

Unidad Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingenierías

Fotodegradación de contaminantes
orgánicos en fase acuosa empleando
fotocatalizadores de TiO_2 modificados
con metales de transición.

Tesis que presenta:
Q. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ
Para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Director de Tesis
DR. J. RICARDO GÓMEZ ROMERO

MÉXICO, D.F. ABRIL, 2011.



AGRADECIMIENTOS

RESUMEN-----	1
Abstract -----	2
OBJETIVOS-----	3
1-INTRODUCCIÓN-----	4
Referencias -----	19
2-ANTECEDENTES -----	20
2.1 Procesos avanzados de oxidación-----	21
2.2 Fotocatálisis: Generalidades-----	25
2.3 Semiconductores -----	29
2.3.1 Electrón-hueco -----	32
2.3.2 semiconductores intrínsecos y extrínsecos-----	33
2.3.3 Unión p-n -----	36
2.3.4 La interfase semiconductor/electrolito -----	37
2.3.5 Transferencia electrónica fotoinducida en la interfase S/E-----	39
2.4 Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂ -----	42
2.5 TiO ₂ dopado: metales de transición -----	49
2.6 Preparación de semiconductores -----	52
2.6.1 Proceso Sol-Gel -----	52
Referencias -----	57
3- MATERIALES Y METODOS -----	60
3.1 Síntesis de fotocatalizadores -----	61
3.2 Técnicas de caracterización -----	62
3.2.1 Propiedades texturales -----	62
3.2.2 Análisis Térmico -----	66
3.2.3 Difracción de rayos X -----	67

3.2.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier -----	68
3.2.5 Espectroscopia Raman -----	69
3.2.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos x -----	71
3.2.7 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa -----	72
3.3 Fotocatálisis -----	74
3.3.1 Sistema de reacción -----	74
3.3.2 Determinación de la concentración -----	75
3.3.3 Determinación del carbón orgánico total -----	77
Referencias -----	78
4- RESULTADOS Y DISCUSIÓN -----	79
4.1 Propiedades texturales -----	80
4.1.1 Dimensión fractal -----	86
4.2 Análisis Térmico -----	87
4.3 Difracción de rayos X -----	93
4.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier -----	99
4.5 Espectroscopia Raman -----	100
4.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos x -----	103
4.7 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa -----	107
4.8 Actividad fotocatalítica -----	115
Referencias -----	122
5-CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS -----	125
5.1 Conclusiones -----	126
5.2 Perspectivas -----	128
6-ANEXO -----	129
6.1 Publicaciones -----	130

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se prepararon materiales de dióxido de titanio modificados con diferentes metales de transición (Cr, Cu y Mo), empleando el método de síntesis sol-gel.

La cantidad de dopante se varió en 0.1, 0.5, 1.0 y 5.0% en peso, con lo finalidad de analizar el efecto de los iones metalicos en la actividad fotocatalítica.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, Ultravioleta-visible, Raman y Fotelectrónica de rayos X, así como técnicas texturales-estructurales como Difracción de rayos X, Sorción de nitrógeno, Análisis termogravimétrico y Diferencial de barrido.

La evaluación de la actividad de los sistemas fotocatalíticos se llevo a cabo por medio de la fotocatalisis heterogénea, empleando lámparas ultravioleta de baja intensidad. Las moléculas de prueba fueron fenol y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético; compuestos presentes en agua como resultado de un alto uso de herbicidas.

Los materiales que resultaron ser más activos son los modificados con cromo y molibdeno a un contenido de 0.1%, logrando una remoción del contaminante en fase acuosa del 98%.

Los resultados son tabulados y graficados para un mejor interpretación de los mismos.

ABSTRACT

In the present work, titanium dioxide materials doped with transition metal cations (Cr, Cu and Mo) were synthesized by the sol-gel method.

To analyze the photocatalytic activity the doping content was vary to 0.1, 0.5, 1.0 and 5.0 wt.%.

The synthesized materials were characterized by Fourier transform infrared, Ultraviolet-visible, Raman and X ray photoelectronic spectroscopy, also structural-textural techniques were applied as X ray diffraction, Nitrogen sorption, thermogravimetric analysis and differential thermal analysis.

The photocatalytic activity of the system was evaluated by heterogeneous photocatalysis, using low intensity ultraviolet lamps. Phenol and 2, 4-diclorophenoxyacetic acid were used as probe molecules, this compound actually are present in wastewater coming from pesticides use.

The most active materials were the chromium and molybdenum doping titania at 0.1 percent. These materials remove the 98 percent of the pollutant matter on aqueous phase.

For a better understanding the results are tabulated and plotted.

OBJETIVOS

Objetivo general

Obtener materiales semiconductores nanoestructurados de dióxido de titanio dopados con metales de transición (Cu, Cr y Mo) para ser utilizados en la fotodegradación de contaminantes persistentes en agua para un sistema de reacción a escala de laboratorio.

Objetivos específicos

Para llegar a cubrir el objetivo general es necesario establecer los objetivos específicos que a continuación se describen:

- Sintetizar materiales dopados de TiO_2 a partir de n-butóxido de titanio (IV) utilizando como catalizador de hidrólisis HNO_3 (pH 3); como dopante el correspondiente ion metálico (Cr, Cu, Mo) a través del método Sol-Gel.
- Variar la concentración de dopante en los xerogeles en 0.1, 0.5, 1.0 y 5.0 % en peso y estabilizarlos térmicamente a 500°C .

Estudiar las propiedades de los materiales obtenidos por medio de las técnicas:

- Sorción de N_2
- Análisis Térmico
- Difracción de rayos X
- Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
- Espectroscopia Raman
- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
- Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Probar la actividad fotocatalítica de los materiales degradando la molécula de fenol y ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Las reacciones serán monitoreadas por espectroscopia UV-Vis de líquidos y análisis de carbono orgánico total.

1 - INTRODUCCIÓN

1 - INTRODUCCIÓN

1 - Introducción

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1,386 millones de km^3 , de los cuales el 97.5% es agua salada y sólo el 2.5%, o 35 millones de km^3 , es agua dulce, de esta cantidad alrededor del 70% no está disponible para consumo humano porque se encuentra en los glaciares, en la nieve y en el hielo. Del agua que técnicamente está disponible para consumo humano, sólo una pequeña porción se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la infiltración. La mayor parte de esta agua teóricamente utilizable se encuentra lejos de las zonas pobladas, lo cual dificulta o vuelve imposible su utilización efectiva [1].

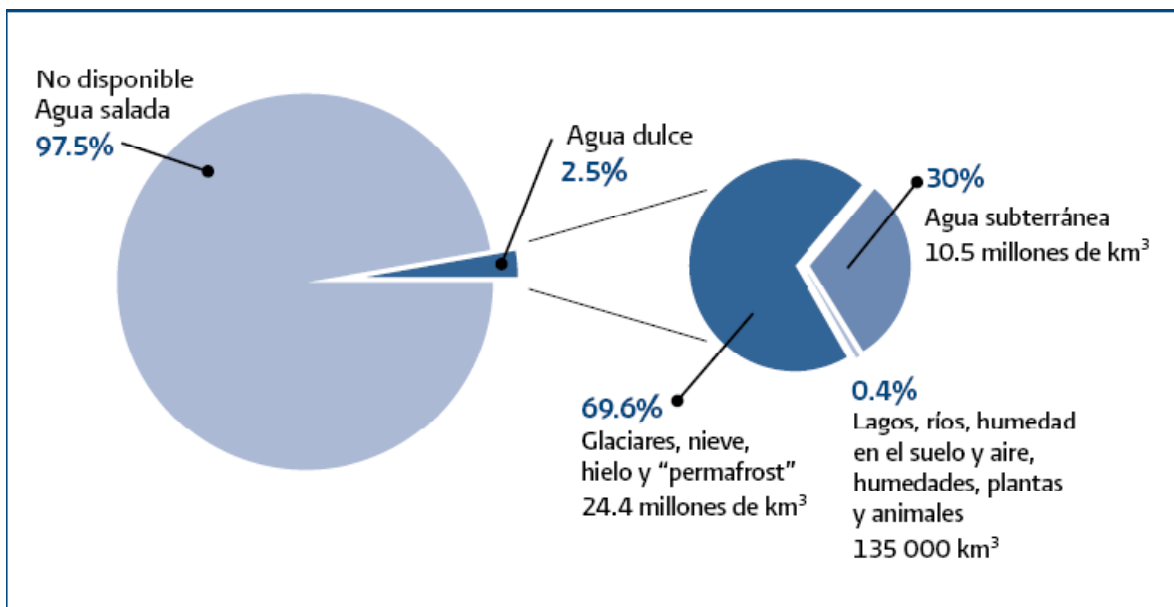


Figura 1.1. Distribución global del agua en el mundo

En 1950, la población mundial ascendía a 2 535 millones de personas, mientras que para 2005, había aumentado a 6 515 millones. Se estima que para 2010, la población mundial será de 6 907 millones, y que este crecimiento futuro se concentrará principalmente en los países menos desarrollados, donde la población está creciendo a un ritmo cinco veces superior en comparación al de los países desarrollados. Una característica de la demografía mundial es la tendencia a la concentración en centros urbanos, y en las regiones menos

desarrolladas del mundo ésta es aún más marcada. En consecuencia, se observa que la población mundial se concentra cada vez más en las grandes ciudades. Por ejemplo, las ciudades con población mayor a cinco millones de habitantes, ésta sigue creciendo, lo que a su vez representa mayores fracciones tanto en la población urbana mundial como en la población total mundial.

Una forma de medir el impacto de las actividades humanas en los recursos hídricos es la denominada huella hídrica (“water footprint”), la cual resulta de sumar el agua que utiliza cada persona para sus diversas actividades y la que es necesaria para producir los bienes y servicios que consume. Los cuatro factores principales que determinan la huella hídrica de un país son: el nivel de consumo, el tipo de consumo (por ejemplo la cantidad de carne que consume cada persona), el clima y la eficiencia con la que se utiliza el agua. De acuerdo con este concepto, cada ser humano utiliza en promedio 1,240 m³ de agua por año; sin embargo las diferencias son muy grandes entre los países. Por ejemplo, en México la huella hídrica es de 1,441 m³ de agua por persona al año, mientras que en los Estados Unidos de América (el país con la huella hídrica más grande), se requiere 2,483 m³, y en China (uno de los países con una huella más pequeña) 702 m³. En estos cálculos se incluye tanto el agua extraída de los acuíferos, lagos, ríos y arroyos (denominada agua azul), como el agua de lluvia que alimenta los cultivos de temporal (denominada agua verde). Un concepto íntimamente ligado al de la huella hídrica es el que se refiere al contenido de agua virtual. El contenido de agua virtual de un producto es la cantidad de agua que fue empleada en su proceso productivo. El cultivo de un kilogramo de maíz requiere en promedio en el mundo 900 litros de agua, mientras que el de un kilogramo de arroz blanco requiere de 3,400 litros. Por otro lado, la producción de un kilogramo de carne de res requiere en promedio de 15,500 litros, que incluyen el agua que bebe la res a lo largo de su vida y el agua requerida para cultivar los granos que le sirven de alimento [1].

Un aspecto muy importante a considerar en los escenarios futuros de México es el incremento de la población y la concentración de ésta en zonas urbanas. De acuerdo con las estimaciones de CONAPO, entre 2010 y 2030 la población del país se incrementará en 12.3 millones de personas, aunque las tasas de crecimiento tenderán a reducirse. Además, para el 2030 aproximadamente el 81% de la población total se asentará en localidades urbanas.

El incremento de la población ocasionará la disminución del agua renovable *per cápita* a nivel nacional. El decremento previsible se estima de 4,222 m³/hab/año en el año 2010 a 3,793 en el 2030.

Al año 2030 en algunas de las regiones Hidrológico-Administrativas del país, el agua renovable *per cápita* alcanzará niveles cercanos o incluso inferiores a los 1,000 m³/hab/año, lo que se califica como una condición de escasez grave. Con el fin de hacer frente a la disminución de la disponibilidad del agua en los próximos años, será necesario realizar acciones para reducir su demanda, a través del incremento en la eficiencia del uso del agua para el riego de cultivos y en los sistemas de distribución de agua en las ciudades. Además, deberán **incrementarse significativamente los volúmenes de agua residual tratada** y su reúso, con el fin de aumentar la disponibilidad de agua con calidad adecuada para los usos a los que se destina.

Una visión que busca conformar una coalición institucional para superar los rezagos del sector es la Agenda del Agua 2030, desarrollada por la CONAGUA (2008). En la siguiente figura se muestra la imagen objetivo de la agenda [2].



Figura 1.2. Agenda del Agua 2030

Por mucho tiempo en México, la manera de eliminar los residuos peligrosos era la de verterlos en la naturaleza, esto había sido suficiente hasta que la capacidad auto biodepuradora del medio ambiente se vio sobre pasada, tanto por la cantidad de residuos como su naturaleza cada vez más compleja. Estos altos niveles que no eran controlados, regulados ni monitoreados, han provocado una contaminación en el medio ambiente de tal magnitud que muchos de los recursos naturales quedaron inservibles irreversiblemente.

No fue hasta la década de 1960 que se construyó la primera obra de gran magnitud para el control de los residuos sólidos municipales, cuando en la ciudad de Aguascalientes se diseñó y opera el primer relleno sanitario del país, bajo la dirección de profesionales y técnicos de la Comisión Constructora e Ingeniería Sanitaria, de la Secretaría de Salubridad y Asistencia. Los primeros intentos por parte de la Federación en el control de los residuos sólidos municipales, se inician apenas en el año de 1964, cuando la Dirección de Ingeniería Sanitaria pasó a formar parte de la Comisión Constructora e Ingeniería Sanitaria, de la Secretaría de Salubridad y Asistencia, con la finalidad de atender, a escala nacional los programas de recolección y disposición de residuos municipales, entre otras responsabilidades.

La importancia de los recursos hídricos toma mayor relevancia considerando dos cosas, la primera es que toda actividad humana necesita del agua y la segunda es toda actividad humana también genera residuos de algún tipo, aumentando ésta generación de residuos con el nivel de vida de la población mundial, además que ésta generación aumenta exponencialmente respecto al nivel de industrialización de un país. Obviamente, la manera más útil de hacer frente a las complicaciones producidas por los desechos/residuos es precisamente la de no generarlos. En México, a lo largo de las dos últimas décadas ha logrado instaurarse herramientas esenciales para prevenir, mitigar y restaurar los daños al medio ambiente y a los recursos renovables del país y ha evolucionado con el propósito de garantizar un enfoque preventivo que ofrezca certeza pública acerca de la viabilidad ambiental de diversos proyectos de desarrollo. La evaluación del impacto ambiental tiene sus bases jurídicas en las disposiciones que al respecto establece la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), destinado a regular la ejecución de obras o actividades para evitar o reducir sus efectos negativos en el ambiente y en la salud humana.

La LGEEPA define en su artículo 3° al *impacto ambiental* como la “modificación del ambiente ocasionada por la acción del hombre o la naturaleza”. Además, señala que el *desequilibrio ecológico* es “la alteración de las relaciones de interdependencia entre los elementos naturales que conforman el ambiente, que afecta negativamente la existencia, transformación y desarrollo del hombre y demás seres vivos”. Indica, así mismo, que la *manifestación de impacto ambiental* es “el documento mediante el cual se da a conocer, con base en estudios, el impacto ambiental, significativo y potencial que generaría una obra o actividad, así como la forma de evitarlo o atenuarlo en caso de que sea negativo”.

Con respecto a la *evaluación del impacto ambiental*, la misma ley apunta en su artículo 28 que “es el procedimiento a través del cual la Secretaría (de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca) establece las condiciones a que se sujetará la realización de obras y actividades que puedan causar desequilibrio ecológico o rebasar los límites y condiciones establecidos en las disposiciones aplicables para proteger el ambiente y preservar y restaurar los ecosistemas, a fin de evitar o reducir al mínimo sus efectos negativos sobre el ambiente” [3]. Como se indica en la agenda del agua 2030, el tratamiento de aguas residuales es uno de los puntos más importantes, las Normas Oficiales Mexicanas definen las aguas residuales de la siguiente manera: las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como, la mezcla de ellas. A su vez, las aguas residuales se clasifican en municipales e industriales. Las primeras corresponden a las que son manejadas en los sistemas de alcantarillado municipales urbanos y rurales, en tanto que las segundas, son aquellas descargadas directamente a los cuerpos receptores de propiedad nacional, como es el caso de la industria autoabastecida (la industria autoabastecida son aquellas empresas que toman el agua directamente de los ríos, arroyos, lagos y acuíferos del país). Actualmente existen 604 plantas potabilizadoras municipales en operación, 1833 plantas de tratamiento de aguas residuales municipales en operación y 2082 plantas de tratamiento de aguas residuales industriales en operación. Del total de aguas residuales municipales apenas se trata el 40%, en tanto que de las aguas residuales industriales, el porcentaje de tratamiento es aún menor, el 18% [1].

Tabla 1.1. Descargas de aguas residuales municipales y no municipales, 2008

<i>Centros urbanos (descargas municipales)</i>		
	km ³ /año	m ³ /s
Aguas residuales	7.44	235.8
Se recolectan en alcantarillado	6.56	208
Se tratan	2.64	83.64
<i>Usos no municipales, incluyendo a la industria</i>		
Aguas residuales	6.01	190.4
Se tratan	1.07	33.7

Sin lugar a duda la capacidad instalada para el tratamiento de las aguas residuales se ha ido incrementando cada año por el gobierno federal, sin embargo, ante los resultados actuales, no es difícil suponer los altos impactos negativos que soportan los cuerpos receptores y por consiguiente la fauna y flora en varios ecosistemas se ha disminuido o en otros se ha perdido.

La Norma Oficial Mexicana, NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de algunos de los contaminantes que descargan los municipios y las industrias toman en cuenta ocho parámetros básicos, nueve metales, cianuros y coliformes fecales. Un análisis realizado por Instituto Mexicano de Tecnología de Agua, prueba que muchos de los residuos generados por la industria cumplen con lo requerido por dicha norma, sin embargo no se consideran los contaminantes específicos que generan, esto provoca un aumento en las sustancias tóxicas, una mayor dificultad en el tratamiento de dichos residuos y un enorme impacto ambiental, observándose así, la necesidad de incluir análisis de toxicidad que puedan identificar las descargas que introducen sustancias tóxicas, y que no son detectadas por los análisis convencionales [4].

Un caso particular en las descargas de aguas residuales y como contaminante presente tanto en aguas subterráneas, suelos y en general, el medio ambiente, es el de los **plaguicidas, nuestro caso de estudio**. El código internacional de conducta sobre la distribución y uso de plaguicidas de la Food and Agriculture Organization (FAO) de las Naciones Unidas, establece que un plaguicida es “cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies de plantas o animales indeseables que causan

perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte [5].” La descarga de aguas residuales no es la única forma en la que los plaguicidas entran en contacto con el hombre o el medio ambiente, debido a su amplia aplicación están presentes el campo, en casas, jardines, industrias, comercios, etc. Un estudio realizado en los Estados Unidos de América indica que aproximadamente del 68 al 75 por ciento de los plaguicidas son usados en la agricultura en cultivos y pastizales, del restante 25 al 32 por ciento, el 7-8 por ciento es usado de manera privada en casas y jardines, el restante 18 a 24 por ciento es usado por la industria, comercios y para propósitos gubernamentales [6].

A los plaguicidas en la mayoría de los casos se les conoce por el tipo de organismos contra los que se usan, denominándolos insecticidas cuando se dirigen contra insectos, herbicidas cuando se trata de malezas, fungicidas en el caso de hongos y rodenticidas cuando se usan contra roedores como las ratas; además de esta clasificación pueden identificarse por su origen (naturales o sintéticos), por su modo de acción contra las plagas (de contacto, sistémicos, de ingestión o estomacales, residuales), por su concentración industrial (plaguicida de grado técnico, plaguicida formulado), por su formulación (polvos, granulados, concentrados, aerosoles, fumigantes, cebos envenenados) o por su composición química (en el caso de herbicidas, bipiridilos, triazinas, fenoxiacéticos, dinitrifenoles, etc.) [7]. A nivel mundial los herbicidas representan el 49% de las ventas, seguido por los insecticidas con un 27%, los fungicidas con un 20% y por otros usos dados a los plaguicidas en un 4%. Cuando un plaguicida es aplicado a un cultivo, solamente alcanza el organismo “blanco” aproximadamente el 1%, mientras que el 25 % es retenido en el follaje, el 30 % llega al suelo y el 44 % restante es exportado a la atmósfera y a los sistemas acuáticos por escorrentía y lixiviación. Posteriormente el compuesto puede ser transportado

desde el suelo hacia el aire, agua o vegetación, pudiendo entrar en contacto - por inhalación o ingestión - con una amplia gama de organismos, incluyendo los seres humanos. Esto genera importantes efectos tanto ambientales como para la salud humana [8].

La contaminación del agua por plaguicidas se produce al ser arrastrados por el agua de los campos de cultivo o por las lluvias hasta los cursos de agua, lagunas y mares donde se introducen en las cadenas alimenticias, provocando la muerte de varias formas de vida necesarias en el balance de algunos ecosistemas. Estos compuestos químicos han provocado la muerte de peces tanto en agua dulce como salada; también se acumulan en los tejidos de algunos peces los que a su vez ponen en peligro la vida de sus consumidores. Los plaguicidas acumulados en las aguas ponen en peligro la vida de animales y vegetales acuáticos.

En condiciones de laboratorio se ha observado que algunos de ellos son cancerígenos, teratogénicos y mutágenos en ratas, hamsters y monos y otros como los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) que persisten en el ambiente (decenas de años), su degradación es lenta, y se bioacumulan es decir, aumentan su concentración en cientos o hasta millones de veces a medida que van subiendo en las cadenas alimenticias.

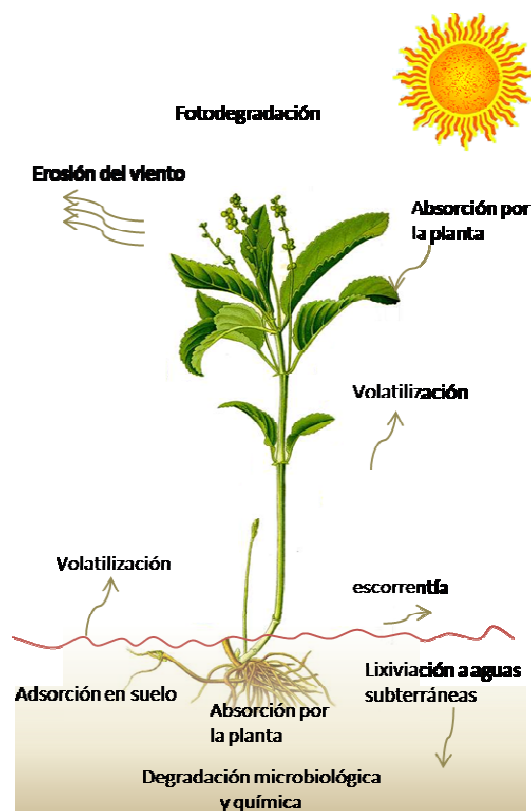


Figura 1.3. Procesos de acción en una planta fumigada.

La figura 1.3 muestra varias de las posibilidades que pueden sucederle a un plaguicida después de ser fumigado con plaguicidas, estos procesos afectan la persistencia del compuesto aplicado. Entre los procesos se encuentra la fotodegradación, algunas de las moléculas son descompuestas en otras más sencillas, pero en muchos casos éste proceso lleva a la formación de moléculas más tóxicas; la degradación química y biológica se lleva a cabo por la carga química o biológica en el suelo y con ella, a la degradación de la molécula inicial, la adsorción tanto en la planta como en el suelo, dependen del tipo de plaguicida aplicado; ésta persistencia puede llegar, inclusive, a los productos en consumo humano. La volatilización se lleva a cabo inmediatamente después de que el producto es aplicado y se ve favorecido por la acción del clima, la erosión del viento es cuando una vez adsorbido el producto tanto en la superficie de la planta o en el suelo del cultivo puede llegar a ser removido y esparcido a un área mucho más grande, la escorrentía es debida al agua de lluvia o riego que discurre por la superficie de un terreno a su vez esto favorece el proceso de lixiviación a aguas subterráneas, siendo la eliminación de sustancias lixivias uno de los problemas más importantes en la potabilización del agua. Un panorama más general es el que se muestra a continuación en la figura 1.4

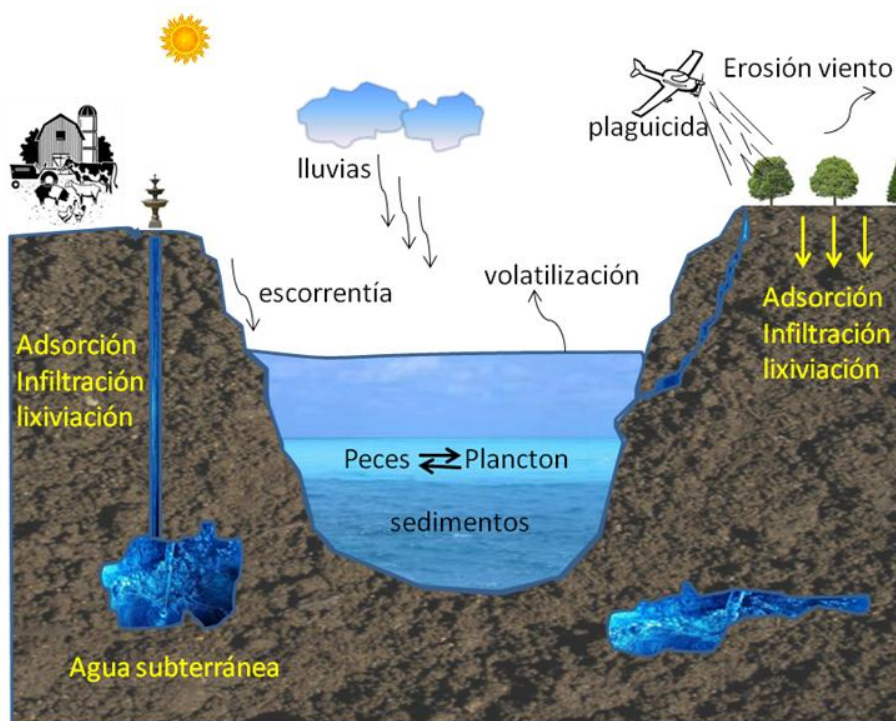


Figura 1.4. Ejemplo de biomagnificación de los plaguicidas

¿Quiénes están expuestos a los plaguicidas? Observando las figuras anteriores la respuesta es obvia: todos. Los trabajadores y productores que aplican plaguicidas en sus cultivos son los más expuestos, pero no son los únicos; también sus familias, los vecinos de empresas que producen o formulan estas sustancias químicas; los que viven cerca de los campos agrícolas y que reciben la deriva de las aspersiones aéreas; y la mayoría de los consumidores que ingieren alimentos donde se usaron estos venenos químicos para el control de plagas. Generalmente los residuos de plaguicidas en alimentos no se pueden detectar con los sentidos, ya que las concentraciones en las que se encuentran son muy bajas (del orden de partes por millón).

En un estudio realizado en el Mar del Norte, el Mar Báltico, los Grandes Lagos de América del Norte y la región circumpolar ártica, durante las décadas de 1980 y 1990, los científicos observaron patrones de alteraciones graves de esos ecosistemas acuáticos regionales, pudieron encontrar entre los causantes a algunos contaminantes químicos persistentes (COP), incluyendo el DDT, los PCB (por sus siglas en inglés, dichloro-diphenyl-trichloroethane y polychlorinated biphenyl, respectivamente) y las dioxinas, además de otros contaminantes químicos orgánicos sintéticos con propiedades similares, y también mercurio. Los científicos observaron que muchos peces y otras especies de la fauna silvestre de estos ecosistemas sufrían una grave declinación de sus poblaciones debido a que estaban perdiendo la capacidad de reproducirse. Las poblaciones remanentes exhibían con frecuencia tumores, defectos congénitos, desórdenes conductuales (como incapacidad para cuidar de manera apropiada a sus crías) y diversas enfermedades. Al estudiar la salud de las personas cuyas dietas incluían pescado y fauna silvestre proveniente de ecosistemas contaminados con COP, se reveló que la salud humana también estaba sufriendo daños. En muchos casos, las principales fuentes contaminantes de estos COP se hallaban cerca. Sin embargo los investigadores se sorprendieron al descubrir que algunos de los COP que ingresaban a estos ecosistemas provenían de fuentes muy distantes y habían entrado a los ecosistemas impactados, luego de viajar con las corrientes de aire a lo largo de miles, o incluso de decenas de miles de kilómetros. Los COP son capaces de viajar a grandes distancias en las corrientes de aire, porque son lo suficientemente volátiles como para evaporarse en el aire y/o se adhieren fácilmente a las partículas de polvo transportadas por el aire. Sin embargo, los COP no son lo suficientemente volátiles como para permanecer en

forma indefinida en la atmósfera (como lo hacen, por ejemplo los CFC y otras sustancias que agotan la capa de ozono). Los COP viajan en las corrientes de aire, tanto a distancias cortas como a largas distancias, pero luego, cuando la temperatura se enfría o cuando llueve, los COP que se hallan en el aire caen a tierra. Como resultado de ello, se da una tendencia general a la migración de los COP desde las regiones más cálidas a las regiones más frías. Una consecuencia de esto es que existe una grave contaminación con COP en el Ártico, pese a que rara vez se han producido o utilizado COP en esa región [10].

La Organización Mundial de la Salud (WHO, por su nombre en inglés) indica que de los plaguicidas, los herbicidas son los más consumidos, figura 1.5 [9]. Por esta razón, se decidió emplear herbicidas como moléculas de prueba a degradar en éste caso de estudio.

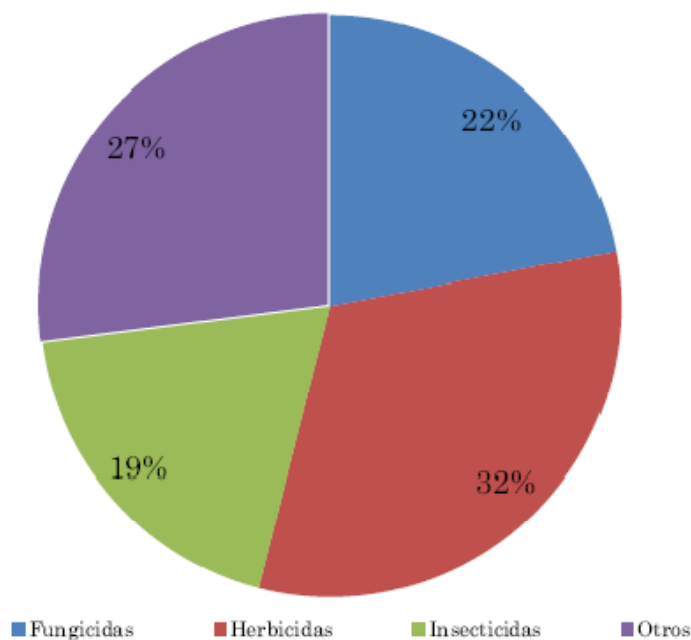


Figura 1.5. Porcentaje del tipo de plaguicidas más empleados.

Es más rentable contar con procesos limpios que tratar o confinar los contaminantes derivados de procesos sucios una vez vertidos los contaminantes, por ejemplo, a los cuerpos receptores; las plantas de tratamiento se encargan de su manejo. Actualmente en México se aplican 4 grupos generales de tratamiento, los cuales son:

Pretratamiento. Es un proceso en el que usando rejillas y cribas se separan restos voluminosos como palos, telas, plásticos, etc.

Tratamiento primario. Hace sedimentar los materiales suspendidos usando tratamientos físicos o físico-químicos. En algunos casos dejando, simplemente, las aguas residuales un tiempo en grandes tanques o, en el caso de los tratamientos primarios mejorados, añadiendo al agua contenida en estos tanques, sustancias químicas quelantes que hacen más rápida y eficaz la sedimentación. También se incluyen en estos tratamientos la neutralización del pH y la eliminación de contaminantes volátiles como el amoníaco (desorción). Las operaciones que incluye son el desaceitado y desengrase, la sedimentación primaria, la filtración, floculación, precipitación, neutralización y la desorción (stripping).

Tratamiento secundario. Elimina las partículas coloidales y similares. Puede incluir procesos biológicos y químicos. El más habitual es un proceso biológico, en el que se facilita que bacterias aerobias digieran la materia orgánica existente en el agua. Éste proceso se suele hacer llevando el efluente que sale del tratamiento primario a tanques en los que se mezcla con agua cargada de lodos activos (microorganismos). Estos tanques tienen sistemas de burbujeo o agitación que garantizan condiciones aerobias para el crecimiento de los microorganismos. Posteriormente, se conduce este líquido a tanques cilíndricos, con sección en forma de tronco de cono, en los que se realiza la decantación de los lodos. Separados los lodos, el agua que sale contiene muchas menos impurezas.

Tratamientos terciarios o avanzados. Consisten en procesos físicos y químicos especiales con los que se consigue limpiar las aguas de contaminantes específicos que no han podido ser eliminados con los tratamientos anteriores: fósforo, nitrógeno, minerales, metales pesados, virus, compuestos orgánicos, *pesticidas*, etc. Es un tipo de tratamiento que se usa en casos más especiales: para purificar desechos de algunas industrias, especialmente en los países más desarrollados, o en las zonas con escasez de agua que necesitan purificarla para volverla a usar como potable, en las zonas declaradas sensibles (con peligro de eutrofización) en las que los vertidos deben ser bajos en nitrógeno y fósforo, etc. Los procesos que suele incluir son adsorción, intercambio iónico, ultrafiltración, procesos con membranas, electrodiálisis, desinfección, procesos de oxidación convencional y recientemente por *procesos avanzados de oxidación*.

Para determinar el posible tratamiento a un efluente lo primero que se debe de hacer es caracterizarlo para conocer el tipo de contaminante que pueda contener, componentes mayoritarios, caudal, etc. Los principales tratamientos registrados en el 2008 (tratamientos físicos, químicos y biológicos) para el tratamiento de aguas residuales municipales, se muestran a continuación en la siguiente figura (1.6):

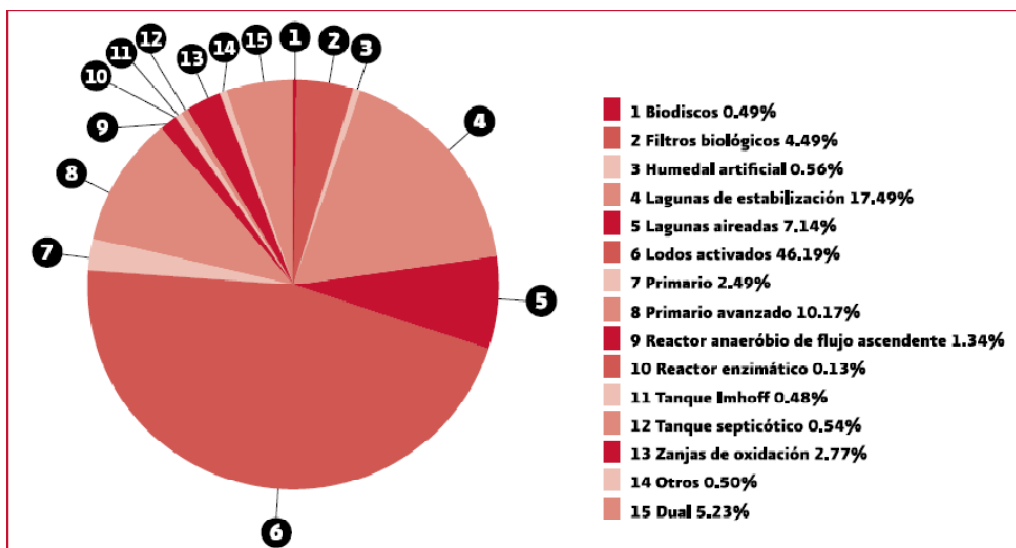


Figura 1.6. Principales procesos de tratamiento de aguas residuales municipales, por caudal tratado, 2008.

El número de plantas y el volumen tratado registrado en el mismo año por tipo de tratamiento es el siguiente:

Tabla 1.2. Tipos de tratamientos de aguas residuales industriales, 2008.

Tipo de tratamiento	propósito	Número de plantas	Gasto de operación (m ³ /s)	Porcentaje
Primario	Ajustar el pH y remover materiales orgánicos y/o inorgánicos en suspensión con tamaño igual o mayor a 0.1mm.	648	12.25	36.26
Secundario	Remover materiales orgánicos coloidales y disueltos.	1185	17.62	52.16
Terciario	Remover materiales disueltos que incluyen gases, sustancias orgánicas naturales y sintéticas, iones bacterias y virus	66	0.83	2.46
No especificado		183	3.08	9.12
total		2082	33.78	100.00

Comúnmente los tratamientos primarios y secundarios son utilizados, lográndose reducir considerablemente la contaminación de las fuentes, aunque en la mayoría de los casos estos tratamientos siguen siendo insuficientes debido al tipo de contaminantes contenidos y a las altas concentraciones en las que se encuentran; la tendencia es la de utilizar tratamientos terciarios para lograr cada vez una mejor calidad en el agua.

Por todo lo antes mencionado, hemos decidido abordar como caso de estudio los herbicidas (ácido 2,4-diclorofenoxiacético y fenol), como se había visto en la figura 1.6, es el grupo de plaguicidas más aplicados, éstos no pueden ser tratados de manera directa por los métodos presentados, por ejemplo, los métodos biológicos son muy susceptibles a los plaguicidas ya que resultan tóxicos para los microorganismos y en muchas ocasiones resulta imposible su degradación, la adsorción en carbón activado solo transfiere el contaminante de un medio a otro; la incineración genera intermediarios mucho más tóxicos que el compuesto inicial; los métodos de oxidación convencionales no proporcionan la cantidad de especies reactivas suficientes para lograr la destrucción completa; la fotólisis directa no posee la eficiencia necesaria para la mayoría de los plaguicidas.

Esta introducción, intenta resaltar la importancia de la creación de proyectos de investigación en ciencia básica para la descomposición de contaminantes tanto en medio acuoso como gaseoso. En el trabajo de investigación aquí presentado, se utilizará la Fotocatálisis Heterogénea (FH en medio acuoso), la cual es un proceso avanzado de oxidación (PAO) como alternativa para solucionar el problema de tratamiento de compuestos orgánicos persistentes, no biodegradables y altamente tóxicos, usando semiconductores modificados con metales de transición.

Referencias

- [1] Comisión Nacional del Agua; Estadísticas del Agua en México, cap. 7 y 8. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. SEMARNAT, Gobierno Federal, 2010.
- [2] Comisión Nacional del Agua; Agenda Nacional del Agua 2030, SEMARNAT, Gobierno Federal. 2009.
- [3] Instituto Nacional de Ecología; La evaluación del impacto ambiental, cap. 1, Dirección General de Ordenamiento Ecológico e Impacto Ambiental. 2000.
- [4] P. Saldaña, A. Lerdo de Tejada, M. A. Gómez, R. López, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente; Memorias. México, D.F, FEMISCA, 2002.
- [5] Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas, *Adoptado por el 123° periodo de sesiones del Consejo de la FAO, noviembre 2002* Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Roma, 2003.
- [6] Emission Inventory Improvement Program, Technical Report Series, Vol. 3, chap. 9. 2001.
- [7] F. Bejarano González, La Espiral del Veneno, Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México (RAPAM), México, 2002.
- [8] RAPAL Uruguay, Contaminación y eutrofización del agua, RAPAL Uruguay, abril 2010.
- [9] World Health Organization (WHO). Public health impact of pesticides used in agriculture, Geneva, 2002.
- [10] J. Weinberg, Guía para las ONG sobre los contaminantes orgánicos persistentes, Red Intenacional de Eliminación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes (IPEN), 2009.

2 - ANTECEDENTES

2-Antecedentes

2.1 Procesos avanzados de oxidación

Como se mencionaba en el capítulo anterior, ante la amplia gama de contaminantes y su aumento constante, existe la necesidad de desarrollar tecnologías o procesos alternos para poder alcanzar el grado de purificación del agua para consumo humano u otros usos, como el riego. Entre los procesos terciarios de tratamiento, a los que se basan en la generación de especies altamente oxidantes, se les llama “procesos avanzados de oxidación (PAO)”.

Los procesos avanzados de oxidación se definen como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación y uso de especies altamente oxidantes, primordialmente radicales hidroxilo (HO^\bullet), en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio [1]”. El principal objetivo de los PAO, es de mineralizar los contaminantes en agua, esto es oxidar los constituyentes de un contaminante complejo a un compuesto más simple y menos nocivo.

En la descontaminación de aguas las reacciones redox toman lugar cuando un oxidante es adicionado al agua y los electrones son transferidos del reductor al oxidante. El constituyente que gana electrones (oxidante) es reducido y a este se le llama agente oxidante. Al constituyente que pierde electrones (reductor) es oxidado, y se le llama agente reductor. La fuerza de intercambio de electrones entre el oxidante y el reductor es la diferencia de sus potenciales eléctricos. La ganancia o la pérdida de electrones en las reacciones redox puede ser evaluada con los potenciales de electrodo estándar de las semi-reacciones de oxidación y reducción. Cada semi-reacción de oxidación y reducción puede ser caracterizada por un potencial eléctrico o una fuerza electromotriz. A este potencial se le llama potencial de electrodo estándar, E° , potencial redox o potencial de oxidación de reacción y es medido en volts. Un oxidante con un valor E° alto es un agente oxidante fuerte. En la tabla 2.1 se enlistan los valores de E° de varios agentes oxidantes [2].

Tabla 2.1. Potenciales redox referidos al electrodo normal de hidrógeno.

Nombre	Reacción Redox	E^0 (ENH) V, 25°C
Flúor	$F_2 + 2e^- \leftrightarrow 2F^-$	3.06
Radical hidroxilo	$HO^\bullet + H^+ + e^- \leftrightarrow H_2O$	2.80
ozono	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$	2.07
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.76
Permanganato	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68
Acido hipobromoso	$HBrO + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Br^- + H_2O$	1.59
Acido hipocloroso	$HOCl + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + H_2O$	1.49
cloro	$Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	1.36
oxígeno	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.27

Como se observa en la tabla, el radical hidroxilo HO^\bullet es la especie oxidante más potente después del flúor (F_2 es un halógeno y puede producir compuestos halogenados durante el proceso de oxidación, esto limita su uso). El radical hidroxilo es capaz de oxidar un amplio intervalo de compuestos orgánicos 10^9 veces más rápido que agente oxidante más usado y conocido, el ozono. Los procesos de oxidación son una familia de procesos que utilizan los radicales HO^\bullet y la forma en la que los generan es lo que las diferencia; en algunos casos estos procesos se combinan entre sí para lograr diferentes efectos, en la tabla 2.2 se presentan un resumen de varios de los procesos (solo los que involucran el radical HO^\bullet), sus ventajas y desventajas [3].

Tabla 2.2. Procesos avanzados de oxidación.

Sin aporte de energía	Ventajas	Desventajas
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	Este proceso por su naturaleza oxidativa puede no requerir luz UV o peróxido de hidrógeno	Los gases generados tienen que ser removidos. No son prácticos los pH de trabajo. Ineficiente para remover compuestos sintéticos.
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	Agua con poca transmisión de luz UV pueden ser tratadas. No se requieren reactores especiales.	Orgánicos volátiles pueden ser removidos. La producción de ozono puede ser cara y el proceso ineficiente. El O ₃ gaseoso debe ser removido. Mantener la relación apropiada de O ₃ /H ₂ O ₂ puede ser difícil. El pH puede ser perjudicial.
Reacciones Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	Algunas aguas subterráneas pueden contener suficiente Fe para llevar al cabo la reacción de Fenton. Existe de manera comercial.	La reacción requiere bajos pH.
Con aporte de energía		
Radiación Ultravioleta (UV)		
Ozonización y radiación ultravioleta (O ₃ /UV)	No necesita dosis precisas de O ₃ /H ₂ O ₂ . Degradación rápida de los oxidantes remanentes. El ozono absorbe más luz UV que el peróxido de hidrógeno	Mayor uso de O ₃ y luz UV para producir H ₂ O ₂ , el cual promueve la generación de HO•, el uso de O ₃ para producir H ₂ O ₂ es muy ineficiente comparado con agregar directamente H ₂ O ₂ . Se necesitan reactores especiales por el uso de luz UV. El ozono liberado debe ser removido. El proceso puede volatilizar compuestos.
Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H ₂ O ₂ /UV)	El H ₂ O ₂ es estable y puede ser almacenado por largos periodos antes de su uso.	El H ₂ O ₂ tiene baja absorción UV, desperdicio de mucha energía UV si el agua del medio absorbe mucha luz. Se necesitan reactores especiales por el uso de luz

		UV. El residual H ₂ O ₂ debe ser recolectado.
Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	Existen dispositivos comerciales. El H ₂ O ₂ promueve la transferencia de masa del O ₃ .	Se necesitan reactores especiales por el uso de luz UV. El ozono liberado debe ser removido. El proceso puede volatilizar compuestos.
Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	Aumento en la velocidad de degradación debido a la radiación UV. Permite regeneración de especies de Fe.	Se necesitan reactores especiales por el uso de luz UV. Control estrecho de pH.
Energía procedente de ultrasonidos (US)		
Ultra sonido	El proceso puede ser usado cuando hay baja penetración de la luz en el sistema	No existe comercialmente ya que requiere mucha energía.
Ozonización y ultrasonidos (O ₃ /US)	El proceso de destrucción de contaminantes se lleva a cabo más rápidamente que con puro ultrasonido.	No hay aplicaciones comerciales.
Electroquímica		
Oxidación electroquímica	Evita la introducción de reactivos a la disolución. Formación de peróxido de hidrógeno en cátodo.	Costos de energía eléctrica para romper los enlaces en las moléculas. Duración de los electrodos.
Ozonización catalítica (O ₃ /Cat.)	Facilidad de separación del producto. Mejora economía del ozono.	Posibilidad de inhibición por competencia de con especies generadas. Baja solubilidad del ozono.
Fotocatálisis heterogénea (TiO ₂ /UV)	Permite la completa mineralización de ácidos orgánicos y otros compuestos resistentes a otros tratamientos como O ₃ /H ₂ O ₂ /HO•. Posibilidad de utilización de luz solar.	Se necesitan reactores especiales por el uso de luz UV. Dependiendo del tipo de luz UV es el requisito de energía eléctrica.

Estos procesos avanzados usualmente son utilizados como pretratamiento antes de uno biológico o como proceso final para alcanzar una mejor calidad en el agua. De la amplia variedad de procesos que se basan en la utilización y generación de HO• la *Fotocatálisis Heterogénea* (FH) es una de las presenta mayores ventajas: la mineralización completa de los contaminantes, aunada a que este proceso (FH) utiliza materiales semiconductores que pueden ser de bajo costo, inocuos, con alta fotoactividad, nula selectividad, entre otras ventajas que se describirán más adelante.

2.2 Fotocatálisis: Generalidades

El estudio formal de las reacciones fotocatalíticas se inicio a partir de año 1970 como describe S. J. Teichner en su artículo “The origins of the photocatalysis”, donde se empezaron a definir términos como fotocatalisis, fotosíntesis (catalítica) y fotodegradación, los primeros estudio se basaban en la foto oxidación parcial de alcanos e hidrocarburos olefinicos en aldehídos y cetonas [4]. En la pasada década y media, el número de publicaciones (omitiendo patentes, libros y compendios) en el tratamiento de residuos tóxicos mediante fotocatalisis se vio incrementado de manera importante, fig. 2.1. Se han investigado una amplia gama de materiales y compuestos. Al ser la fotocatalisis una ciencia emergente, hubo la necesidad de normalizar una serie de conceptos para estandarizar el conocimiento que se venía generando.

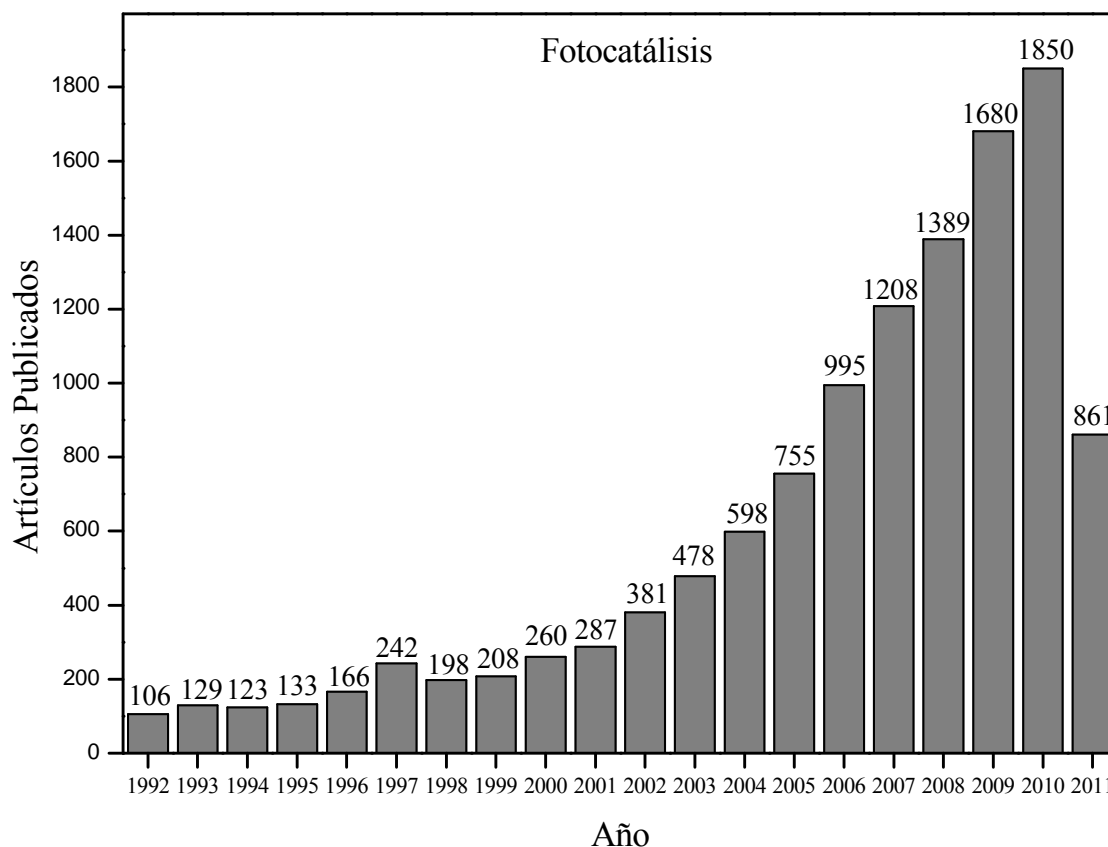


Figura 2.1. Número de publicaciones en el tema fotocatalisis, búsqueda realizada en la base de datos SciVerse-Science direct, palabra clave de búsqueda Photocatalysis.

Actualmente la Unión Internacional de Química Pura y aplicada define a la fotocatalisis de la siguiente manera:

El cambio en la velocidad de una reacción química o en su inicio bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia, llamada fotocatalizador, que absorbe la luz y participa en la transformación química de los participantes de la reacción [5].

A su vez define a un fotocatalizador:

Un catalizador capaz de producir, previa absorción de luz, transformaciones químicas en una reacción. El estado excitado del fotocatalizador interactúa repetidamente con los participantes de la reacción formando intermediarios y regenerarse después de cada ciclo de interacciones.

Estos procesos de absorción directa e indirecta de energía radiante normalmente se llevan a cabo en semiconductores de banda ancha. Las reacciones de destrucción, remoción u oxidación de contaminantes se llevan a cabo en la región interfacial entre el sólido excitado y el seno de la solución, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos, así entonces, el proceso es heterogéneo.

De manera global se puede escribir la reacción que permite la degradación/mineralización de compuestos orgánicos:



Sin embargo esta reacción se puede ver afectada por varios parámetros que resultan determinantes en la eficacia global del proceso, entre los parámetros se encuentran los siguientes:

Masa del catalizador: sea cual sea la configuración del fotorreactor (flujos estáticos o dinámicos), se ha encontrado que la velocidad de inicio de reacción es directamente proporcional a la masa (m) del catalizador. Esto indica un verdadero régimen catalítico heterogéneo. Sin embargo, por encima de un cierto valor de m, la velocidad de reacción se nivela y se independiza de m. El límite correcto corresponde a la cantidad máxima en la que todas las partículas, toda la superficie expuesta están completamente iluminadas.

Longitud de onda: Existe una variación de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda y esta corresponde al espectro de absorción del fotocatalizador, el cual tiene un umbral correspondiente a la energía de banda prohibida del fotocatalizador.

Temperatura: a diferencia de los sistemas catalíticos tradicionales (activados por temperatura) los sistemas fotocatalíticos (activación fotónica) pueden funcionar a temperatura ambiente, se ha encontrado que el intervalo óptimo de funcionamiento se encuentra entre los $20^\circ\text{C} \leq t \leq 80^\circ\text{C}$, esta ausencia de calentamiento es atractiva para las reacciones fotocatalíticas que se llevan a cabo en medios acuosos, y en particular para propósitos medioambientales (purificación fotocatalítica de agua). No hay necesidad de

suministrar energía en calentar agua que posee una alta capacidad calorífica. Esto explica por qué la fotocatalisis es más económica que la incineración.

Flujo radiante: La velocidad de reacción r , es proporcional al flujo radiante, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas. Esto confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Sin embargo, por encima de cierto valor, la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, lo que favorece la recombinación electrón-hueco, disminuyendo la reacción de fotodegradación.

Rendimiento cuántico: El rendimiento cuántico es igual a la relación de la velocidad de reacción en moléculas convertidas por segundo (o en moles por segundo) al flujo fotónico incidente eficiente en fotones por segundo (o en Einsteins por segundo, un Einstein es un mol de fotones). Puede variar en un amplio intervalo según (i) la naturaleza del catalizador; (ii) las condiciones experimentales utilizadas (concentraciones, T , m , etc.); y (iii) en especial la naturaleza de la reacción considerada [6].

Una vez irradiado el semiconductor se inicia el proceso de generación del par electrón-hueco (e-h), la reacción fotocatalítica en la superficie del catalizador puede describirse según las seis etapas siguientes (fig. 2.2):

- 1- Absorción de luz asociada con la transferencia de un electrón a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia en el semiconductor.
- 2- Transferencia de un electrón y un hueco a la superficie.
- 3- Recombinación del par electrón-hueco durante el proceso de reacción.
- 4- Estabilización del electrón y del hueco en la superficie, para tener electrones y huecos atrapados
- 5- Reducción y oxidación de las moléculas en la superficie o cercanas a ella (A^- y D^+ son especies intermediarias).
- 6- Intercambio de un producto en la superficie con un reactante del medio.

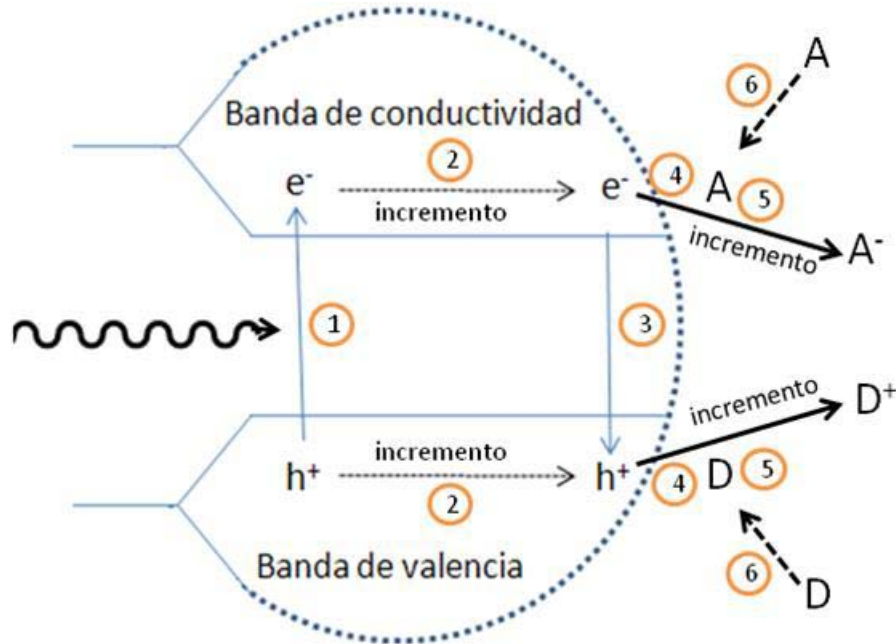


Figura 2.2. Proceso fotocatalítico en partículas semiconductoras

Entre esos pasos de reacción, la absorción de luz en la partícula (paso 1) y las subsecuentes reacciones redox en la superficie (paso 5) son la clave del proceso en fotocatalisis; el paso 2 y/o el 4 a menudo ocurren demasiado rápido para ser incluidos en los pasos de reacción.

Desde el inicio de las aplicaciones fotocatalíticas a la fecha, se han investigado muchos materiales semiconductores para la degradación de compuestos. Dada la relevancia de los óxidos semiconductores en la fotocatalisis, en el siguiente apartado se dará una breve reseña sobre ellos [7].

2.3 Semiconductores

Los semiconductores están clasificados como sólidos cristalinos en el que los átomos están unidos por enlaces covalentes a otros átomos vecinos formando una red periódica tridimensional. Estos materiales conducen pobremente la electricidad, su resistividad eléctrica (ρ) se encuentra entre 10^{-2} y $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

La descripción de un semiconductor según la teoría de bandas es la siguiente: Un semiconductor es una sustancia cristalina cuyos estados energéticos están distribuidos en forma de bandas, de manera tal que existe una banda de valencia (BV) de menor energía y

una banda de conductividad (BC) de mayor energía. La BV y la BC están separadas energéticamente por una región de estados a la que se le denomina energía de banda prohibida (E_g , por sus siglas en inglés). Las especies portadoras de carga que determinan la conductividad eléctrica de un material semiconductor son los electrones de la BC y los huecos de la BV; estos llamados “huecos” son estados electrónicos vacíos dejados por los electrones al migrar a una banda de mayor energía y que pueden asumirse como portadores de carga positiva. Los electrones que son excitados a la banda de conducción dejan un hueco en la banda de valencia, a este proceso global se le conoce como *par electrón-hueco*, *e-h* (o excitón).

Alternativamente, un semiconductor puede ser definido por su energía de banda prohibida. A los materiales que tiene un valor E_g de 0 eV son metales o semimetales, mientras aquellos que tienen una E_g mayor a 3.5 eV son aislantes, estos valores extremos solo son usados como referencia ya que existen varias excepciones. En un semiconductor ideal a una temperatura de 0 K la banda de conducción está vacía, este comportamiento es básicamente el mismo al de un aislante –la banda de valencia está separada de la banda de conductividad por una banda de estados energéticos no permitidos, E_g . La diferencia entre un aislante y un semiconductor radica en el tamaño de la E_g , el cual es mucho menor en los semiconductores. Así, estos relativamente pequeños estados energéticos prohibidos en el semiconductor permiten la excitación de los electrones de una banda menor (BV) a una de mayor energía ya sea por energía térmica u óptica, figura 2.3.

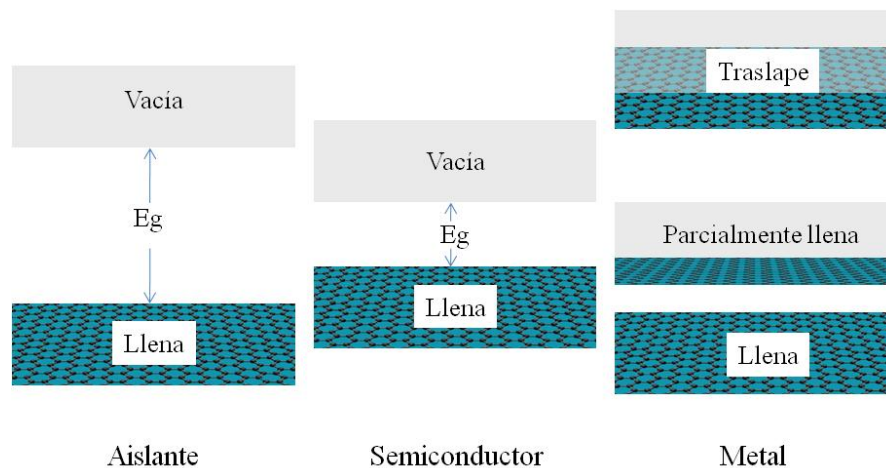


Figura 2.3. Bandas típicas a 0 K.

En metales, las bandas se traslapan o están parcialmente llenas, en consecuencia los electrones y los estados vacíos energéticos están mezclados en las bandas de tal manera que los electrones se pueden mover libremente bajo la influencia de un campo eléctrico [8].

Experimentalmente y teóricamente se ha señalado la existencia de las ya mencionadas bandas y sus propiedades. En un cálculo típico se asume que un electrón viaja a través de una red periódica perfecta. Se asume que la función de onda del electrón está en forma de onda plana en movimiento, por ejemplo en dirección x con una propagación constante \mathbf{k} , llamada vector de onda. La función de onda espacio dependiente es

$$\psi_{\mathbf{k}}(x) = U(\mathbf{k}_x, x)e^{k_x x}$$

Donde la función de onda $U(\mathbf{k}_x, x)$ modula la función de onda de acuerdo a la periodicidad de la red. En este cálculo, los valores de energía permitidos se pueden graficar vs la constante de propagación, \mathbf{k} . Como la periodicidad de la mayoría de las redes es diferente en varias direcciones, el diagrama (E, \mathbf{k}) debe ser graficado en las distintas direcciones del cristal, y la relación completa entre E y \mathbf{k} debido a su complejidad debe ser graficada en tres dimensiones. Para uno de los semiconductores más conocidos, el GaAs, tiene un mínimo en la banda de conducción y un máximo en la banda de valencia para un mismo valor de \mathbf{k} ($\mathbf{k}=0$). Por otro lado, el Si tiene su máximo en la banda de valencia a un valor distinto de \mathbf{k} que el mínimo en la banda de conductividad. De tal manera que un electrón puede migrar a la banda de conducción con una pequeña energía de transición en el GaAs sin tener que cambiar el valor de \mathbf{k} , sin embargo, para llevar a cabo una transición de un punto de mayor energía en banda de valencia del Si a un mínimo en la banda de conductividad se requiere un cambio en el valor de \mathbf{k} .

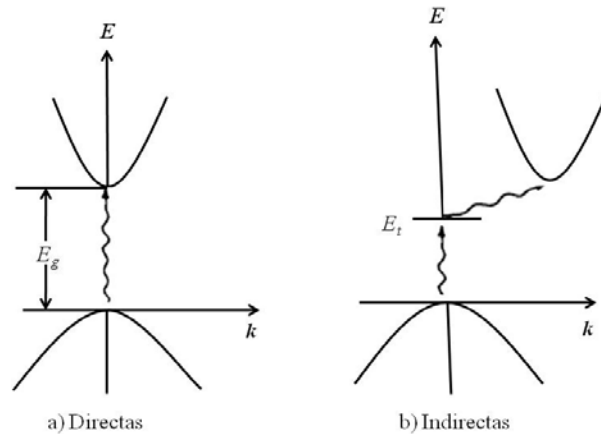


Figura 2.4. Transiciones directas e indirectas en semiconductores: a) directas; b) indirectas asistidas. Así se definen dos clases energía de transición en los semiconductores: *directas* e *indirectas*, figura 2.4. Cabe mencionar que estos dos tipos de transiciones, directas e indirectas pueden ocurrir en todos los materiales semiconductores [9].

Un semiconductor perfecto sin impurezas ni defectos en su red es llamado semiconductor intrínseco. En estos materiales no hay portadores de carga a 0 K, debido a que la banda de valencia está llena con electrones y la banda de conducción está vacía.

2.3.1 Electrón-hueco

Uno de los parámetros importantes en fotocatalisis es la interacción de los electrones y huecos entre las banda, en superficie y en contacto con el medio. Aunque la transferencia de carga con las especies adsorbidas y el medio es el objetivo del par electrón-hueco, la vasta mayoría de ellos se recombina, haciendo que la eficiencia fotocatalítica disminuya hasta un 90%. Este proceso de recombinación entre los electrones fotoexcitados y los huecos puede ocurrir en el volumen de las partículas semiconductoras o en su superficie, siendo perjudicial cuando el tiempo de recombinación es tan corto que no permite que los acarreadores de carga se difundan a la superficie. Estudios como los de espectroscopia de emisión han estudiado la captura de los portadores de carga y la cinética de recombinación en semiconductores como el dióxido de titanio, estimando que el tiempo de captura de los electrones esta alrededor de los 20-200 femtosegundos y el tiempo de vida medio de e-h

esta en un intervalo de 30 nanosegundos; aunque este tiempo de vida media depende tanto del tipo de semiconductor así como de el tamaño de la partícula [10-13]. Otros factores como impurezas sustitucionales, defectos en red y vacancias pueden servir como trampas de electrones tanto en superficie como en volumen y afectar la velocidad de recombinación debido a que proveen caminos alternativos para que se recombinen los electrones fotogenerados con los huecos.

Para un semiconductor que tiene una eficiencia cuántica alta, sus cargas fotoinducidas deben de migrar libremente a la superficie de la partícula de tal manera que puedan reaccionar con las especies adsorbidas. Los electrones fotogenerados que son capaces de migrar a la superficie son primordialmente usados para la reducción de O_2 u otra especie reactiva como el radical superóxido O_2^- , los cuales pueden iniciar otras reacciones en cadena que involucran el H_2O_2 o O_3 . Esta puede ser una de las posibles razones por las cual el TiO_2 rutilo presenta una despreciable fotoactividad, debido a que la energía en su banda de conductividad esta justo por debajo de la energía necesaria para reducir la molécula de oxígeno. Los huecos fotogenerados con carga positiva que son capaces de migrar a la superficie de la partícula pueden o directamente oxidar las especies orgánicas con bajos potenciales o crear especies altamente reactivas y de corta vida como los radicales $HO\cdot$ en la superficie del fotocatalizador [14].

2.3.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Un semiconductor cristalino perfecto sin impurezas o defectos en red es llamado semiconductor *intrínseco*. En tal material a 0 K no tiene portadores de carga, debido a que la banda de valencia está llena de electrones y la banda de conductividad está vacía. A mayores temperaturas se empiezan a generar los pares e-h que pueden cruzar la banda de energía prohibida. En un material intrínseco los pares e-h son los únicos portadores de carga. A cierta temperatura hay una cierta concentración de pares e-h, llamada n_i . Obviamente, si se mantiene un estado estacionario en la concentración de portadores de carga la velocidad de recombinación del par e-h es la misma que la de su generación. Si se

denota a la razón de generación del par e-h como g_i y a la de recombinación r_i , para el equilibrio se requiere que

$$r_i = g_i$$

y es dependiente de la temperatura, $g_i(T)$. Si $g_i(T)$ aumenta con la temperatura se establece una nueva concentración en los portadores de carga n_i , de tal manera que el aumento en la velocidad de recombinación, $r_{ik}(T)$, se equilibra con la generación del par e-h.

Adicionalmente, es posible crear portadores a propósito en un semiconductor, esto con la inclusión de impurezas en el cristal. Este proceso llamado **dopaje**, es la técnica más común para variar la conductividad en los semiconductores. Con el dopaje se puede alterar un cristal de tal forma que predominen los electrones o huecos. De esta manera existen dos tipos de semiconductores dopados, los tipo n (mayormente electrones) y tipo p (mayormente huecos). Si se dopa un cristal de forma tal que el equilibrio en la concentración de electrones, n_o , y la de huecos, p_o , son diferentes de aquellos portadores encontrados en un material intrínseco, n_i , se dice que el material es **extrínseco**.

Cuando se introducen estas impurezas se crean niveles adicionales de energía en la estructura de bandas, estos nuevos niveles se sitúan dentro de la energía de banda prohibida. Por ejemplo, una impureza del grupo V de la tabla periódica (P, As y Sb) introducen un nivel de energía cercano a la banda de conducción en el Ge o en el Si. Este nivel está lleno con electrones a 0 K, y con un pequeño incremento de energía térmica (50-100 K) los electrones pueden ser excitados y “donados” a la banda de conducción (figura 2.5); por lo tanto a las impurezas del grupo V se le llaman donadoras y a este tipo de materiales dopados se le conoce como tipo-n.

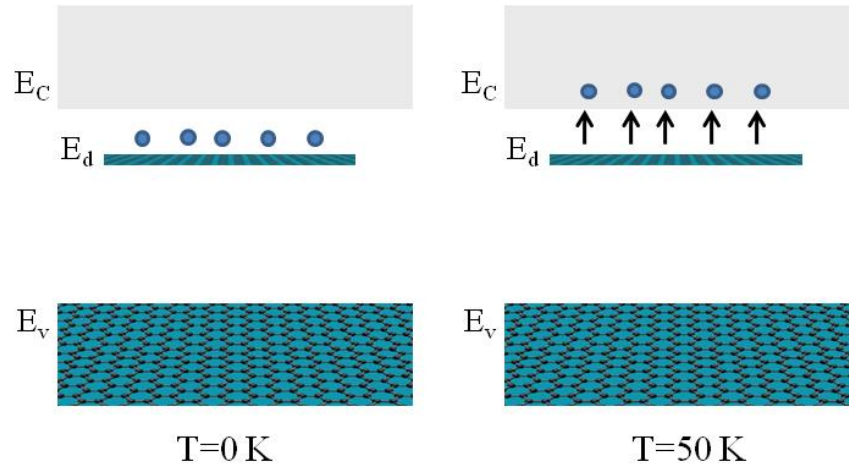


Figura 2.5. Donación de electrones desde un nivel donador hacia la banda de conducción. Tipo n.

Los átomos del grupo III (B, Al, Ga e In) son impurezas que introducen niveles cercanos a la banda de valencia en el Ge y Si. Esos niveles a 0 K están vacíos de electrones. A baja energía térmica estos electrones en la BV son excitados al nivel impuro, dejando detrás huecos en la banda de valencia. Debido a que este tipo de niveles impuros “aceptan” electrones de la BV se le llaman niveles aceptores y a las impurezas del grupo III como impurezas aceptoras en el Ge y Si, figura 2.6.

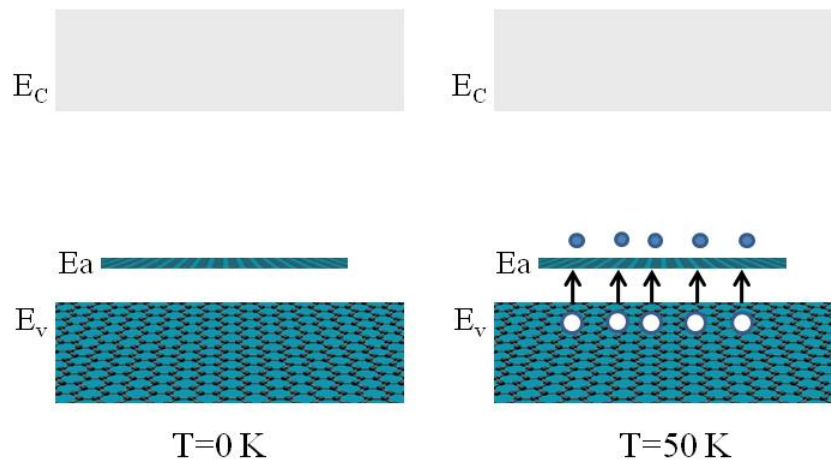


Figura 2.6. Aceptación de electrones de banda de valencia en un nivel aceptor, con la resultante creación de huecos en la BV. Semiconductor tipo p.

Como se ve en la figura anterior, el dopar con impurezas aceptoras puede crear un semiconductor con una concentración de huecos, p_0 , mucho mayor que la concentración de electrones, n_0 , en la banda de conducción, a esto se le conoce como semiconductor tipo p [9].

2.3.3 Uniones p-n

Las uniones (hetero-estructuras) son de gran importancia en las aplicaciones electrónicas modernas. La teoría de las uniones p-n ha servido para el entendimiento de la física de semiconductores. La teoría básica corriente-voltaje característica de este tipo de uniones fue establecida por Shockley y extendida por Sah, Noyce y Moll [15]. Cuando dos semiconductores extrínsecos con dopaje tipo n y tipo se ponen en contacto directo se genera un cambio abrupto en la concentración de impurezas, generando la llamada unión p-n, fig. 2.7 (a) [16]. Con este cambio se produce una difusión mutua entre la región aceptora de electrones y la región donadora, así, los electrones de la banda de conductividad del material tipo n migraran hacia la banda de valencia del material tipo p y se recombinan con los huecos presentes. De manera contraria, los huecos del semiconductor tipo p se difunden hacia el semiconductor tipo n y se recombinan con los electrones en exceso.

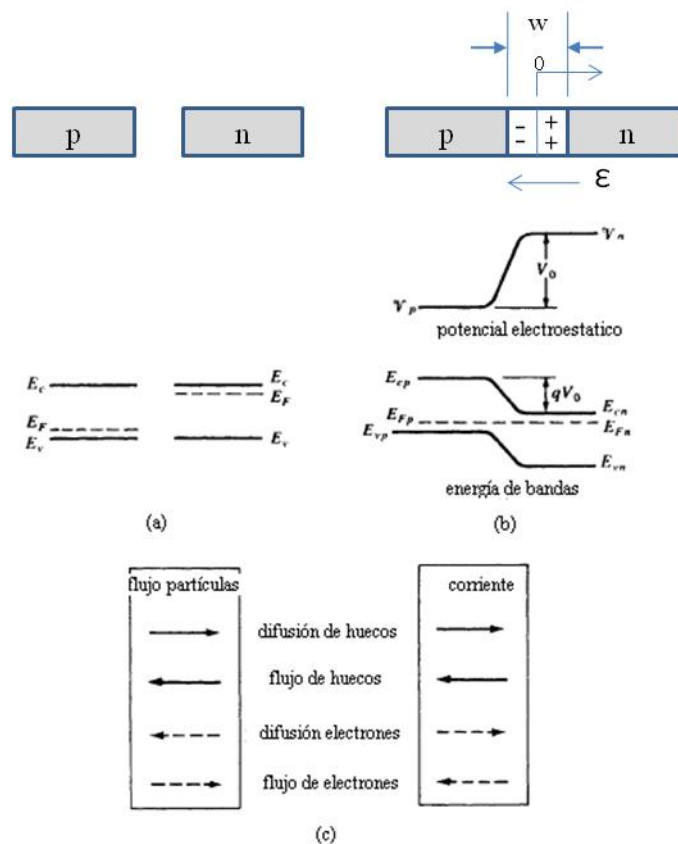


Figura 2.7. Unión p-n, a) sin difusión de carga; b) portadores de carga después de la difusión.

Tomando en cuenta la consideración anterior, tanto los iones donadores en el material n y los iones aceptores en p, en la difusión, dejan tras de sí una descompensación que forma una región espacial de carga positiva cercana en el lado n y negativa cercana al lado p, fig. 2.7 (b). Así, se genera un campo eléctrico, ϵ , en la región espacial de carga que es opuesto a la dirección de la corriente de difusión para cada tipo de portador de carga, creando una desviación/deriva en la corriente de n a p, opuesta a la corriente de difusión, fig. 2.7 (c). Existirá un intercambio de portadores de carga entre ambas regiones hasta que la corriente de deriva de los portadores minoritarios se iguale a la corriente de difusión de portadores mayoritarios. Finalmente se tiene obtendrá un estado de equilibrio y la corriente será igual a cero a través de la unión n-p, en este equilibrio la posición del nivel de Fermi es idéntica en todo el sistema, fig. 2.7 (b) [9, 15].

2.3.4 La interfase semiconductor/electrolito

Cuando un semiconductor se ponen en contacto con una solución (electrolito) se establece una diferencia de potencial en la interfase, semiconductor- electrolito. La conductividad, incluso de los materiales dopados, usualmente está muy por debajo que la de las soluciones electrolíticas, de tal manera que las caídas de potencial ocurren en los alrededores de la capa del semiconductor, y muy poco en el lado de la solución, fig. 2.8.

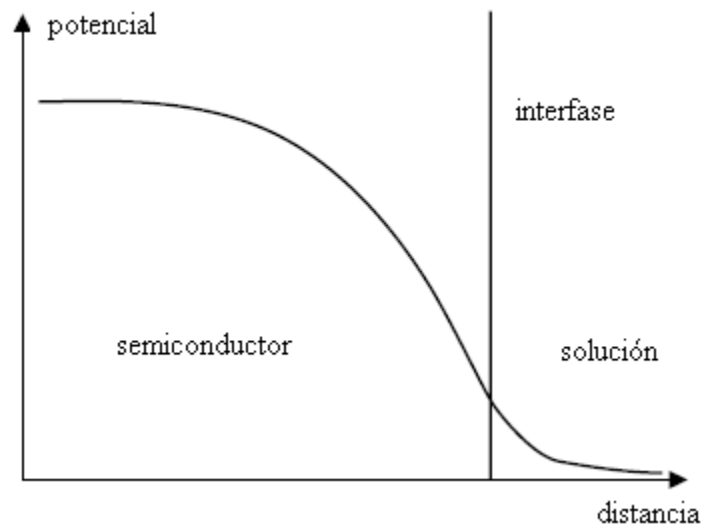


Figura 2.8. Esquema de la variación del potencial en la interfase semiconductor/solución.

La variación electrostática del potencial, $\phi(x)$, en la región superficial flexiona las bandas; el potencial contribuye con término $-e_0\phi(x)$ a la energía electrónica. Considerando el caso para un semiconductor tipo n, se ajusta el valor $\phi=0$ en el volumen del semiconductor; si el valor, ϕ_s , del potencial en superficie es positivo, las bandas se flexionan hacia abajo y la concentración de electrones en la banda de conducción aumentan. A esto se le llama enriquecimiento en capa, fig 2.9 (a).

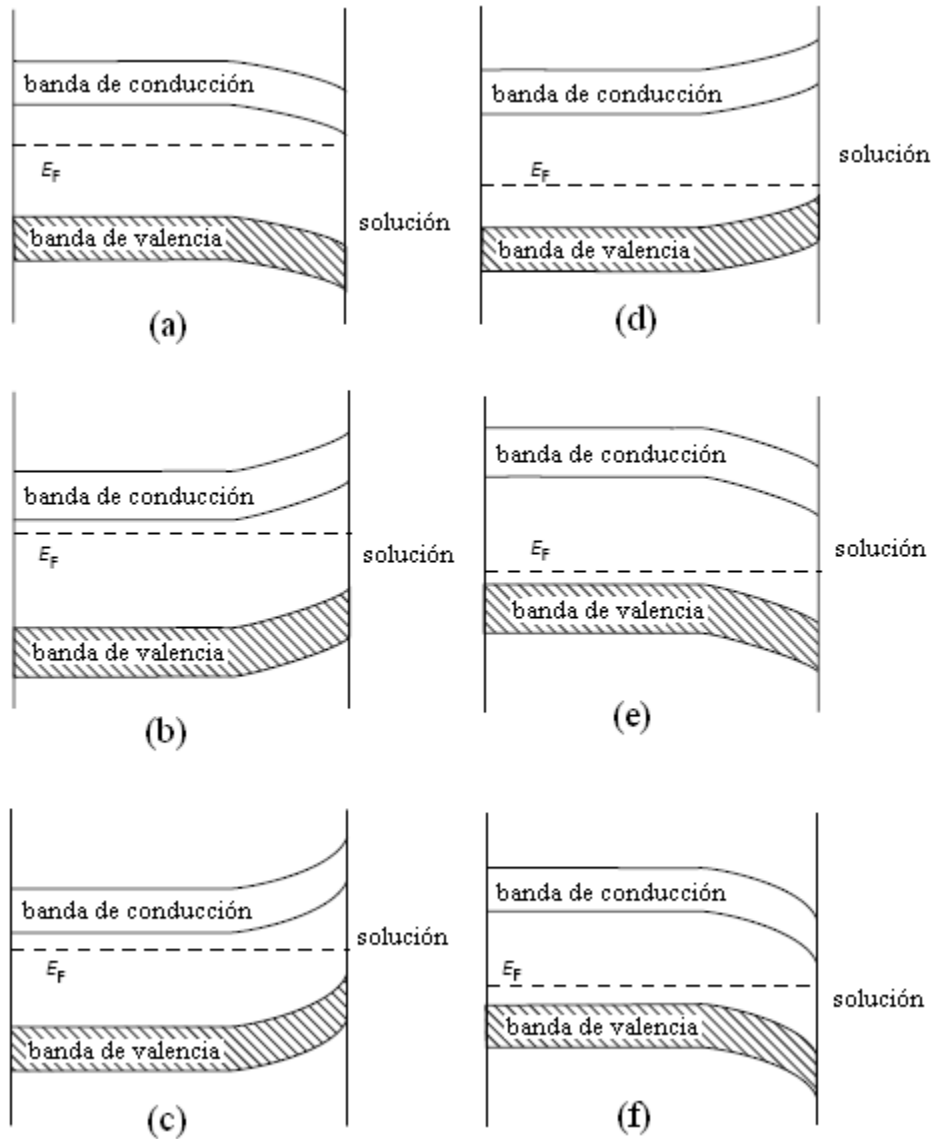


Figura 2.9. Doblamiento de las bandas en la interfase semiconductor / solución electrolítica; (a)-(c) semiconductor tipo n: (a) enriquecimiento capa, (b) empobrecimiento de la capa, (c) inversión de la capa; (d)-(f) semiconductor tipo p: (d) enriquecimiento de la capa, (e) empobrecimiento de la capa, (f) inversión de la capa.

Si $\phi_s < 0$, las bandas se flexionan hacia arriba y la concentración de electrones superficiales es reducida; en este caso se habla de un empobrecimiento de la capa, fig. 2.9 (b). Por otro lado, la concentración de huecos, los portadores minoritarios, es aumentada en la superficie; si esta excede a la de los electrones, se puede hablar de una inversión de la capa fig. 2.9 (c).

A un potencial especial, cuando el potencial electrostático es constante ($\phi(x)=0$ en todo el semiconductor), la banda de potencial es plana, lo que equivale a un potencial de carga cero. La misma terminología que aplicada para la descripción de los sistemas (d)-(f) es aplicada para un semiconductor tipo p. Así, si las bandas se doblan hacia arriba se habla de un enriquecimiento; y si se doblan hacia abajo se habla de un empobrecimiento en capa [17-18].

Un estudio más detallado está dado por la teoría de Gouy-Chapman, donde la variación de potencial puede ser calculada por las ecuaciones de Poisson y por estadística de Boltzmann (para casos no degenerados) [19-20].

2.3.5 Transferencia electrónica fotoinducida en la interfase S/E

A continuación se presenta el caso cuando un semiconductor en contacto con un electrolito (S/E) es irradiado. Los semiconductores tienen la posibilidad de aumentar la razón de transferencia de electrones a través de la fotoexcitación. Básicamente se pueden identificar dos efectos: o bien que los portadores de carga en el semiconductor o en la pareja redox (solución) puedan ser excitados.

Si la luz con frecuencia ν , tal que $h\nu \geq E_g$, incide sobre un semiconductor, esta puede excitar un electrón de la banda de valencia a la de conductividad, de tal manera que se forma el par e-h. En la región espacial de carga el par e-h puede ser separado por el campo eléctrico y prevenir la recombinación. El campo eléctrico produce una fuerza F en dirección x perpendicular a la superficie, las ecuaciones de movimiento están dadas por:

$$F = -e_0 E_x = \hbar \frac{dk}{dt}$$

Donde k es el vector de onda, y $\hbar k$ es el momento. Para un hueco la fuerza es en dirección opuesta. Dependiendo de la dirección del campo, uno de los portadores puede migrar hacia el volumen del semiconductor y el otro puede virar hacia la superficie, en donde puede reaccionar con el par redox apropiado. Estos conceptos están ilustrados en la fig. 2.10, para una capa empobrecida en un semiconductor tipo n. Los huecos generados en la región de carga espacial viran hacia la superficie, donde pueden aceptar electrones de las especies reducidas con energía apropiada [17].

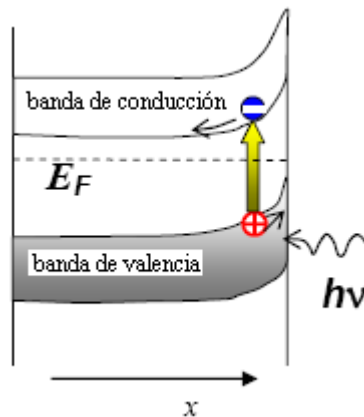


Figura 2.10. Huecos fotogenerados en una capa empobrecida en un semiconductor n.

En un sistema real, la fotocorriente puede depender de varios efectos como son:

- La generación de portadores en el semiconductor
- Migración de los portadores a la región espacial de carga
- Difusión de los portadores que son generados fuera de la región espacial de carga.
- Pérdida de portadores debido a la recombinación e-h o por trampas en estados localizados en el band gap o en superficie.
- Velocidad de la reacción electroquímica, que consume los portadores.
- pH, temperatura, concentración de los reactantes con potenciales redox que caen entre las bandas de conducción y de valencia.

Los electrones y huecos son usados para llevar a cabo reacciones de reducción y oxidación, respectivamente. Consecuentemente, el nivel bajo de energía de la BC puede considerarse como una buena medida de la fuerza de reducción de los electrones en el semiconductor,

mientras que el límite superior de la BV es tomado como medida de la fuerza de oxidación de los huecos. La figura 2.11 representa los niveles de energía de varios semiconductores en medio acuoso a pH 0, junto con el potencial redox de la evolución de hidrógeno (H^+/H_2) y de la evolución de oxígeno (O_2/H_2O).

El potencial de esos semiconductores, tanto para la oxidación como la reducción, puede clasificarse en 4 grupos, desde el punto de vista de en la reacción de descomposición del agua.

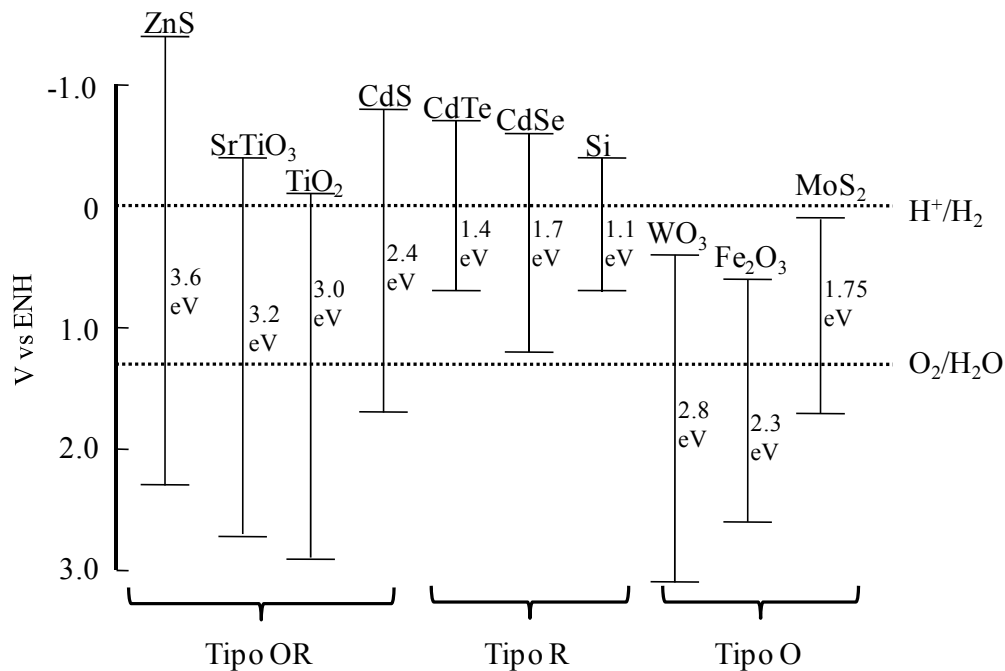


Figura 2.11. Diagrama de niveles de energía, indicando las posiciones energéticas de las bandas de conducción y de valencia de varios semiconductores en medio acuoso a pH 0. La localización de la banda de valencia es una medida del poder de oxidación de los huecos fotogenerados; Así, la banda de conducción es una medida del poder de reducción de los electrones fotoexcitados.

1. Tipo OR. El poder de oxidación y reducción es lo suficientemente fuerte para permitir (al menos de manera termodinámica) la evolución de hidrógeno y oxígeno, debido a que la BV está por debajo del potencial O_2/H_2O y la BC está por encima del potencial H^+/H_2 . Ejemplos son $SrTiO_3$, **TiO₂** y CdS. (la O es de oxidación y la R de reducción, OR).

2. Tipo R. En este tipo de semiconductores solo el poder de reducción es lo suficientemente fuerte para reducir el agua (evolución de H_2) ya que su BC está por encima del potencial H^+/H_2 . El poder de oxidación es muy débil como para poder oxidar el agua. Ejemplos CdTe, CdSe y Si.
3. Tipo O. La banda de valencia está localizada tan al “fondo” comparada con el nivel del O_2/H_2O , que su poder de oxidación es lo suficientemente fuerte para oxidar el agua; de manera contraria, el poder de reducción no es lo suficientemente fuerte para reducir el agua. Ejemplos, WO_3 , Fe_2O_3 , MoS_2 y Bi_2O_3 .
4. Tipo X. Las bandas de conducción y de valencia están localizadas entre los niveles H^+/H_2 y O_2/H_2O . Por consiguiente, el poder de oxidación y reducción es tan débil que no puede haber evolución de oxígeno o hidrógeno.

De manera resumida, si se desea una completa descomposición del agua, se debe seleccionar un semiconductor tipo OR. Para una descomposición parcial, los de tipo R pueden ser usados para producir hidrógeno apoyados de un agente reductor de sacrificio; y el tipo O para la evolución de oxígeno usando electrones aceptores [18].

2.4 Fotocatálisis heterogénea con TiO_2

Desde el descubrimiento de las primeras reacciones fotocatalíticas en 1970 y el descubrimiento de la descomposición fotocatalítica del agua con electrodos de TiO_2 en 1972 por Fujishima y Honda [21], se han investigado un amplia gama de óxidos entre los que se encuentran el ZnO [22], Fe_2O_3 [23], CdS [24], ZnS [25]; pero sin lugar a duda el TiO_2 es el que ha mostrado y probado ser uno de los semiconductores nanoestructurados más activos. Como se muestra en la figura 2.12, el número de publicaciones en el estudio de la fotodegradación empleando dióxido de titanio ha ido en aumento, llegando a un máximo en el 2010.

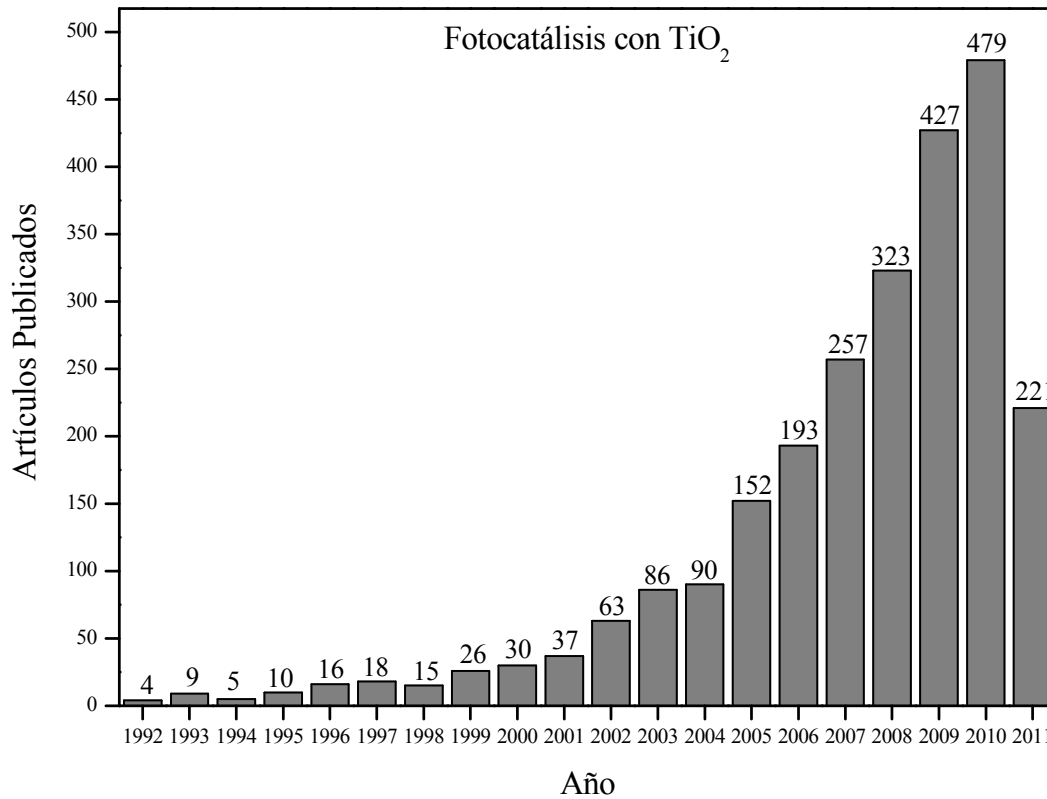


Figura 2.12. Número de publicaciones en el tema fotocatalisis con TiO_2 , búsqueda realizada en la base de datos SciVerse-Science direct, palabra clave Photocatalysis, TiO_2 , titanium dioxide y titania.

Esto ha permitido el estudio y desarrollo de los procesos fotocatalíticos de tal forma que se han implementado modelos y teorías que nos permiten hacer una descripción más aproximada en los sistemas de reacción.

El material empleado en la realización de esta tesis es el semiconductor dióxido de titanio dopado con metales de transición. A continuación se presenta un resumen de sus características, así como sus procesos como fotocatalizador. Pero ¿por qué usar el dióxido de titanio?

El titanio es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre ocupando el noveno lugar en abundancia. Como la mayoría de los metales, su forma más estable es la oxidada, encontrándose en tres formas cristalinas las cuales son broquita, anatasa y rutilo. Entre las propiedades por las que se encuentra atractivo en fotocatalisis es porque muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO_2 , y por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente por él. Son pocos los

compuestos orgánicos que pueden reducirse por debajo de la banda de conducción del TiO_2 . (fig. 2.11). Además, el potencial redox del par $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ ($\text{OH} + e^- \rightarrow \text{OH}^-$) se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material. Es químicamente estable y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos, tiene elevada resistencia a la fotocorrosión. Sólo en medios fuertemente ácidos con iones sulfato se ha detectado un deterioro mayor bajo irradiación. El TiO_2 tiene superficie polar y, por lo tanto, hidrofílica. En contacto con el agua, ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidroxilación superficial del TiO_2 [7, 18]. Los procesos de fotooxidación se pueden llevar a temperatura ambiente. A diferencia de las técnicas de oxidación directa, se evita la formación de intermediarios fotocíclicos; la oxidación de los sustratos a CO_2 es completa. Finalmente el TiO_2 no es tóxico y es de bajo costo.

Al igual otros óxidos, es termodinámicamente estable como compuestos no estequiométrico, con deficiencia del anión. Esta deficiencia implica la presencia de vacancias aniónicas alrededor de las cuales el déficit de carga negativa es compensada con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor. En el caso del TiO_2 , que formalmente debiera escribirse TiO_{2-x} , las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. En la realidad, estos iones Ti^{3+} actúan como donadores de electrones, y el material es un semiconductor tipo n.

En todas las fases, los átomos de Ti^{4+} deforman la estructura octaédrica formada por los oxígenos, O^{2-} . En la estructura de rutilo (fig. 2. 13c) cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices). En la anatasa (fig. 2.13b) cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice), estas dos estructuras son las más estables.

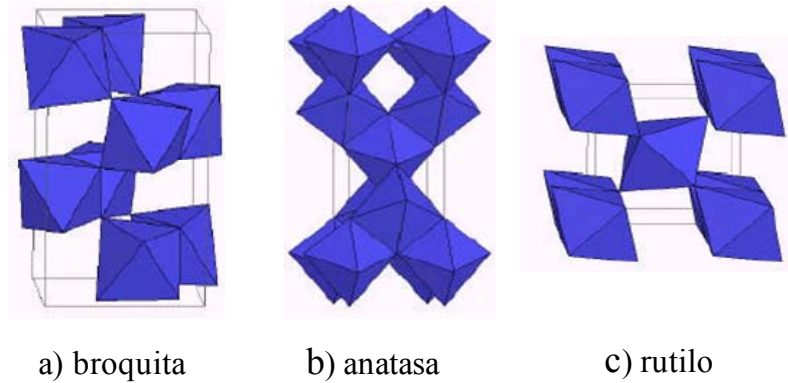


Figura 2.13. Fases cristalinas del dióxido de titanio.

Particularmente en la estructura de rutilo, cada átomo de Ti está rodeado por ocho átomos de oxígeno que forman un entorno octaédrico alrededor del metal. A su vez, cada átomo de oxígeno está unido a tres átomos de titanio. El conjunto forma cadenas infinitas de octaedros TiO_6 unidos por las aristas. Así, la estructura de bandas del TiO_2 rutilo

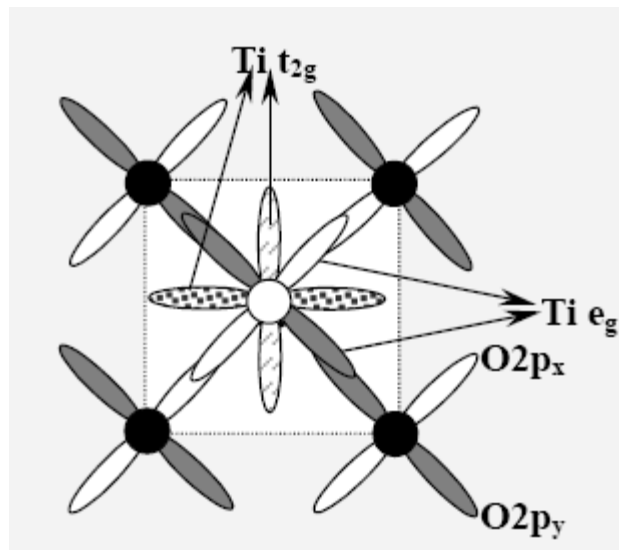


Figura 2.14. Estructura de bandas del dióxido de titanio.

Para una celda unitaria, cuya composición es Ti_2O_4 , se construyen los orbitales moleculares teniendo en cuenta que en una unidad octaédrica aislada, los 5 niveles d del metal se desdoblan en tres niveles t_{2g} y dos niveles e_g . Los orbitales t_{2g} se orientan en la dirección de la bisectriz del ángulo O-Ti-O y por lo tanto no solapan efectivamente con simetría σ los orbitales s ó p del oxígeno. El solapamiento π , si bien es posible por simetría, es poco importante porque la extensión espacial de los orbitales t_{2g} es pequeña.

El solapamiento de los orbitales p del oxígeno con los orbitales e_g del Ti estabiliza al O 2p, que adquiere un pequeño grado de Ti e_g y desestabiliza al Ti e_g , que adquiere un pequeño grado de O 2p. Los orbitales 2s del O y los 4s del Ti tienen poca contribución al enlace. La banda \sim O 1s tiene capacidad para 8N electrones (N es el número de celdas unitarias en el sólido); la banda \sim O 2p tiene capacidad para 24N electrones (16N que provienen del O y 8N que provienen del Ti). Ambas bandas están completamente llenas, quedando vacías las bandas a partir de \sim Ti t_{2g} . De acuerdo con este esquema, la banda de valencia está asociada al nivel 2p de iones O^{2-} y la banda de conducción a los niveles t_{2g} iones Ti^{4+} . En realidad, el enlace no puede considerarse iónico ya que las bandas que resultan de cálculos (esquema de la derecha, fig. 2.15) o de espectroscopias de fotoelectrones son apreciablemente anchas. De hecho, se ha calculado que la carga sobre Ti es \sim +1.4 y sobre O \sim -0.70 [26]. Debe tenerse en cuenta además que los desdoblamientos de los niveles responden a la simetría real de sólidos, que es inferior a la cúbica (octaedro), tanto para el rutilo como para la anatasa.

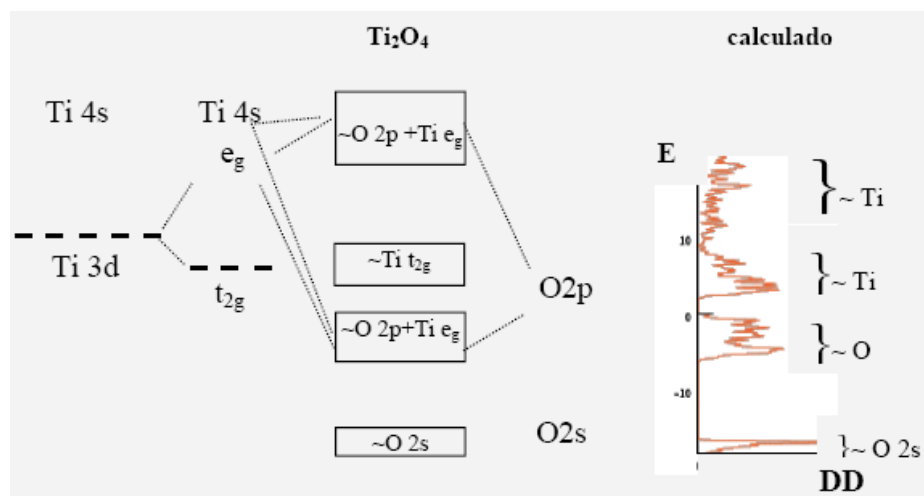


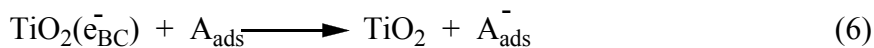
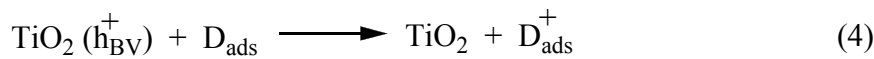
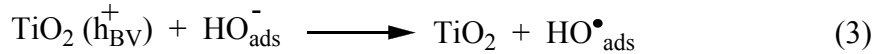
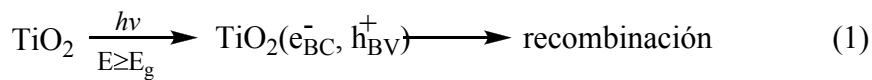
Figura 2.15. Construcción de la estructura de bandas a partir del solapamiento de orbitales en una celda unidad de rutilo (izquierda) y comparación con cálculos de la DDE (derecha).

El TiO_2 suele presentar vacancias de oxígeno que introducen estados localizados de Ti^{3+} (impurezas donadoras) próximos a la banda de conducción [6].

El TiO_2 es activo solo en la región ultravioleta cercana debido a que banda de energía prohibida se encuentra en 3.02eV para rutilo y 3.23 eV para la anatasa [27]. Ese es un inconveniente para trabajar la fotocatalisis ya que solo se puede aprovechar alrededor de un

5% de la intensidad del espectro de la luz solar que es la parte en la región ultravioleta que se encuentra por debajo de los 400 nm, para un mejor aprovechamiento se dopa este semiconductor con la intención de desplazar a la región del visible o incrementar de manera notable su actividad en la región ultravioleta.

A continuación se presentan las reacciones simplificadas que siguen el proceso fotocatalítico en el sistema TiO₂:



En la actualidad, existen discusiones acerca de la ruta de oxidativa, la cual puede llevarse a cabo por medio de un ataque directo de los huecos o mediante radicales HO•, en forma libre o adsorbida. De cualquier forma, la ruta oxidativa lleva, en la mayoría de los casos, a la completa mineralización de un compuesto orgánico a CO₂ y H₂O.

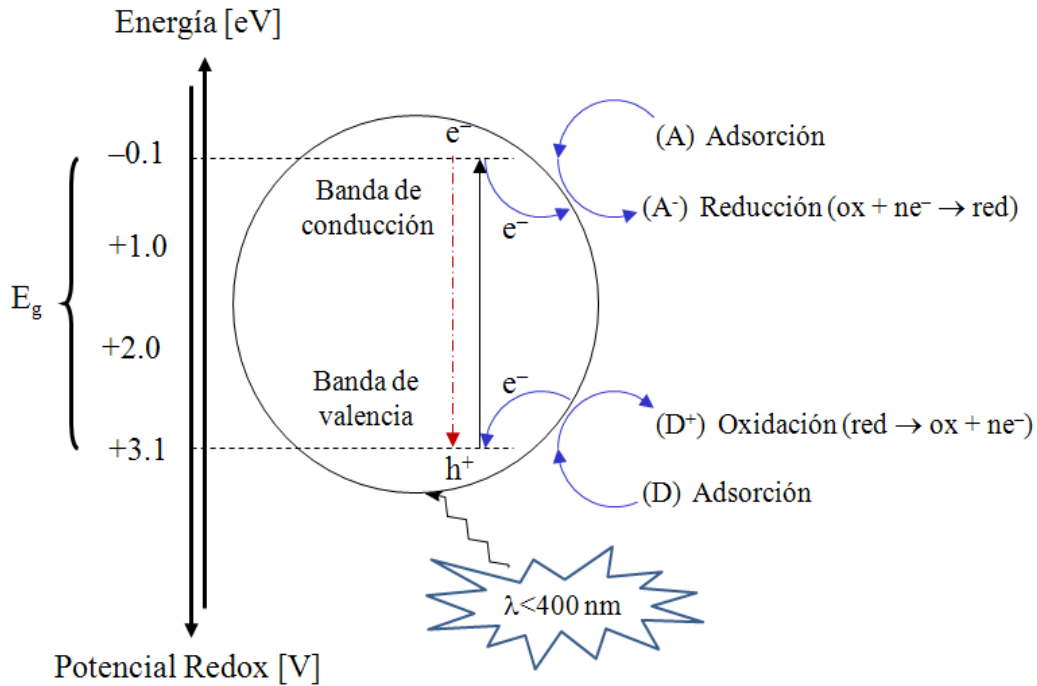
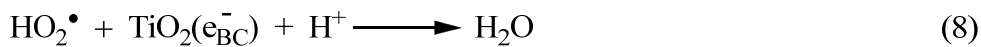
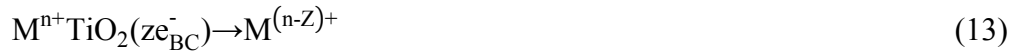


Figura 2.16. Diagrama simplificado del proceso fotocatalítico en partículas semiconductoras de TiO_2 .

Generalmente, la especie A es oxígeno disuelto que es transformado en el anión radical superóxido, $\text{O}_2^{\bullet-}$ (fig. 2.16) y puede conducir a la formación adicional de HO^\bullet [28]:



Estas reacciones también son capaces de transformar diferentes iones metálicos, siempre y cuando tengan potenciales redox convenientes.



Para obtener un mayor aprovechamiento de la luz en los fotocatalizadores de TiO_2 se han intentado varias técnicas con la finalidad de disminuir la recombinación del par electrón-hueco. A continuación se presentan algún resultado en la modificación del TiO_2 .

2.5 TiO_2 dopado: Metales de transición.

Usualmente la modificación de materiales semiconductores por metales se ha llevado a cabo por técnicas como la impregnación térmica, implantación iónica, coprecipitación y fotodeposición, entre otras. Para poder comparar resultados reportados en la literatura a cerca de la modificación/dopado de TiO_2 se debe ser muy cuidadoso, esto se debe a los distintos métodos de preparación, los tratamientos térmicos así como el tipo y porcentaje del ion presente son muy variados. En los últimos años se ha llevado a cabo la modificación por el método de sol-gel debido a que esta técnica incorpora a los iones dopantes en la red desde el inicio de formación del material, dando como resultado una mejor incorporación y distribución del ion.

La presencia de iones metálicos determinan la formación de una carga espacial permanente, en la cual las fuerzas eléctricas mejoran la eficiencia de la separación del par electrón-hueco y consecuentemente la carga se transfiere de $-O-Ti^{4+}$ a $\cdot O-Ti^{3+}$. Desde el punto de vista químico, además, se debe observar que la modificación TiO_2 es equivalente a introducir defectos en la red, por ejemplo, Ti^{3+} en red [7].

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, es evidente que la fotoactividad del TiO_2 puro puede variar significativamente cuando los iones metálicos se encuentran en la red o en su superficie, pero esta dependencia no es tan sencilla. La fotoactividad también depende del régimen en el cual el foto-proceso se lleva al cabo ya sea gas-líquido o líquido-sólido, si la reacción es una oxidación o reducción y el tipo de productos finales.

Un metal dopante con un estado de oxidación mayor a 4+ (correspondiente a Ti^{4+} en el TiO_2) provee un exceso de electrones localizados en niveles de energía ligeramente debajo de la banda de conducción del TiO_2 (n-doping), como resultado, el borde de la banda de conducción en el material dopado tiene menor energía que en el semiconductor puro. Por otro lado, un metal dopante en un estado de oxidación menor a 4+, por el déficit de electrones, introduce niveles de energía desocupados ligeramente por encima de la banda de valencia (p-doping), como resultado, el límite de la banda de valencia en el material dopado tiene mayor energía que el semiconductor puro.

En ambos casos, la energía de banda se ha reducido y ahora se necesita radiación de menor energía para la fotooxidación. Aunque el dióxido de titanio se a dopado con vario iones metálicos de transición, se han obtenido resultados controversiales [29-37]. Las propiedades del fotocatalizador dopado de TiO_2 dependen sustancialmente de la naturaleza del ion dopante y de su concentración, adicionalmente del método de preparación, los tratamientos térmicos (especies amorfas o cristalinas se pueden segregar en la superficie si el límite de solubilidad del ion metálico en el TiO_2 es excedido) y de reducción al momento de la síntesis.

A continuación, se muestra la conclusión general de algunos estudios realizados por distintos investigadores, en ellas se modifica el dióxido de titanio con distintos iones metálicos y se analiza su fotoactividad.

Di Paola y colaboradores reportaron la actividad fotocatalítica de polvos policristalinos de TiO_2 “cargados” con algunos iones metálicos de transición como cobalto, cobre, cromo, hierro, molibdeno, tungsteno y vanadio a distintos contenido en porcentaje. Fueron preparados por el método de impregnación. Como resultado general reportan que la fotoactividad del TiO_2 se reduce en presencia de esos iones metálicos [35].

Dvoranová y colaboradores reportan la actividad fotocatalítica de polvos de TiO_2 dopados con los iones manganeso, cobalto y cromo a distintos porcentajes (preparados por el método de impregnación). La presencia de los iones metálicos en la superficie del dióxido de titanio disminuyen la actividad, estos materiales se prepararon por hidrólisis. [38]

Litter presenta un resumen de la modificación de TiO_2 con varios iones metálicos tales como Cu, Fe, Ag, Cr, Pt, Pd, Rh, Ir, Os y Au. Menciona que las técnicas de modificación fueron por impregnación térmica y fotodeposición dando mejores resultados en actividad la fotodeposición [28]

Herrmann presenta un resumen de fundamentos y aplicaciones para la remoción de contaminantes en medios acuosos; en el menciona que cualquier intento en la mejora de la fotoactividad del dióxido de titanio por deposición de metales nobles o por implantación iónica disminuye su actividad [39].

Anpo y colaboradores presentan un pequeño resumen donde demuestran el aumento en la fotoreactividad del platino en pequeñas cantidades. A la vez, presenta una comparación en los resultados de la implantación iónica de cromo comparada con el método de impregnación; en ellos muestra que solo el método de implantación iónica es efectivo para la descomposición de NO [40].

En un artículo de Kubacka y colaboradores, se presenta el dopaje de TiO_2 anatasa con V, Mo, Nb y W por el método de microemulsión; comentan que la sustitución isomorfica de Ti por V y W es más efectiva que la sustitución con Mo y Nb [41].

Esas publicaciones, se suman otras donde se usan metales de transición [42-49] y varios resúmenes excelentes [50-53] donde se aborda la modificación del dióxido de titanio y sus modificaciones como tema central. Como podemos observar los resultados obtenidos por diversos investigadores son difíciles de comparar, pero sin lugar a duda son una gran aportación a la fotocatalisis.

En la presente investigación se prepararon materiales de TiO_2 dopados con metales de transición: Cr^{3+} , Cu^{2+} y Mo^{5+} . La finalidad de dopar es modificar las propiedades electrónicas y estructurales del óxido semiconductor de tal manera que permita al sólido tener una mejor fotoactividad.

Pero ¿Por qué dopar con el TiO_2 con cationes de Cr^{3+} , Cu^{2+} y Mo^{5+} ?

El dopado con metales alcalinos tiene poca eficiencia en la reducción de las bandas, mientras que dopar con lantánidos tiene un alto valor agregado. Dentro de los metales de transición, se decidió usar Cr^{3+} (0.69 Å), Cu^{2+} (0.61 Å) y Mo^{5+} (0.67 Å) como agentes dopantes por su similitud con el radio iónico al que pretenden substituir en red, Ti^{4+} (0.68Å) [8]. Las reglas de Goldschmidt indican iones cuyos radios difieren menos de 15% pueden ser substituidos por otros; iones cuyas cargas difieran en una unidad pueden substituirse, iones que difieran en más de una unidad de carga no se substituyen (algunas excepciones). En cualquier substitución, el ión con mayor potencial iónico (carga/radio) forma un enlace más estable. Iones con marcada diferencia de electronegatividad no pueden substituirse aunque la carga y el radio coincidan [54, 55]. De esta manera, la substitución isomórfica de iones ha mostrado ser una técnica efectiva de dopaje [56-58].

2.6 Preparación de semiconductores

Existen diferentes métodos para la obtención de óxidos semiconductores nanoestructurados, entre ellos se encuentran el crecimiento de cristales, crecimiento de cristales policristalinos, crecimiento epitaxial, hidrólisis en fase gas de TiCl_4 , hidrólisis de alcóxidos en fase vapor, descomposición pirolítica, crecimiento de semiconductores coloidales, coprecipitación, impregnación, implantación ionica, métodos hidrotérmicos, hidrólisis de alcóxidos de TiO_2 mejor conocido como el método Sol-Gel, por mencionar los métodos más comunes [18].

2.6.1 Proceso Sol-Gel

En esta sección solo se presentan los fundamentos básicos, existen una amplia variedad de revisiones donde se presenta con detalle cada etapa y variable del proceso [59-62]. El proceso sol-gel es uno de los métodos más versátiles para preparar materiales nanométricos y diversos tipos de materiales (cerámicos, semiconductores, vidrios, entre otros). Tiene sus inicios con las investigaciones de Ebelman en 1846. Aunque fue estudiado profundamente hasta los inicios de 1930. A principios de los 70's este tipo de síntesis generó mayor interés al lograr por este proceso, la obtención de monolitos de geles inorgánicos a bajas temperaturas.

Esta técnica no requiere instrumentos complicados tales como los usados para la deposición por vapor implantación iónica, permite la incorporación del dopante en la red cristalina del TiO_2 en contraste con el método de impregnación, y los materiales resultantes tienen mayor dispersión del dopante que aquellos preparados por el método de difusión a alta temperatura.

Los soles son dispersiones de partículas coloidales en un medio diferente al de las partículas (sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas). Un *coloide* es una suspensión en donde el tamaño de partículas de la fase dispersa está entre 1 a 1000 nm y se mantiene mediante fuerzas electrostáticas y de Van der Waals. Este sol puede ser desestabilizado por medio de diferentes procesos (evaporación, reacciones de condensación, etc.) incrementando la concentración y agregación del coloide para formar un gel el cual es una red sólida desordenada y ramificada, con poros de dimensiones sub-micrométricas y cadenas poliméricas, en las cuales la longitud promedio es más grande que 1 micrón. El punto de gelación es el tiempo (ó grado de reacción) en el cual se forma el último enlace que completa esta molécula gigante, cambiando del estado líquido (sol) a un estado semi-sólido (gel), dando lugar este procedimiento al método *sol-gel*.

Las principales reacciones involucradas en esta técnica son: **hidrólisis** (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies MOH sumamente reactivas y la **condensación** de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxolación, oxolación y olación (formación del gel), seguido por el añejamiento y secado de los geles a temperatura ambiente, y finalmente su tratamiento térmico.

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos organometálicos, los cuales están formados por grupos alcoxi enlazados a un átomo de un metal ó metaloide. El butóxido de titanio (IV) está entre los más usados junto con el tetraetóxido de silicio (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. En general, los alcóxidos de metales son muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos (donadores-p fuertes) que estabilizan al metal en su estado de oxidación más alto y hace al metal muy susceptible al ataque nucleofílico, cuyas propiedades fisicoquímicas han sido reportadas por Bradley. Sin embargo, los alcóxidos de metales de transición (Ti, V, Zr etc.) se distinguen de los

alcóxidos de silicio: a) por su mayor reactividad que resulta de la baja electronegatividad de los metales y la habilidad que muestran para adoptar diversos estados de coordinación; por lo que la expansión de la esfera de coordinación sucede espontáneamente durante la reacción de hidrólisis con agua u otro agente nucleofílico, vía olación, oxolación ó puenteo alcoxi.

Los alcóxidos de metales de transición se disuelven en solventes no polares, siempre formando oligómeros vía puentes alcoxi, un mecanismo A_N similar a la olación:

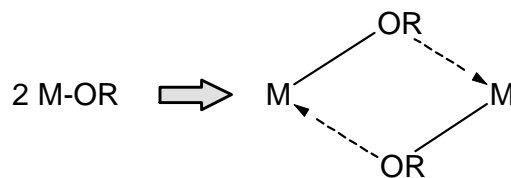


Figura 2.17.

En solventes polares tales como el alcohol, puede ocurrir tanto el puenteo alcoxi como la asociación mediante el alcohol. La alta reactividad de los alcóxidos de metales de transición hace que su utilización se lleve a cabo en un estricto control de humedad y condiciones de hidrólisis, para poder obtener geles homogéneos en lugar de precipitados.

Resumiendo las etapas del método tenemos:

Gelación, con el tiempo las partículas coloidales crecen uniéndose entre si, formando una red estructural tridimensional, el *sol* se convierte en *gel* cuando éste puede soportar un esfuerzo elásticamente. Esto se define como punto de gelación o tiempo de gelación, t_g . No hay una energía de activación que pueda ser medida, por lo que no se puede medir con precisión el punto en que el sol cambia de un fluido viscoso a un gel elástico. Las características físicas del gel dependen grandemente del tamaño de las partículas y la extensión de la interconexión de las cadenas previo a la gelación. En la gelación, la viscosidad se incrementa grandemente.

Añejamiento, el añejamiento del gel, consiste en mantener el gel por un período de tiempo, desde horas hasta días, completamente inmerso en líquido. Durante el añejamiento, la poli-condensación continúa, y esta es una etapa clave para algunos sistemas, donde dependiendo del tipo de líquido la estructura inicial del gel puede ser manejada o modificada por una

reprecipitación, adicionalmente el estado de agregación de las partículas se puede manipular para obtener una textura deseada.

Secado, durante el secado el líquido se remueve de la estructura porosa interconectada. Durante el proceso se desarrollan grandes esfuerzos capilares en los poros menores a 20 nm. Estos esfuerzos son la causa de la fractura del gel, a menos que el proceso de secado sea controlado y se disminuya la energía superficial del líquido, mediante la adición de surfactantes, o mediante la destilación supercrítica, o con la obtención de tamaño de poros monodispersos mediante el control de velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación.

Calcinación (estabilidad), la eliminación de los grupos OH⁻ o deshidroxilación de la estructura porosa, se realiza mediante un proceso térmico. Es claro que el proceso de deshidroxilación estará acompañado por el proceso de sinterización ó reducción parcial de la estructura porosa, esto depende de la naturaleza del sistema, llegando al extremo de estar acompañado de la reacción de cristalización. El proceso final será la densificación del sistema (reducción substancial del número de poros), esto se realizará generalmente por encima de los 1000°C.

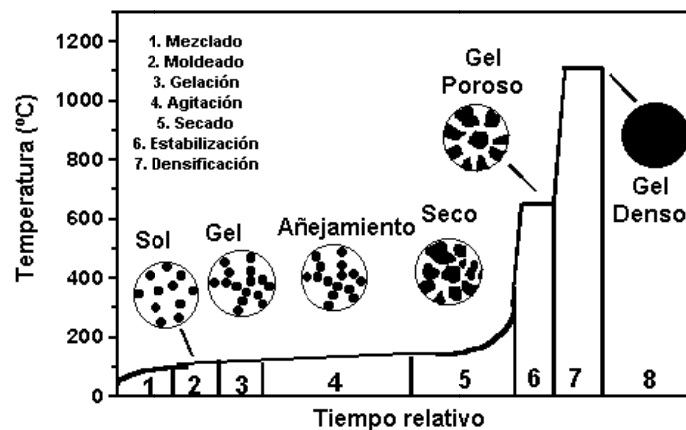


Figura 2.18. Secuencia Sol-Gel en la obtención de materiales.

Resumiendo las ventajas del proceso encontramos que son materiales con alta pureza, potencial para alcanzar altos niveles de homogeneidad en geles coloidales, grandes áreas superficiales, se puede controlar morfología y tamaño de partícula, mayor estabilidad térmica, distribución de tamaño de poro controlado y bien definido, facilidad en la

adición/substitución de elementos en la red de los materiales, un excelente grado de hidroxilación del material con OH⁻ estables a temperaturas mayores a 1000°C. Permite el diseño de las propiedades estructurales, texturales, ópticas, etc. variando los parámetros de síntesis [59].

Referencias

- [1] W. H. Glaze, J.W. Kang, D. H. Chapin; *Ozone: Sci. Eng.* 9 (1987) 335.
- [2] T. Asano, F. L. Burton, H. L. Leverez, R. Tsuchihashi, G. Tchobanoglous; *Water Reuse: issues, technologies, and applications*; Ed. McGraw-Hill, chap. 10 , 2007.
- [3] J. C. Crittenden, R.R. Trussell, D. W. Hand, K. J. Howe, G. Tchobanoglous; *Water Treatment: Principles and Design*; Ed. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, Chap. 8, 2005.
- [4] S. J. Teichner; *J. Porous Mater.* 15 (2008) 311.
- [5] S. E. Braslavsky; *Pure Appl. Chem.*, 79 (2007) 293.
- [6] cyted
- [7] M. Kaneko, I. Okura; *Photocatalysis, science and technology*. Ed. Kodansha Springer, chap. 5, 2002.
- [8] J. E. Huheey, E. A Keiter, R. L. Keiter; *Química inorgánica, principios de estructura y reactividad*, 4ta. Edición, Ed. Oxford. Cap. 7. 2001.
- [9] B. G. Streetman; *Solid state electronic devices*, 4th edition. Ed. Prentice Hall, chap. 3, 1995.
- [10] D. E. Skinner, D. P. Colombo Jr., J. J. Cavaleri, R. M. Bowman; *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7853.
- [11] Y. Tamaki, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, A. Furube; *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 11741.
- [12] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov; *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16655.
- [13] D. P. Colombo Jr., R. M. Bowman; *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18445.
- [14] V. Shapovalov, E. V. Stefanovich, T. N. Truong; *Surf. Sci.* 498 (2002) L103.
- [15] S. M. Sze, Kwok K. Ng; *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd Edition. Ed. John Wiley & Sons, Inc. Chap 2. 2007.
- [16] M. Riordan, L. Hoddeson; *IEEE Spectrum*, 36 (1997) 46.
- [17] W. Schmickler, E. Santos; *Interfacial Electrochemistry*, 2nd edition, Ed. Springer, Chap. 11, 2010.
- [18] M. Schiavello, A. Sclafani, en: *Photocatalysis: Fundamentals and applications*, edited by N. Serpone, E. Pelizzetti; Ed. Wiley interscience, 1989.
- [19] J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan; *Principles of electrochemistry*, 2nd edition, 1993.

- [20] U. Rossler, Solid State Theory: An Introduction, 2nd Edition, Ed. Physica-Verlag, 2009.
- [21] A. Fujishima, K. Honda; Nature, 238 (1972) 37.
- [22] S. Liao, H. Donggen, D. Yu, Y. Su, G. Yuan; J. Photochem. Photobiol. A, 168 (2004) 7.
- [23] C. Karunakaran, S. Senthilvelan; Electrochem. Commun., 8 (2006) 95.
- [24] C. Karunakaran, S. Senthilvelan; Solar Energy, 79 (2005) 505.
- [25] X. Wang, F. Wan, K. Han, C. Chai, K. Jiang; Mater Charact, 59 (2008) 1765.
- [26] A. T. Paxton, L. Thien-Nga; Phys. Rev B. 57 (1998) 1579.
- [27] R. Hoffman; Solids and surfaces, Ed VCH Publishers, 1988.
- [28] M. I. Litter; Appl. Catal. B: Environ. 23 (1999) 89.
- [29] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann; J. Phys. Chem. 98 (1994) 13669.
- [30] X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, O. Chimal, M. Asomoza, R. Gómez; Chem. Mater. 9 (1997) 2616.
- [31] K. Wilke, H.D. Breuer; J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 121 (1999) 49.
- [32] X. Bokhimi, O. Novaro, R.D. González, T. López, O. Chimal, M. Asomoza, R. Gómez; J. Solid State Chem. 144 (1999) 349.
- [33] C. Lettmann, H. Hinrichs, W. F. Maier; Angew. Chem. Int. Ed. 3160 (2001) 40.
- [34] K. Chiang, R. Amal, T. Tran; Adv. Environ. Res. 6 (2002) 471.
- [35] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, A.M. Venezia; Appl. Catal. B: Environ. 48 (2004) 223.
- [36] Y. Yang, X.-j. Li, J.-t. Chen, L.-y. Wang; J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 163 (2004) 517.
- [37] M.A. Barakat, G. Hayes, S. Ismat Shah; J. Nanosci. Nanotechnol. 10 (2005) 1.
- [38] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M. A. Malati; Appl. Catal. B: Environ. 37 (2002) 91.
- [39] J. M. Herrmann; Catal. Today, 53 (1999) 115.
- [40] M. Anpo, M. Takeuchi; J. Catal. 216 (2003) 505.
- [41] A. Kubacka, G. Colón, M. Fernández-García; Catal. Today, 143 (2009) 286.
- [42] G. Korotcenkov, V. Brinzari, I. Boris; J. Mater. Sci. 43 (2008) 276.

- [43] Z. Xiao-Xin, L. Guo-Dong, G. Ming-Yi, L. Xin-Hao, L. Da-Peng, J. Su, C. Jie-Sheng; Chem. Eur. J. 14 (2008) 11123.
- [44] J. Chen, M. Yao, X. Wang; J. Nanopart. Res. 10 (2008) 163.
- [45] O. V. Gerasimov, V. N. Parmon; Russ. Chem. Rev. 61 (1992) 154.
- [46] K. Dong Hyun, C. Duck-Kyun, K. Sun-Jae, L. Kyung Sub; Catal. Commun. 9 (2008) 654.
- [47] M. Weissmann, L. A. Errico; Physica B 398 (2007) 179.
- [48] J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang; Appl. Catal. B: Environ. 62 (2006) 329.
- [49] A. Di Paola, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani, L. Palmisano; Int. J. Photoenergy 3 (2001) 171.
- [50] M. A. Fox; Chem. Rev. 93 (1993) 341.
- [51] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Jr.; Chem Rev. 95 (1995) 735.
- [52] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk; Surf. Sci. Rep.; 63 (2008) 515.
- [53] X. Chen, S. Mao; Chem. Rev. 107 (2007) 2891.
- [54] B. J. Wood; V. M. Goldschmidt Medalist Lecture, Goldschmidt 2003, Kurashiki (Japan)
- [55] W. M. White; Geochemistry; on-line book, <http://www.imwa.info/white-geochemistry.html>. Chap 7. 2009.
- [56] T. Nishikawa, T. Nakajima, Y. Shinora; J. Mol. Struc-Theochem 545 (2001) 67.
- [57] E. Kirkova, M. Djarova, B. Donkova; Prog. Crystal Growth and Charact. 32 (1996) 111.
- [58] M. Abdel-Baki, F. El-Diasty; Curr. Opin. Solid St. M. 10 (2006) 217.
- [59] C. J. Brinker, G. W. Scherer; Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing, Ed. Academic Press, New York, 1990.
- [60] L. L. Hench, J. K. West; Chem. Rev. 90 (1990) 33.
- [61] D. A. Ward, E. I. Ko; Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1996) 421.
- [62] U.G. Akpan, B.H. Hameed; Appl. Catal. A: General 375 (2010) 1.

3 - MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y METODOS

3.1 Síntesis de fotocatalizadores

Los reactivos empleados para la síntesis fueron los siguientes: n-butóxido de titanio (Aldrich, 97%), 1-butanol (Aldrich, 99.4%), ácido nítrico (J.T. Baker) dependiendo del dopante necesario también se utilizó nitrato de cromo noahidratado (Aldrich, 99%), nitrato de cobre (II) hidratado (Aldrich 99.99%) o heptamolibdato de amonio tetrahidratado (Sigma-Aldrich) y agua desionizada (18.2MΩ). Las muestras de TiO₂ y TiO₂-Cu, TiO₂-Cr y TiO₂-Mo (al 0.1, 0.5, 1.0 y 5.0% peso) fueron preparadas por el método sol-gel seguido de un tratamiento térmico. La síntesis del TiO₂ de referencia se preparó mezclando 18 ml de agua desionizada con 44 ml de 1- butanol y 0.2 ml de ácido nítrico para obtener un pH de 3. Las muestras de TiO₂-Mx (Mx=Cu, Cr o Mo) se prepararon adicionando la cantidad correspondiente del nitrato en la solución. La mezcla se calentó y se mantuvo a 70°C bajo reflujo y agitación constante. Posteriormente se adicionaron 44 ml de n-butóxido de titanio (IV) gota a gota en un lapso de 4 h. Los soles obtenidos son añejan bajo reflujo por 24 h a 70°C, en este lapso se forman los geles. Posteriormente los geles son secados a 90°C 24 h en una estufa convencional para evaporar los restos de solvente. Los xerogeles obtenidos se muelen hasta tener un polvo homogéneo con un mortero de ágata, finalmente, los polvos se calcinan a temperaturas de 500°C por 4 h llevando a cabo el calentamiento con una velocidad de 2°C/min. El siguiente diagrama ejemplifica el método de síntesis de los materiales empleado en el desarrollo de esta tesis, figura 3.1.

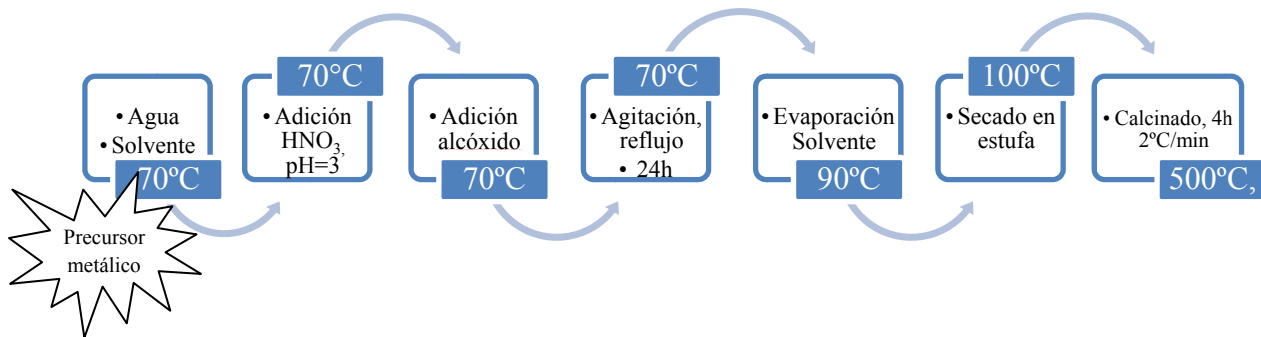


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la síntesis sol-gel.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Propiedades texturales

La adsorción-desorción de nitrógeno es la técnica más ampliamente usada para determinar el área superficial específica de un catalizador y su porosidad. El punto de partida para esta técnica es la determinación de la isoterma de adsorción. Cuando la cantidad de adsorbato en una superficie es medida sobre un amplio intervalo de presiones relativas a temperatura constante, el resultado es una isoterma de adsorción. Esta se obtiene punto por punto, admitiendo sucesivamente cantidades de volumen conocidas de nitrógeno al adsorbente y midiendo la presión de equilibrio.

Determinación del área superficial específica.

Cuando un gas entra en contacto con una superficie sólida, las moléculas se adsorberán a la superficie en cantidades que son función de su presión parcial en el volumen del sólido. La adsorción de nitrógeno es sin duda, la técnica más usada para determinar tanto el área superficial específica como la estructura porosa de un catalizador.

El procedimiento más ampliamente usado para calcular el área específica de los materiales sólidos es el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), que involucra la ecuación BET:

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

El término C es la constante de BET, que está relacionada con la energía de la adsorción en la primera capa adsorbida y consecuentemente su valor es un indicador de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato.

La isoterma depende de la estructura porosa del material, de acuerdo con la IUPAC [1] existen seis tipos de isotermas, sin embargo solo cuatro de ellas se encuentran comúnmente en la caracterización de catalizadores. Estas son de tipo I, II, IV, VI.

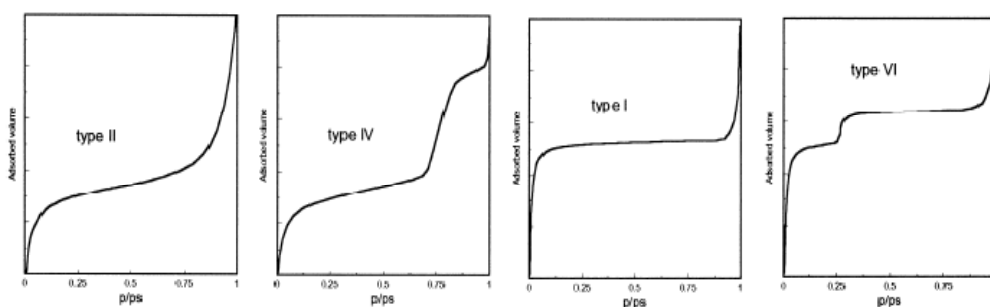


Figura3.2 Los cuatro tipos de isothermas de adsorción más comunes encontradas por adsorción de nitrógeno.

Los poros están clasificados de acuerdo su tamaño:

1. Microporos (tamaño <2nm)
2. Mesoporos (2 nm<tamaño<50nm)
3. Macroporos (tamaño>50nm)

Isotherma tipo II: Sólidos macroporosos. A presiones relativas bajas el proceso predominante es la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que a presiones relativas altas tiene lugar la adsorción multicapas: el espesor del adsorbato se incrementa progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación. La presión de la formación de la monocapa es más baja si la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es fuerte, pero el proceso de formación de monocapa y multicapa siempre está traslapado.

Isotherma tipo IV: Sólidos mesoporosos. A presiones relativas bajas el proceso no es muy diferente del que se lleva a cabo en los sólidos macroporosos. A valores de presión relativamente altos, la adsorción en los mesoporos lleva a la formación de multicapas hasta que, a una presión dependiente de las reglas tipo Kelvin (mesoporo grande-presión alta) tiene lugar la condensación con un notable incremento del volumen adsorbido. La mayoría de los catalizadores y los óxidos usados como soporte pertenecen a esta clase.

Isotherma tipo I. Sólidos microporosos. La adsorción tiene lugar también a bajas presiones relativas debido a la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. La realización del llenado requiere a menudo una presión más alta. En este caso, el llenado de los poros tiene lugar sin condensación capilar en la región de presión relativa baja (<0.3). De esta manera, se hace indistinguible el proceso de la formación de la monocapa. Una vez

que los poros se han llenado la adsorción continúa en la superficie siguiendo el comportamiento descrito para los sólidos macro y mesoporosos.

Isoterma tipo VI: sólidos ultramicroporosos uniformes. La presión a la cual se lleva a cabo la adsorción depende de la interacción superficie-adsorbato, de tal manera que si el sólido es energéticamente uniforme el proceso completo sucede a una presión bien definida. Si la superficie contiene grupos de sitios energéticamente uniformes, se espera obtener una isoterma escalonada, cada escalón corresponde a la adsorción de un grupo de sitios.

La desorción del adsorbato, después de alcanzada la saturación, es lo opuesto a la adsorción, pero la evaporación en los mesoporos generalmente tiene lugar a una presión más baja que en la condensación capilar dando una histéresis. Esto se debe a la forma del poro. Existen cuatro tipos de histéresis que se han reconocido de acuerdo con la clasificación de la IUPAC :

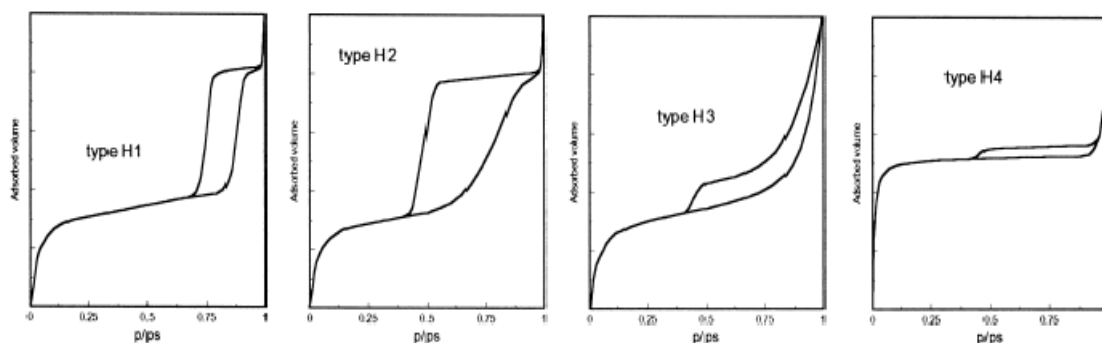


Figura3.3. Los cuatro tipos de histéresis en las isotermas de adsorción por adsorción de nitrógeno.

Histéresis tipo H1 y H2: Este tipo de histéresis es característico de sólidos que consisten de sólidos formados por partículas cruzadas por canales cilíndricos o por agregados o aglomerados de partículas esferoidales. Poros con tamaño y forma uniforme (Tipo H1) o tamaño y forma no uniforme (Tipo H2).

Tipo H3 y H4: Sólidos con poros abiertos o partículas parecidas a platos con tamaño y forma uniforme (tipo H4) o no uniforme (tipo H3).

Dos técnicas comunes para la descripción de la porosidad son la determinación del volumen total de poro y la distribución del tamaño de poro.

El volumen total de poro, se deriva de la cantidad de vapor adsorbido a valores de presión relativa cercanos a la unidad, asumiendo que los poros son llenados con el adsorbato líquido. Cuando se tiene la presencia de macroporos, la isoterma crece rápidamente cerca del valor de uno para la presión relativa [3].

Para el análisis, se utiliza la isoterma de desorción ya que ésta exhibe una presión relativa más baja trayendo como consecuencia un estado de menor energía libre, así; la isoterma de desorción está más cerca de una verdadera estabilidad termodinámica. Para el cálculo, se asume una geometría cilíndrica de los poros, usando la ecuación de Kelvin, para el nitrógeno se tiene la siguiente ecuación:

$$r_k = \frac{4.15}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right)} \quad (2)$$

Distribución del tamaño de poro. Uno de los métodos empleados para la determinación de la distribución del tamaño de poro es el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [4], éste asume que la presión relativa inicial es cercana a la unidad y que todos los poros son llenados con el líquido y que todos los poros que son vaciados durante la disminución de la presión relativa, tienen un radio promedio r_p calculado con la ecuación de Kelvin en los valores más alto y más bajo de presión relativa en el paso de desorción.

Para realizar esta caracterización, se empleó un equipo Quantachrome Autosorb-3B. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas en vacío a una temperatura de 200°C por 10 h. El método utilizado para determinar el área superficial específica fue el BET y para el diámetro de poro se utilizó el método BJH.

3.2.2 Análisis Térmico

El análisis térmico es un conjunto de técnicas instrumentales, que abarca el análisis termogravimétrico y calorimetría diferencia de barrido (TGA y DSC, respectivamente, por sus siglas en inglés) que permiten detectar y medir los cambios físicos y químicos de las sustancias, en función de la temperatura. La temperatura se sujeta a un programa controlado de temperatura.

Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios, tales como: fusión, sublimación, solidificación, cristalización, así como reacciones de oxidación, alteración, descomposición, etc.

El TGA se basa en la medición de la variación de masa de una muestra cuando se le somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de éstos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone, o bien reacciona con otros componentes.

El DSC, somete a una variación de temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico. El DSC mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo (temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento [5]. Cuando se calientan ambas celdas y se produce una transición inducida por la temperatura (por ejemplo, la pérdida de agua), la muestra absorbe parte del calor que se le está suministrando a la celda. Así, la celda de la muestra tendría una temperatura algo inferior a la celda de referencia, pero el sistema de control del equipo suministra una potencia calorífica adicional para que ambas celdas mantengan la misma temperatura. Esta potencia en exceso es proporcional a la diferencia de capacidades caloríficas entre las dos celdas y sus contenidos. De esta forma simple se obtiene la capacidad calorífica en función de la temperatura.

Los análisis de TGA/DSC se realizaron en un analizador térmico simultáneo STA i1000 usando un flujo de N₂ 10 ml/min. Se analizaron las muestras frescas (70°C) y se les aplicó un programa de temperatura controlado con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto desde temperatura ambiente hasta 800°C.

3.2.3 Difracción de rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización muy útil, que nos proporciona una información estructural muy detallada. La difracción (de los rayos X) es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales (materia ordenada). Los rayos X dispersados por varios átomos de un material, originan radiación en todas direcciones, produciéndose interferencias debido a los desfases coherentes inducidos por los vectores interatómicos que fijan la posición relativa de los átomos.

Las direcciones de difracción están determinadas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3)$$

(donde n es el orden de difracción, d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de los Rayos-X, θ es el ángulo de incidencia del rayo), por lo tanto sólo dependen de la estructura cristalina y el tamaño de la celda unidad del cristal, por lo que midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, sólo podemos conocer el aspecto y tamaño de la celda unidad. Además, como una aproximación puede estimarse el tamaño promedio de cristalito utilizando la fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

donde K es una constante, D es la dimensión cristalina media normal a los planos difractados, λ es la longitud de onda de los rayos-X, β es el ancho del pico a la altura máxima media (full width at half maximum, FWHM) y θ es el ángulo de Bragg. La identificación de las estructuras se hace mediante la base de datos Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, USA), previamente conocido como fichero ASTM, que contiene los diagramas de difracción de unos 35,000 materiales.

Para analizar las fases cristalinas de las muestras, se realizaron mediciones de Difracción de Rayos-X en un Difractómetro D-5000 usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{nm}$) y monocromador de grafito en el rayo difractado, con un paso de 0.03° , $2\theta = 10-70^\circ$ y $t=0.3\text{s}$.

3.2.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja siempre ha jugado un papel importante en la caracterización de catalizadores heterogéneos, ya que permite monitorear la interacción entre las moléculas adsorbidas y el catalizador. Una de las grandes virtudes de la espectroscopia infrarroja es su capacidad para analizar virtualmente materia en cualquier estado, ya sea líquido, como pasta, polvo, películas, fibras y gases. El mayor de los avances en la espectroscopia infrarroja fue la introducción de espectrómetros con transformada de Fourier. Este tipo de instrumentos emplean un interferómetro y explota las bases matemáticas ya establecidas de las transformadas de Fourier. La espectroscopia de transformadas de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) mejora dramáticamente la calidad del espectro infrarrojo y minimiza el tiempo para obtener los datos. La espectroscopia FTIR es una técnica que se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula en la forma que se describe a continuación.

Cuando un compuesto se expone a radiación electromagnética, absorbe energía de ciertas longitudes de onda, el que la energía de la luz sea absorbida o no, depende tanto de la estructura del compuesto como de la longitud de onda o la frecuencia de la radiación (600 a 4000 cm^{-1} para el IR medio). Al absorber la molécula energía proveniente de la radiación que se le incide, se dice que pasa a un estado excitado, en consecuencia debe disipar de algún modo dicha energía para volver a su estado inicial o basal. Para disipar el excedente de energía la molécula puede incrementar la amplitud de su movimiento, haciendo que los enlaces se alarguen, flexionen o giren. Otra forma en que la molécula reacciona a la absorción de energía pueden dar como resultados un cambio en la forma y tamaño de su nube de electrones e incluso la pérdida o aceptación de electrones, la emisión de fotones, etc. [6].

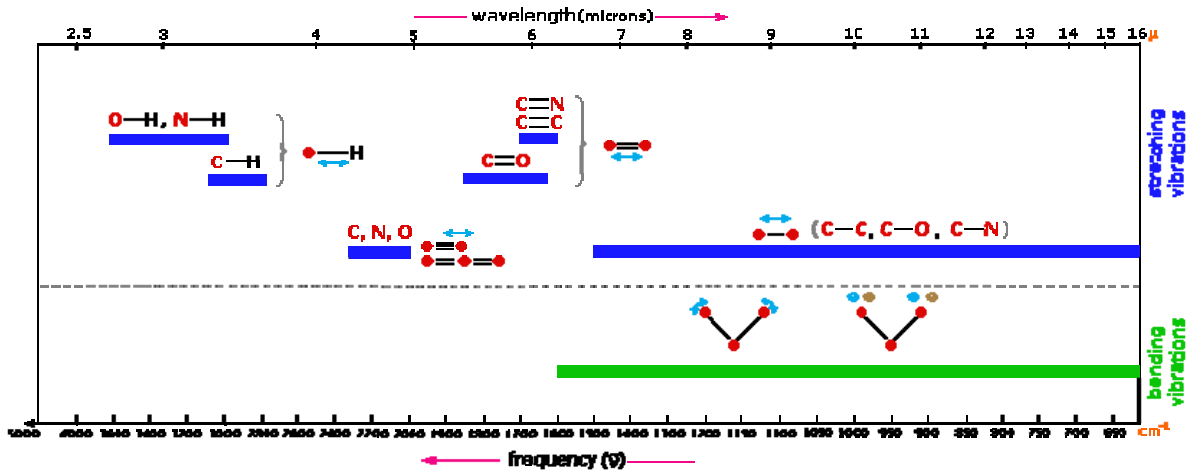


Figura 3.4. Frecuencia de vibración de ciertos enlaces.

Los movimientos vibracionales de los componentes de un enlace químico tienen frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo. Las oscilaciones inducidas por ciertos modos vibracionales pueden provocar que cuando un haz de radiación infrarroja incide sobre la materia, si las frecuencias están en resonancia, se produzca un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes.

Los átomos implicados en el enlace, el entorno químico de dicho enlace y la concentración de los enlaces presentes, tienen un comportamiento característico. Esta técnica de caracterización nos permite detectar hasta que temperatura tenemos grupos OH⁻ superficiales o quimisorbidos en los materiales, así como la presencia de materia orgánica (restos de alcóxido y alcohol que no hayan reaccionado y grupos funcionales [7-8]). Los espectros FTIR se obtuvieron en un equipo IRAffinity equipado con un modulo ATR, marca Shimadzu, en un intervalo de energía de 4000-350 cm⁻¹.

3.2.5 Espectroscopia Raman

Esta espectroscopia es complementaria a la infrarroja, ya que también está relacionada con el estudio de las vibraciones de las moléculas y se conoce como espectroscopia Raman; las frecuencias que utiliza, están en el intervalo visible del espectro electromagnético. La espectroscopia Raman no estudia luz transmitida, en su lugar, estudia la luz dispersada por

la muestra. Ésta técnica se aplica a sólidos (polvos, capas, monocristales, etc.), líquidos puros o soluciones en cualquier solvente.

La dispersión es la desviación de luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa, da lugar a la dispersión de la luz incidente. Existen dos tipos básicos de dispersión:

Elástica. Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh.

Inelástica. Dentro de la inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) y, la que tiene frecuencia más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente.

Es la luz dispersada inelásticamente a la que se le llama dispersión Raman. Existen dos tipos: la de menor frecuencia (Raman-Stokes) y la de mayor frecuencia que la luz incidente, que recibe el nombre de dispersión Raman anti-Stokes.

En la dispersión Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente [9] (figura 3.5).

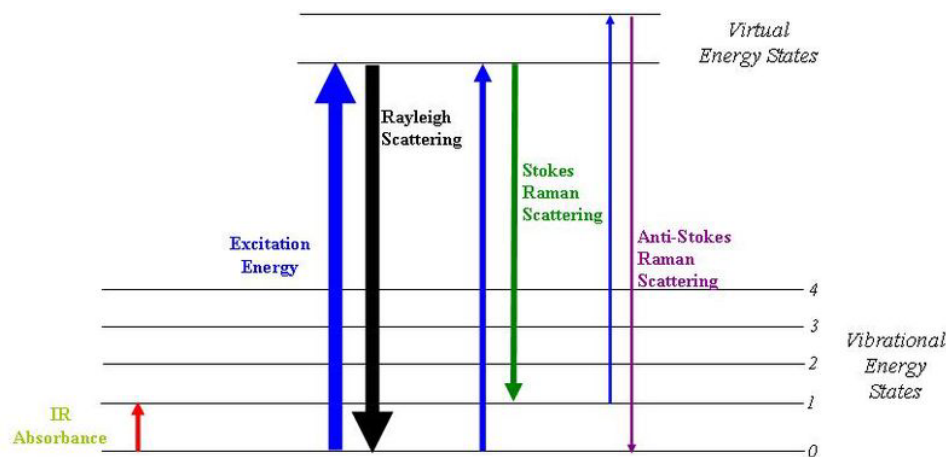


Figura 3.5. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman.

La caracterización por espectroscopia Raman se llevó al cabo en un sistema dispersivo Raman Thermo Nicolet Almega con una longitud de onda de emisión de 532 nm usando un laser de Nd:YVO4 con un poder nominal de 25mW. Las rejillas de resolución espectral se

ajustaron a una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros fueron registrados a temperatura ambiente de 4250 a 100 cm^{-1} con un tiempo de exposición de 1 segundo.

3.2.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones (XPS) es una técnica poderosa de análisis cuantitativo no destructivo, sensible exclusivamente a las primeras capas de la superficie de los sólidos ($20\text{-}30\text{\AA}$), lo que permite obtener información sobre las propiedades químicas, físicas y electrónicas de los mismos. La característica más importante de la espectroscopia de fotoelectrones es el permitir diferenciar distintos estados de oxidación y coordinación de los átomos en las muestras sólidas analizadas, así como el estudio de perfiles de composición.

El principio de la técnica, es la emisión de electrones en los átomos por la absorción de fotones (efecto fotoeléctrico). La excitación de rayos X es utilizada para inducir la emisión de electrones en los niveles cercanos al núcleo.

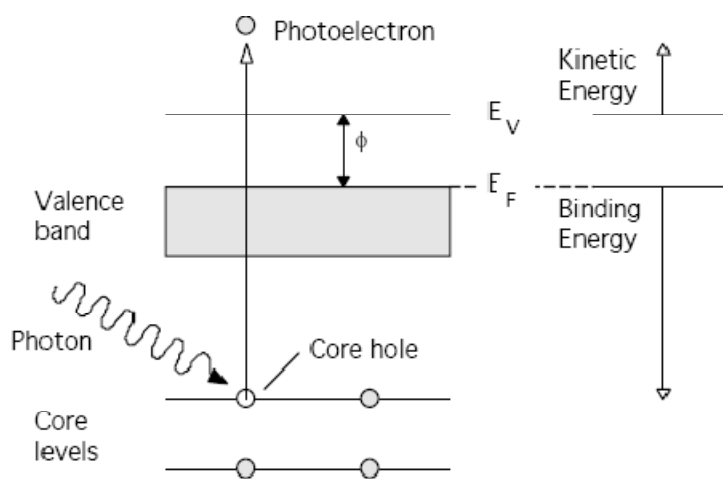


Figura 3.6. Proceso de fotoemisión

Un fotón con energía $h\nu$ penetra la superficie y es absorbida por un electrón con una energía de enlace E_b debajo de un nivel vacío, que entonces emerge del sólido con una

energía cinética ($h\nu - E_b$). Los electrones en los cuales la energía de enlace es menor a la energía de excitación de los rayos X son expulsados de la posición en que se encuentran. [10] (ver figura 3.6)

Se utilizó un espectrofotómetro Thermo VG Scientific ESCALAB 250 equipado con un analizador hemiesférico. El espectrofotómetro fue operado con un paso constante de energía con un monocromador de $AlK\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV). La fuente de rayos X se operó a 10 mA y 15 kV. Las energías de amarre (binding energy) se referenciaron al pico C (1s), el cual está ubicado a 284.6eV (carbón adventicio).

3.2.7 Espectroscopia UV-Vis Reflectancia Difusa

La espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (RD) es utilizada para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de un sólido. Mediante la caracterización por espectroscopia UV-Vis RD podemos obtener información sobre las posibles transiciones electrónicas en el sólido que se estudia, a través de los espectros de absorción. En principio es posible describir cualquier transición especificando el tipo de orbitales que están involucrados en el semiconductor. La energía de banda prohibida de los materiales determinada por métodos ópticos no depende de variables, como la temperatura o de la incertidumbre en los estados excitados como cuando es determinada por conductividad eléctrica, constantes de Hall, y técnicas de fotoconductividad. El estudio de la pendiente en la curva de absorción muestra que hay una caída exponencial; el análisis de ésta caída se ha sugerido como el método más apropiado para determinar la posición de la energía de banda prohibida. De igual forma, la sección lineal en el espectro de reflectancia difusa se ha tomado como medida de la E_g ; Shapiro fue uno de los primeros investigadores en medir la E_g por extrapolación en la porción lineal del espectro con el eje x [11] (ver figura 3.7).

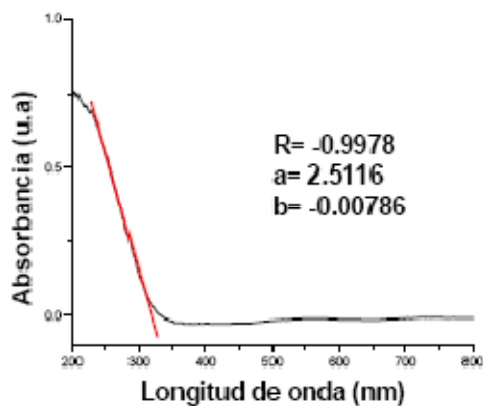


Figura 3.7. Cálculo de la energía de banda prohibida, E_g .

Para un correcto análisis de la E_g , el espectro de reflectancia debe ser corregido por la ecuación de Kubelka-Munk que es una magnitud proporcional al coeficiente de extinción (α):

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (5)$$

Finalmente el valor de la energía de banda prohibida es obtenido a través del gráfico $[F(R) \times h\nu]^{1/2}$ vs energía, también llamado gráfico de Tauc [12].

Los espectros de polvos se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis Scan, Varian, equipado con esfera de integración. En intervalo de medición se realizó entre 200 y 800 nm de longitud de onda a temperatura ambiente.

3.3 Fotocatálisis

3.3.1 Sistema de reacción

La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó siguiendo la degradación de las moléculas, fenol y ácido 2,4-diclorofenoxiacético, ambos contaminantes de amplio impacto, en el dispositivo mostrado en la figura 3. 8.

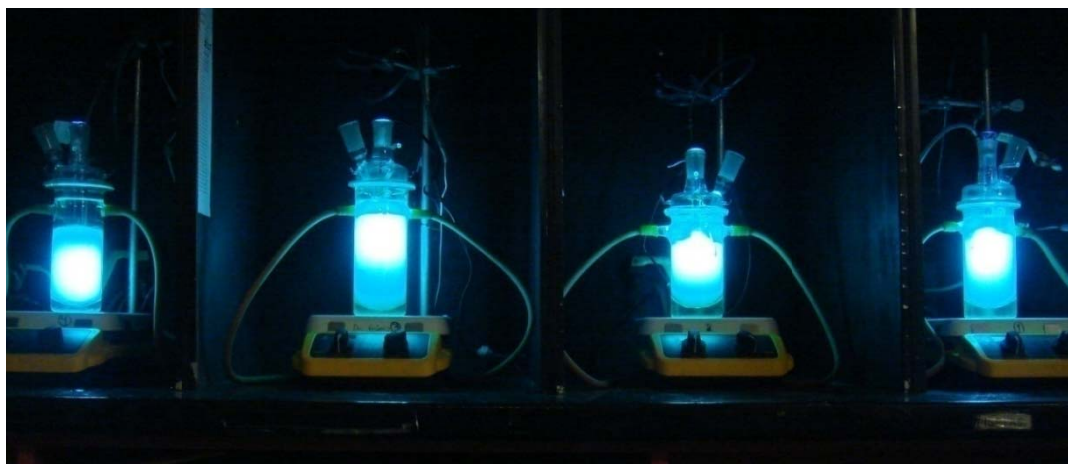


Figura 3.8. Dispositivo para la Fotocatálisis.

La evaluación se llevo al cabo en un reactor de vidrio anular, diseñado en el área de EcoCatal. El reactor fue diseñado de tal manera que durante todo el experimento la lámpara UV de baja intensidad quedara completamente sumergida en la solución contaminante.

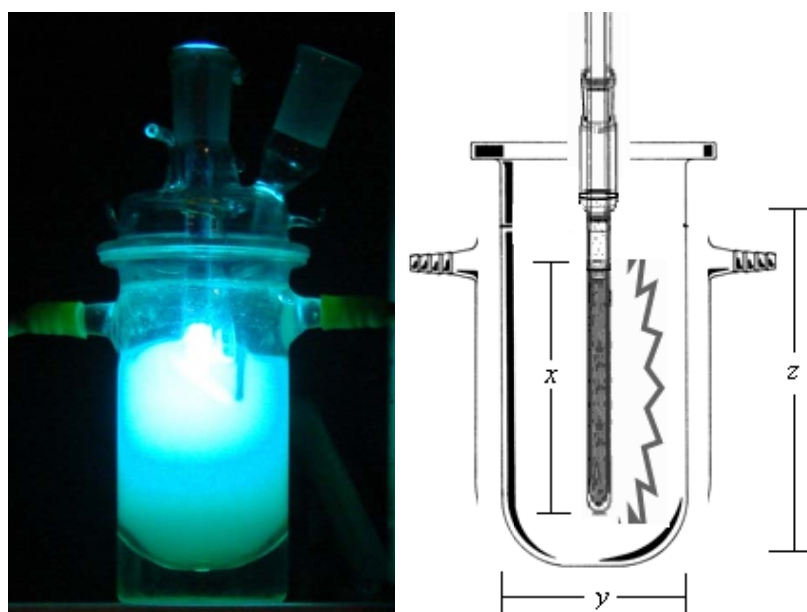


Figura 3.9. Descripción del fotorreactor.

El reactor, mostrado en la figura 3.9, permite tener un control y monitoreo sobre varios parámetros importantes como el oxígeno disuelto, pH, agitación y temperatura. La intensidad/vida útil de las lámparas, fue monitoreada con un radiómetro digital UVX de la marca UVP, equipado con un sensor UVX-25 de onda corta a 254 nm, esto para garantizar que la intensidad sea constante durante todos los experimentos. Para llevar a cabo la reacción, se introducen 200 ml de la solución contaminante con una concentración de 30 ppm y 0.2 g del fotocatalizador en el reactor. Previamente, la solución del contaminante es burbujeada por un periodo mínimo de 3 horas, para alcanzar una cantidad de oxígeno disuelto aproximada de 5 mg/L; esta cantidad es medida con un medidor oxy-check de la marca HANNA instruments modelo HI 9147-04. El reactor se mantuvo bajo reflujo conservando una temperatura de 20°C.

Para evitar que se obtengan medidas erróneas, la solución y el fotocatalizador se agitan constantemente por 30 minutos (en la oscuridad), con la finalidad de que los procesos de adsorción-desorción lleguen a un equilibrio y no compitan con los procesos fotocatalíticos. Durante toda la reacción fotocatalítica, se mantiene un flujo constante de aire de 2 ml/seg con agitación constante (Air-Pump BOYU S-4000B). Pasado los 30 minutos, la suspensión es irradiada con una lámpara de mercurio de alta presión (Lámpara UV marca Pen-Ray UVP, emisión a 254 nm, 2.16 watts, 18 mA, intensidad: 2.5 mW/cm²). Para seguir la degradación del compuesto, se obtendrá una primera muestra de 3 ml a 10 minutos de iniciada la reacción, una segunda muestra a los 20 minutos y el resto cada 20 minutos hasta completar 3 h.

3.3.2 Determinación de la concentración

Las muestras recolectadas son analizadas por espectrofotometría UV-Vis de líquidos, donde punto a punto se puede seguir la descomposición de la molécula en estudio. Para evitar la interferencia de sólidos suspendidos en el análisis de UV-Vis de líquidos, cada extracción de las muestras pasa por un filtro de nylon de 0.45 µm de poro, para después ser analizada en un espectrofotómetro Varian, UV-Vis Cary-100 Scan.

La influencia de la concentración inicial del soluto en la velocidad de reacción de la degradación fotocatalítica de la mayoría de los compuestos orgánicos está descrita por una cinética de pseudo-primer orden, la cual sigue el modelo de Langmuir–Hinshelwood [13]. Este ha sido modificado para adecuarse a las reacciones que ocurren en interfases sólido-líquido. De acuerdo a la siguiente ecuación:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r KC}{(1 + KC)} \quad (6)$$

donde r y C son la velocidad de desaparición y la concentración inicial del pesticida respectivamente. K representa la constante de equilibrio de adsorción de las moléculas del herbicida sobre las partículas de TiO_2 y k_r la velocidad limitante de la reacción a la máxima cobertura bajo condiciones experimentales. Integrando la ecuación 6, tenemos:

$$t = \frac{1}{Kk_r} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{(C_0 - C)}{k_r} \quad (7)$$

aquí, t es el tiempo en minutos requerido para convertir C_0 en C . Para soluciones muy diluidas, como en nuestro caso (soluciones en ppm), el segundo término de la ecuación 7 es despreciable comparado con el primer término; así a bajas concentraciones del soluto, de tal forma que obtenemos (pseudo primer orden) [14]:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_r K t = k' t \quad (8)$$

Donde k' representa la constante de velocidad aparente para la degradación fotocatalítica.

Así, el tiempo de vida media puede ser calculado a partir de:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k'} \quad (9)$$

Para poder realizar el análisis cinético de la reacción, se grafica el logaritmo natural del cambio de la concentración vs tiempo de irradiación, de esta manera obtenemos k' de la pendiente de las curvas, y así poder obtener el tiempo de vida media de la cinética.

3.3.3 Determinación del carbón orgánico total

Para comprobar la efectiva fotodegradación/mineralización de la molécula en estudio, se llevo a cabo un análisis de carbón orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés). La muestra de agua se inyecta en una cámara de reacción, a 680°C, rellena con un catalizador de oxidación de platino. El agua se vaporiza y el carbono (orgánico e inorgánico) se oxida a CO₂ por combustión. Este CO₂ generado se transporta, en corriente de aire, y se mide en un analizador de infrarrojos no dispersivo, NDIR, por sus siglas en inglés.

En el procedimiento anteriormente descrito, se determina el carbono total (TC, por sus siglas en ingles). Para obtener una medición verdadera del pesticida, se debe medir también el carbono inorgánico (IC, por sus siglas en ingles), para obtener el TOC por diferencia (TOC= TC-IC).

Para la determinación del IC, se mide inyectando la muestra en una cámara de reacción distinta, que contiene ácido clorhídrico. Bajo condiciones ácidas todo el IC se convierte en CO₂, que también es analizado en el infrarrojo. En estas condiciones el carbono orgánico no se oxida, por lo que sólo se determina el IC. En la mayoría de las muestras de agua, la fracción de IC es muy superior a la fracción de TOC, por lo que, en numerosas ocasiones, se elimina previamente el IC. Para ello se acidifican las muestras a pH ≤2 (a fin de convertir el IC en CO₂) y a continuación se purga la muestra burbujeándola con un gas puro (para eliminar el CO₂ por arrastre), a esta determinación se denomina carbono orgánico no purgable (NPOC, por sus siglas en ingles). En estas condiciones, si IC=0, entonces ya que TOC=NPOC+IC: TOC=NPOC [15].

Cabe señalar que con los análisis de NPOC, se produce la pérdida de sustancias orgánicas volátiles, por lo que antes de realizar cualquier análisis se hicieron las curvas de calibración correspondientes para garantizar fotodegradación de la molécula y no la pérdida por el burbujeo de aire.

Las mediciones de TOC se realizaron en un equipo TOC-V CSN con un detector de infrarrojo no dispersivo, marca Shimadzu.

Referencias

- [1] IUPAC, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- [2] A. Clark; The theory of adsorption and catalysis, Ed. Academic press, Inc. 1970.
- [3] S. J. Gregg, K. S. W. Sing; Adsorption, surface area and porosity, 2nd edition, Ed. Academic pres, Inc. 1995.
- [4] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda; J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- [5] D. Dollimore; Analytical Instrumentation Handbook, Editor G. Wood Ewing, 2nd edition, Ed. Mercel Decker Inc, 1990.
- [6] J. K. Gillie, J. Hochlowski, G. A. Arbuckle-Keil; Anal. Chem. 72 (2000) 71.
- [7] B. Stuart; Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications. Ed. Wiley, 2004.
- [8] R. R. Hill, D. A. E. Rendell; The interpretation of infrared spectra: A programmed introduction, Ed. Heyden, 1975.
- [9] E. Le Ru, P. Etchegoin; Principles of surface enhanced Raman spectroscopy, Ed. Elsevier, 2009.
- [10] L. C. Feldman, J. W. Mayer; Fundamentals of surface and thin film analysis, Chap. 9. Ed. North-Holland. 1987.
- [11] I. P. Shapiro; Opt. Spektrosk. 4 (1958) 256.
- [12] R. López, R. Gómez, M. E. Llanos; Catal. Today 148 (2009) 103.
- [13] H. Al-Ekabi, N. Serpone, E. Pelizzetti, C. Minero, M. A. Fox, R. B. Draper; Langmuir 5 (1989) 250.
- [14] J. M. Herrmann; Catal. Today 53 (1999) 1159
- [15] TOC-V CSH/CSN total organic carbon analyzer, USER'S MANUAL, Shimadzu corporation, Kyoto Japan, 2001.

4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Propiedades texturales

Las isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno para los materiales $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ calcinados a 500°C se muestran en la figura 4.1. Como puede observarse corresponden al tipo IV, el cual es característico de materiales mesoporosos [1] y presentan una histéresis tipo H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC; este tipo de histéresis es característico de sólidos formados por partículas cruzadas por canales cilíndricos o por agregados o aglomerados de partículas esferoidales con poros de tamaño y forma uniforme-

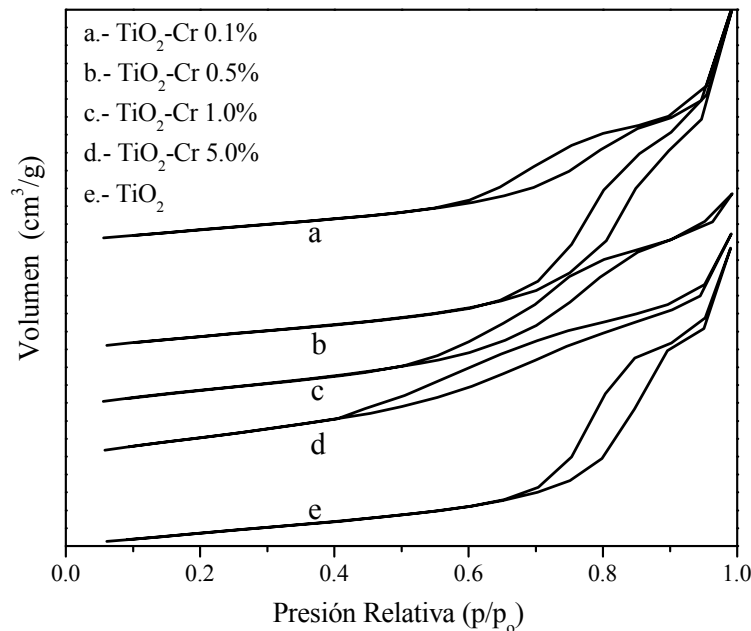


Figura 4.1. Isothermas adsorción-desorción; $\text{TiO}_2\text{-Cr}$. a) 0.1, b) 0.5, c) 1.0, d) 5.0% y e) sol-gel.

A bajas temperaturas las moléculas del adsorbato se depositan primeramente en la superficie de los microporos que existen ($p/p_0 < 0.2$) y a medida que se incrementa la presión, las moléculas del adsorbato forman una monocapa sobre la superficie del sólido. La formación de multicapas del adsorbato sobre el sólido da lugar a la porción final, donde al aumentar la presión, las interacciones adsorbato-adsorbato aumentan y existe una rápida

condensación en los mesoporos ($p/p_0 > 0.9$), en esta región es donde se realiza el cálculo de BJH para determinar la distribución y volumen de los mesoporos.

A bajos contenidos de dopaje (0.1 y 0.5 % peso) en las muestras, la distribución de tamaño de poro muestra una distribución monomodal, figura 4.2. Cuando el contenido alcanza el 1.0%, empieza a observarse otro tamaño de poro en la distribución; mientras que al contenido más alto de dopaje (5%) se observa claramente la distribución bimodal, la cual se atribuye a la posible formación conglomerados de óxido de cromo en superficie. El resultado del área superficial específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro se resumen en la tabla 4.1, donde puede observarse el aumento en el área superficial específica con el aumento de contenido de dopante.

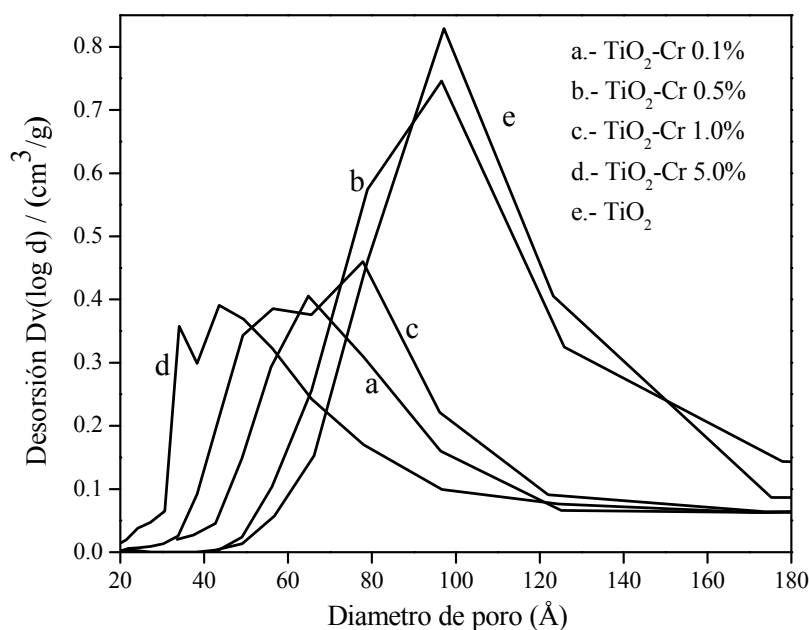


Figura 4.2. Distribución de tamaño de poro para los materiales de TiO_2 puro y dopado con Cr a distintos porcentajes.

En catálisis heterogénea, un área superficial específica grande, por lo general, promueve una rápida oxidación de las moléculas; sin embargo, en las reacciones de fotocatalisis heterogénea, el área superficial tiene un efecto de menor importancia cuando es comparado con otras propiedades fotofísicas, como lo son las fases cristalinas y la energía de banda prohibida, por señalar algunas.

Tabla 4.1. Valores área BET, volumen y tamaño promedio de poro por el método BJH para los materiales TiO₂-Cr dopado, TiO₂ sol-gel y P25.

Contenido dopante (% en peso)	Área superficial específica (m ² /g)	Volumen promedio de poro (cm ³ /g)	Tamaño promedio de poro (Å)
0.1	68	0.21	65
0.5	78	0.31	97
1.0	99	0.21	49
5.0	113	0.22	34
TiO ₂	72	0.30	95
p25	50	0.18	33

En la tabla 4.1, se puede observar que al dopar el TiO₂ sintetizado por el método sol-gel con Cr al más bajo porcentaje (0.1%), este disminuye su área de 72 a 68 m²/g; sin embargo esta sigue siendo mayor que la del TiO₂ comercial más usado (p25 de Degussa) 50 m²/g.

Las isotermas de las muestras TiO₂-Cu se muestran en la figura 4.3. La forma de las isotermas en a, b, c y e, al igual que las obtenidas para los materiales dopados con cromo, corresponden a sólidos mesoporosos tipo IV, y presentan una histéresis tipo H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [1].

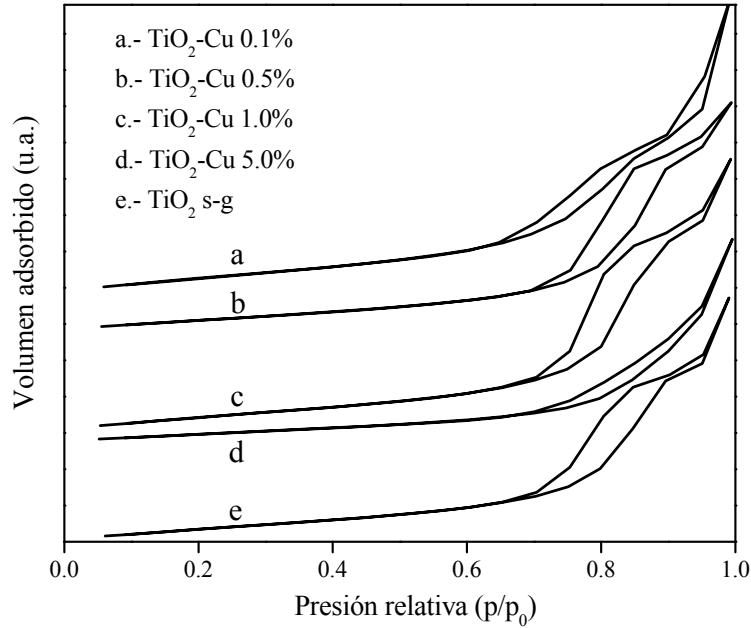


Figura 4.3. Isotermas adsorción-desorción; TiO₂-Cu, a) 0.1, b) 0.5, c) 1.0, d) 5.0% y e) sol-gel.

La isoterma d, es una isoterma tipo II, típica en materiales macroporosos, con una histéresis tipo H3 que corresponden a un sólido con poros en forma de placas, con tamaño y forma uniformes; lo que indica, que a altos contenidos de cobre la forma de los poros es modificada; con llevando a una disminución en área superficial específica.

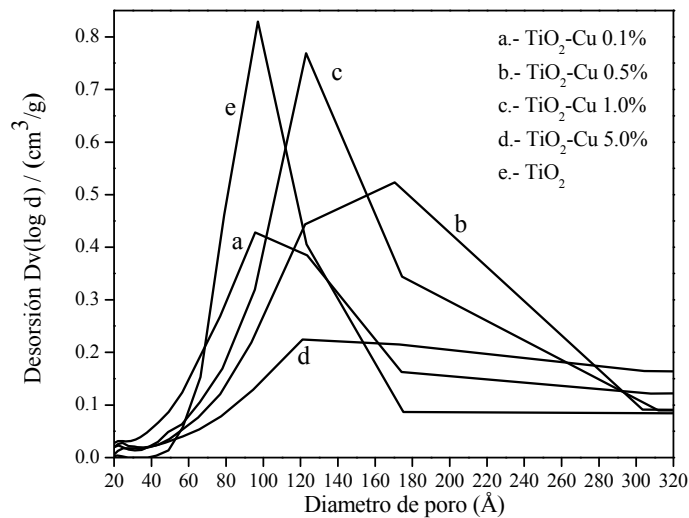


Figura 4.4. Distribución de tamaño de poro para los materiales de TiO₂ puro y dopado con Cu a distintos porcentajes.

La distribución de tamaño de poro, figura 4.4, nos indica que hay una variedad en tamaño de poro que va desde 80 a 180 Å; por la forma de los poros en d se observa que no hay un máximo en el tamaño tan definido como a-c, pero que si tiene forma uniforme.

El área superficial específica, calculada por el método BET, muestra que no existe una clara tendencia dependiente del porcentaje cobre incorporado, aunque a todos los porcentajes de dopado se observa un aumento en el área comparado con el TiO₂ comercial (p25).

Tabla 4.2. Propiedades texturales TiO₂-Cu a varios porcentajes.

Contenido dopante (% en peso)	Área superficial específica (m ² /g)	Volumen promedio de poro (cm ³ /g)	Tamaño promedio de poro (Å)
0.1	89	0.33	95
0.5	76	0.31	121
1.0	80	0.30	123
5.0	52	0.22	121
TiO ₂	72	0.33	95
p25	50	0.18	33

Es de resaltar, que por la forma de los poros en el material dopado al 5.0%, el área disminuye en un 45% comparado con el valor más alto 89 m²/g con un contenido de cobre del 0.1%, tabla 4.2. La figura 4.5 muestra las isotermas de adsorción-desorción correspondientes a las muestras de TiO₂-Mo, por simplicidad solo se muestran las que tienen un contenido del 0.5 y 5.0 % en peso. Como característica de los sólidos mesoporosos de TiO₂, los dopados con Mo exhiben claramente una isoterma tipo IV.

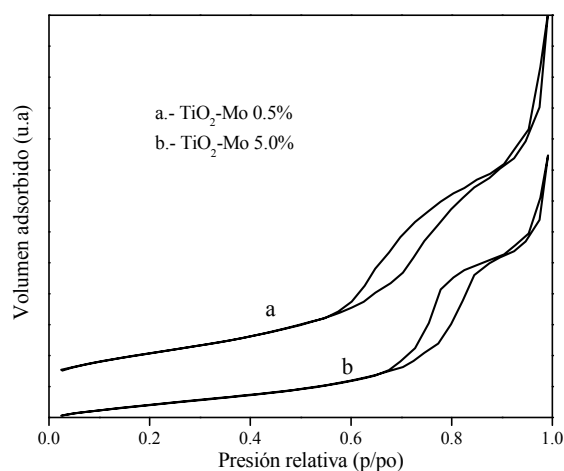


Figura 4.5. Isotermas adsorción-desorción; TiO₂-Mo, a) 0.5 y d) 5.0%.

En las 4 muestras de molibdeno se observó una histéresis tipo H1, a presiones relativas entre un 0.57 y 0.87 (p/p_0) relacionadas con la condensación capilar por la interacción adsorbato-adsorbato. Los sólidos están contruidos por partículas, agregados o aglomerados esferoidales con tamaño de poro y forma (atravesados por canales cilíndricos).

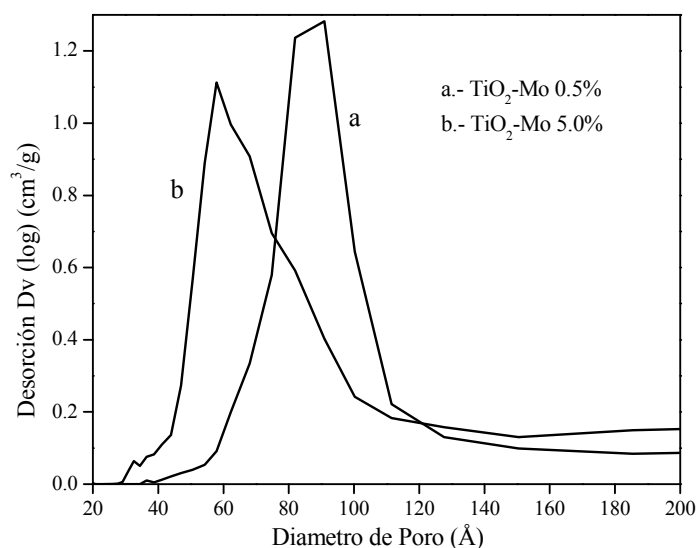


Figura 4.6. Distribución promedio de tamaño de poro para los materiales de TiO_2 puro y dopado con Mo a distintos porcentajes: a) 0.5 y b) 5.0%.

La distribución de tamaño de poro monomodal (figura4.6), derivada de la rama de desorción de las isotermas, indica una relativa regularidad en los poros de 90 Å. Al aumentar el contenido al 5.0% los mesoporos decrecen (58 Å) y aumenta el área a 155 m^2/g , donde los conglomerados de óxido de molibdeno en superficie juegan un papel importante [2]. Como se observa en la tabla 4.3, todos los materiales dopados superan en superficie específica tanto al dióxido de titanio puro como al material comercial p25.

Tabla 4.3. Propiedades texturales TiO_2 -Mo a varios porcentajes.

Contenido dopante (% en peso)	Área superficial específica (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (Å)
0.1	96	0.35	91
0.5	94	0.35	81
1.0	86	0.27	88
5.0	155	0.50	58
TiO_2	72	0.33	95
p25	50	0.18	33

4.1.1 Dimensión fractal

La dimensión fractal, D_s , es un indicativo del aspecto, capacidad de adsorción y permeabilidad de un sólido; también, puede considerarse como la “suavidad” o “aspereza” característica de un sólido. La dimensión fractal puede ser relacionada de manera directa con el nivel de rugosidad de un área superficial ya sea de un material puro o dopado [3].

De un tratamiento de las ecuaciones de Frenkel-Halsey-Hill, tanto para la rama de adsorción y desorción de las isothermas, se obtienen las curvas de la figura 4.7 en las cuales se muestra el valor obtenido, D_s , de los nanomateriales dopados. De manera demostrativa solo se presenta la figura 4.7, obtenida al contenido más bajo de dopaje con cromo (0.1%), obteniéndose graficas similares para los iones dopantes de cobre y molibdeno a distintos contenidos.

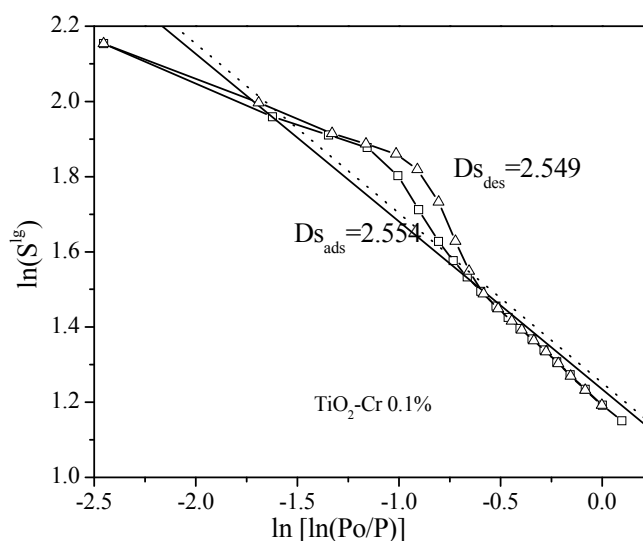


Figura 4.7. Análisis fractal Frenkel-Halsey-Hill de las isothermas adsorción-desorción.

En la tabla 4.4, se resumen los valores obtenidos de la dimensión fractal para todos los materiales dopados. Como puede observarse, el valor D_s es sensible al dopaje. Al comparar los valores de las tablas 4.1, 4.2, y 4.3 con los obtenidos de D_s se observa claramente que los materiales con mayor área superficial específica son los que presentan un mayor valor de D_s ; un valor bajo implica que las paredes de los poros están “suavizadas” mientras un valor mayor implica que la superficie es más “rugosa”. Consecuentemente, los materiales más rugosos son los de mayor área específica.

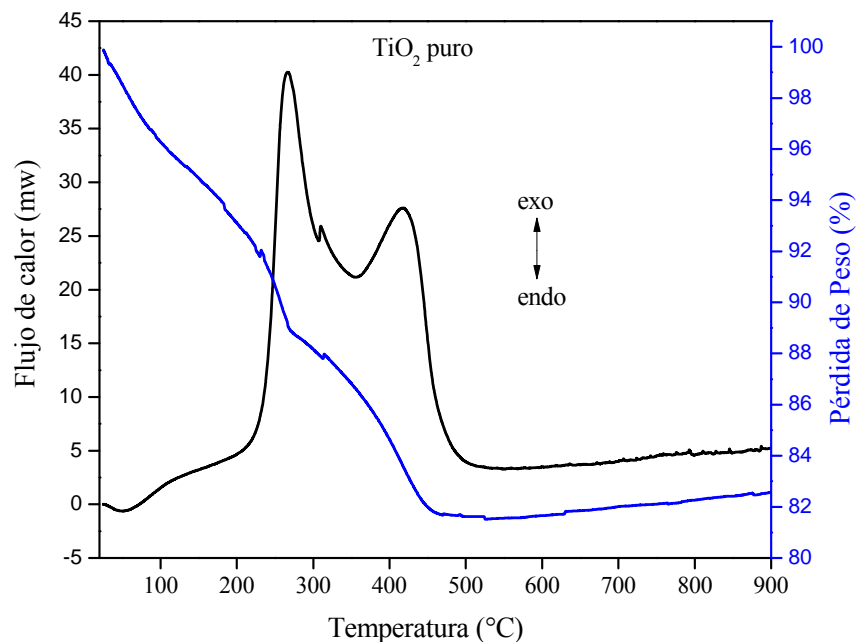
Tabla 4.4. Dimensión fractal para todos los materiales dopados, obtenida de las isotermas de adsorción-desorción.

Dimensión fractal			
TiO ₂ puro	2.467		
Contenido dopante	TiO ₂ -Cr	TiO ₂ -Cu	TiO ₂ -Mo
0.1	2.549	2.525	2.497
0.5	2.479	2.491	2.472
1.0	2.624	2.507	2.453
5.0	2.651	2.483	2.507

Para los materiales dopados con Cr y Mo, el mayor contenido (5.0%) es el que presenta la mayor rugosidad, contrariamente a los materiales dopados con Cu, donde el contenido más bajo (0.1%) es el que presenta mayor área superficial específica y rugosidad. Si se comparan los materiales dopados a los distintos porcentajes con el dióxido de titanio puro, se observa que en cualquier caso, la introducción de los iones dopantes evita el colapso de los poros, dando superficies más porosas.

4.2 Análisis térmico

En la figura 4.8, se observa el comportamiento térmico del material TiO₂ puro. En el termograma TG (línea azul) pueden observarse 3 pérdidas importantes de peso, la primera localizada de 25 a 120°C aprox. donde se lleva a cabo la desorción de agua superficial, con una pérdida de masa del 4 por ciento. La segunda, de 120 a 290°C que corresponde a una pérdida aproximada del 9 por ciento, por la eliminación de nitratos restantes de la síntesis. La tercera pérdida importante se ubica entre los 290-465°C correspondiente a la combustión de precursores remanentes y a la eliminación de agua estructural (OH⁻), con una pérdida aproximada de 8% [4-5].

Figura 4.8. TGA-DSC de TiO_2 puro.

El termograma DSC (línea negra) de la figura 4.8, corresponde al análisis TG, donde a aproximadamente a 100°C se observa ligeramente un pico exotérmico correspondiente a la desorción de agua; el pico exotérmico en 260°C corresponde a la eliminación de materia orgánica; y finalmente el pico a 420°C corresponde a la cristalización del dióxido de titanio amorfo a anatasa [6-7].

En la figura 4.9, se muestran los resultados TGA de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ dopado al 0.1, 0.5, 1.0 y 5.0%. Las pérdidas de peso en la figura 4.9 corresponden a las de la figura 4.8. Los contenidos 0.1, 1.0 y 5.0 % peso, exhiben un comportamiento similar; una primera pérdida del 6% ($100\text{-}94^\circ\text{C}$), seguida de una del 8% (de $94\text{-}86^\circ\text{C}$) y la tercera pérdida importante de $86\text{-}80^\circ\text{C}$, con un pérdida del 6%.

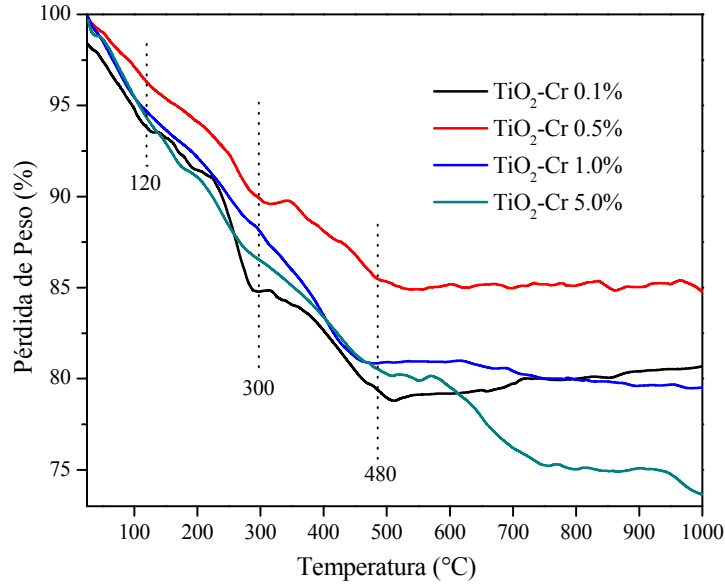


Figura 4.9. TGA de TiO₂-Cr a distintos porcentajes.

La muestra dopada al 0.5% exhibe una pérdida menor comparada con los demás sistemas. Del análisis DSC, en la figura 4.10, el pico exotérmico cercano a 265°C es atribuido a la combustión de los nitratos de cromo y a la formación de óxidos de cromo (CrO₃ y Cr₂O₃) [8].

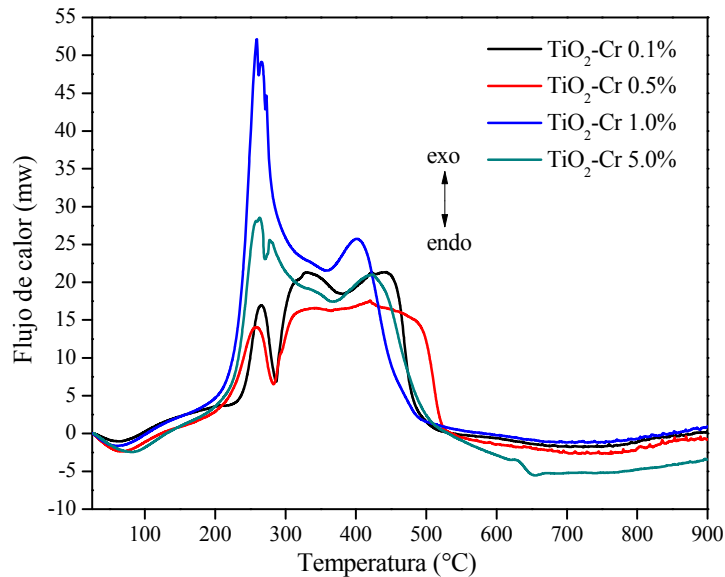


Figura 4.10. DSC de TiO₂-Cr a distintos porcentajes.

A bajos porcentajes (0.1 y 0.5%) la mayor parte del cromo está incorporado en red, dejando muy pocos nitratos en superficie. Al 1.0%, la mayor parte del cromo esta en forma de

nitratos; mientras que al dopaje más alto, 5.0%, el cromo se encuentra disperso en forma de óxido.

Los picos exotérmicos (figura 4.10), en la región de comprendida entre 330 a 450 °C, corresponden a la cristalización del dióxido de titanio amorfo en anatasa, donde las variaciones en la aparición de los picos puede suponerse al rearrreglo en la estructura octaédrica del TiO_2 debido la sustitución de los iones de cromo por los de titanio en la red del TiO_2 [7].

El análisis termogravimétrico del sistema TiO_2 -Cu (figura 4.11) muestra la misma tendencia en los termogramas TG mostrados en la figura 4.9. La primera pérdida localizada entre 25-30°C; la segunda de 130-230°C y la tercera 230-420°C; que corresponden a desorción de agua superficial, la eliminación nitratos restantes de la síntesis y finalmente la combustión de precursores remanentes (alcóxido) y eliminación de agua estructural (OH), respectivamente.

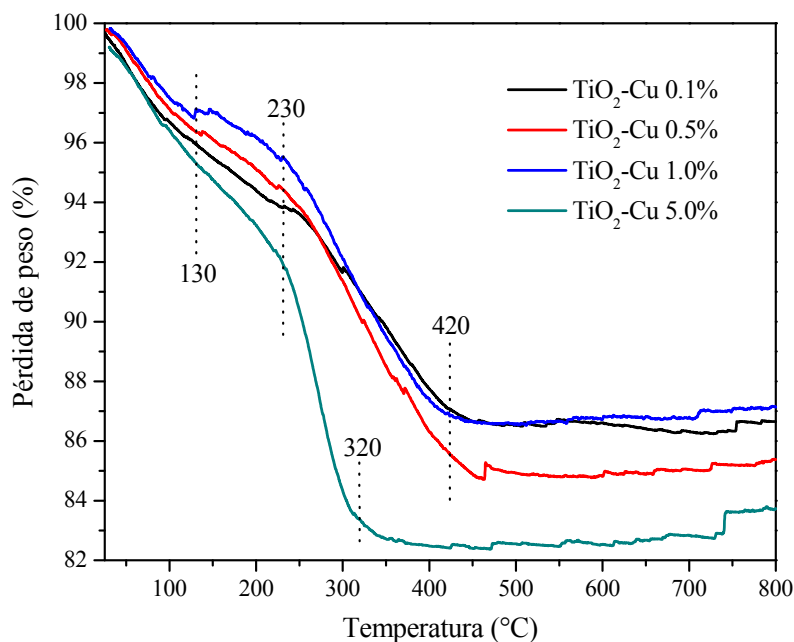


Figura 4.11. TGA de TiO_2 -Cu a distintos porcentajes.

El material TiO_2 -Cu 5.0 %, muestra una mayor pérdida en de agua, nitratos y agua estructural.

El análisis DSC, figura 4.12, muestra dos grupos de picos exotérmicos. El primer pico alrededor de 265 °C correspondiente a la descomposición térmica de los nitratos de cobre.

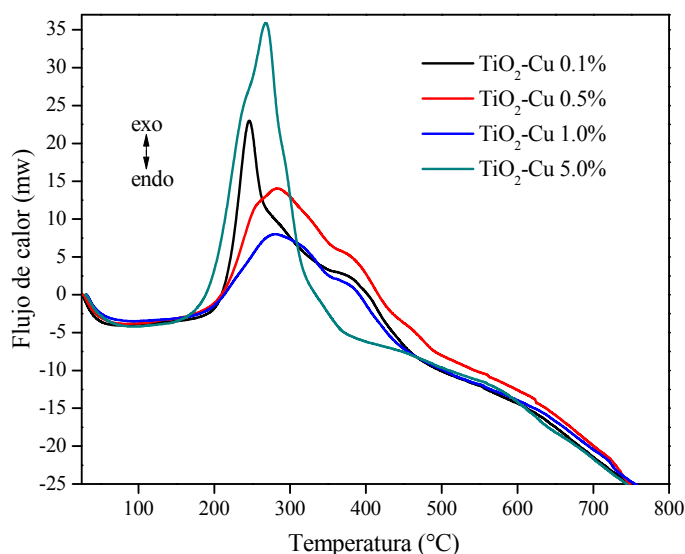


Figura 4.12. DSC de TiO₂-Cu a distintos porcentajes.

Al 5.0% de dopaje con cobre se observa que la mayor parte de cobre se encuentra como nitrato. El segundo pico se encuentra entre los 350-480°C corresponden a la cristalización del dióxido de titanio amorfo en anatasa.

La pérdida de peso en los materiales modificados con molibdeno, figura 4.13, no muestran un comportamiento distinto al material de TiO₂ puro.

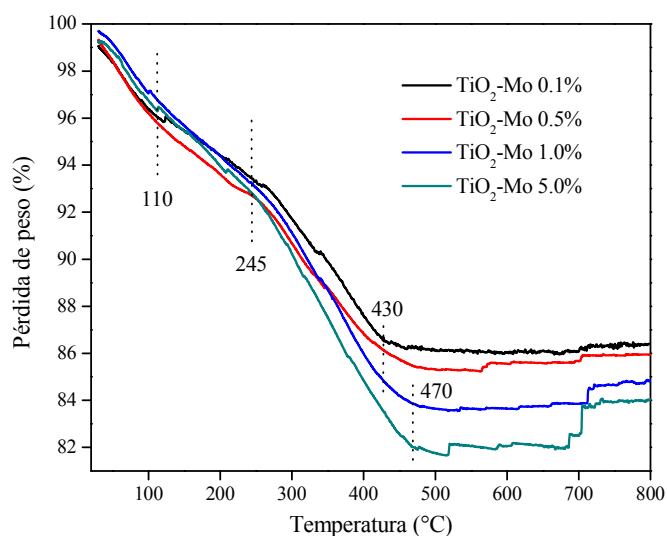


Figura 4.13. TGA de TiO₂-Mo a distintos porcentajes.

En la figura 4.13, las pérdidas de peso son aproximadamente las mismas que las encontradas tanto el material puro (figura 4.8) como los dopados con iones de cromo (figura 4.9) y de cobre (figura 4.11); sin notarse una pérdida de masa adicional debida a los precursores.

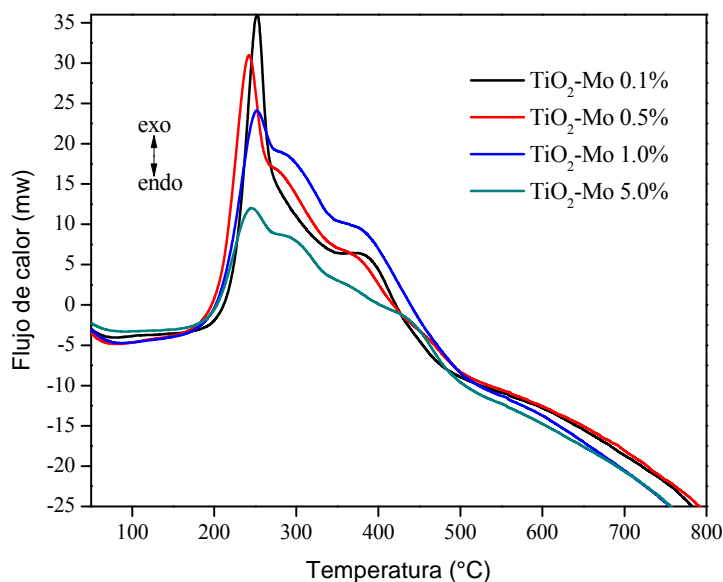


Figura 4.14. DSC de $\text{TiO}_2\text{-Mo}$ a distintos porcentajes.

De manera similar, la figura 4.14, solo muestra dos grupos de picos exotérmicos, el correspondiente a la descomposición térmica característica de los nitratos y la cristalización del dióxido de titanio amorfo en anatasa.

4.3 Difracción de rayos X

La identificación de las fases se llevo a cabo por medio del análisis de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés). Los difractogramas obtenidos para las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ calcinados a 500°C indican que la presencia de iones de Cr en el TiO_2 preserva la estructura de anatasa (JCPDS 21-1272), no se observa ningún pico de rutilo a ninguno de los contenidos de cromo (0.1, 0.5, 1.0 y 5.0%) (ver figura 4.15 a).

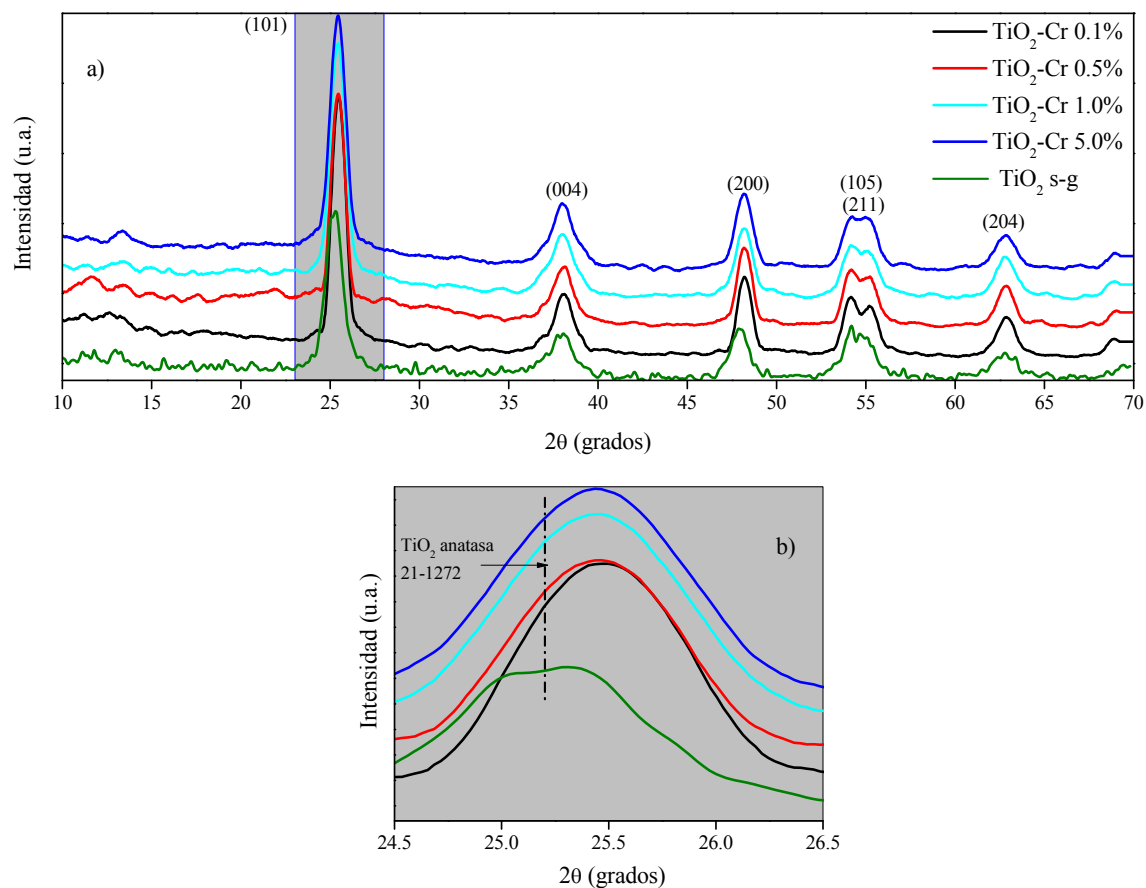


Figura 4.15. a) Patrones de difracción de rayos X de los materiales $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ calcinados a 500°C ; b) ampliación del plano de mayor intensidad.

Los patrones de difracción no muestran señal de titanatos de cromo como Cr_2TiO_5 (a 34.11 en 2θ , JCPDS 33-0409) o CrTiO_3 (54.62 en 2θ , JCPDS 33-0408). Las reflexiones de óxido cromo asociadas a Cr_2O_3 (36.19 en 2θ , JCPDS 04-0765) tampoco son observadas. La ausencia de cualquier señal de óxido cromo es un indicativo de la inserción de los cationes en la red del dióxido de titanio o la formación altamente dispersa de conglomerados de óxidos de cromo.

De acuerdo a las reglas de Goldschmidt en sólidos cristalinos, la sustitución iónica ocurre solo si la diferencia de radios es menor al 15%. Por consiguiente, Ti^{4+} (0.68 Å), puede exitosamente ser substituido por Cr^{3+} (0.69 Å), en consecuencia la incorporación de Cr en la red TiO_2 causa leves modificaciones a los parámetros de red y de tamaño de cristalito [9-11]. En la figura 4.15 b), se observa el desplazamiento del pico de mayor intensidad a mayores ángulos en las muestras dopadas con iones Cr, comparado con el valor de referencia del TiO_2 . En la tabla 4.5, se muestran los valores de los parámetros estructurales del TiO_2 .

Tabla 4.5. Parámetros estructurales de $\text{TiO}_2\text{-Cr}$

Fotocatalizador	2θ	d_{hkl}	Vol. celda unitaria (Å ³)	Parámetros de red (θ)	Tamaño cristalito (nm)
TiO_2	25.436	3.498	132.244	$a=b=3.799, c=9.259$	40.5
	48.116	1.889			
$\text{TiO}_2\text{-Cr 0.1\%}$	25.466	3.494	132.419	$a=b=3.770, c=9.315$	31.83
	48.236	1.885			
$\text{TiO}_2\text{-Cr 0.5\%}$	25.436	3.498	133.196	$a=b=3.722, c=9.359$	30.18
	48.206	1.886			
$\text{TiO}_2\text{-Cr 1.0\%}$	25.436	3.498	131.332	$a=b=3.785, c=9.163$	24.37
	48.026	1.892			
$\text{TiO}_2\text{-Cr 5.0\%}$	25.406	3.502	134.314	$a=b=3.722, c=9.437$	22.52
	48.206	1.886			

El tamaño de cristalito se estimó del valor de la anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) de los picos de mayor intensidad correspondientes a los planos (101) y (200) de la anatasa, a partir de la ecuación de Scherrer. Como se observa de la tabla anterior, el tamaño de cristalito disminuye en función del contenido de ion metálico. Los resultados muestran que son materiales nanoestructurados con un tamaño de cristalito de 22 a 40 nm. El volumen de celda unitaria aumenta en función del contenido, excepto al contenido más alto donde la capacidad de formar conglomerado de óxido de cromo es más probable a que se substituya en red.

Los patrones de difracción de las muestras $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ calcinadas a 500°C se muestran en la figura 4.16. En todas las muestras los picos corresponden a la formación de la fase anatasa, esto indica que la incorporación de iones de Cu, a todos los porcentajes, preserva la estructura de la anatasa a 500°C . Al igual que con el dopaje con iones de cromo, no se observa la señal de ningún óxido de cobre ni al porcentaje más alto de dopado. Aunque cabe la posibilidad de que el cobre se encuentre en estado monovalente (Cu_2O) y que sea amorfo a los rayos X.

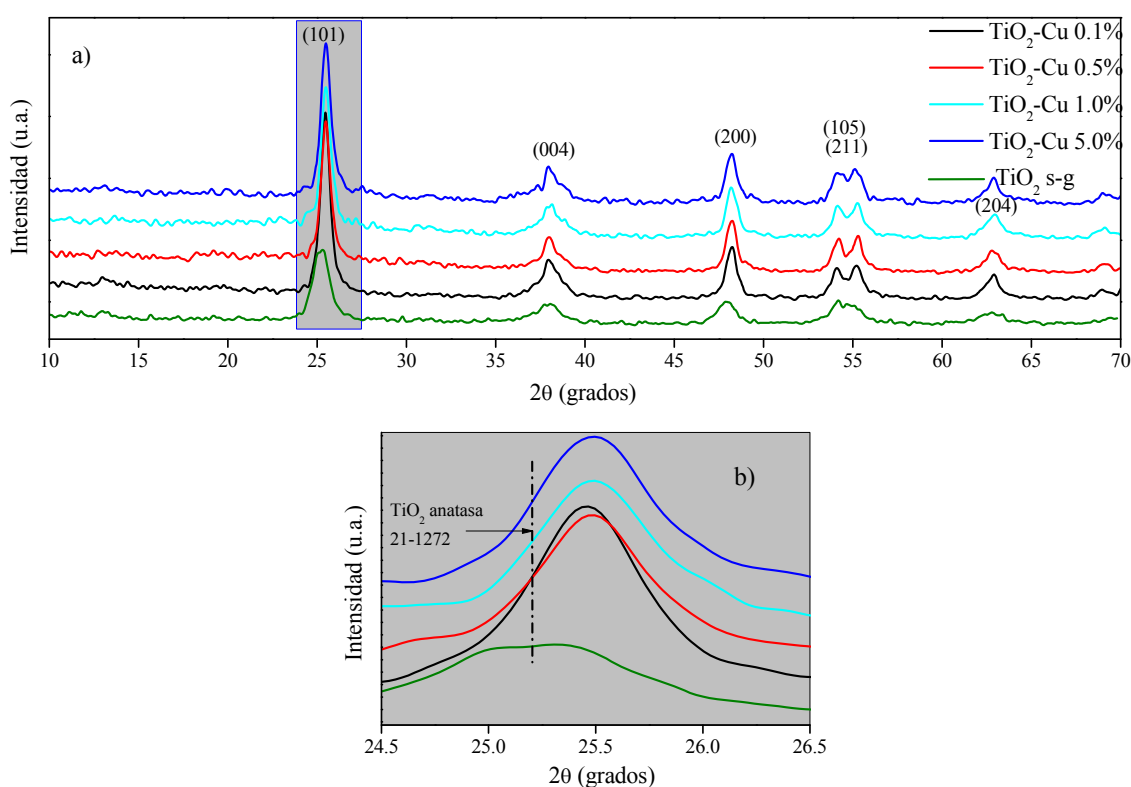


Figura 4.16. a) Patrones de difracción de rayos X de los materiales $\text{TiO}_2\text{-Cu}$; b) ampliación del plano de mayor intensidad.

En la figura 4.15 b) se muestra la ampliación del pico principal de la anatasa (101) en los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Cu}$, se observa un desplazamiento en comparación del pico principal del TiO_2 de referencia (JCPDS 21-1272). El desplazamiento de la reflexión (101) se puede atribuir a las perturbaciones que ocasionan los iones de Cu en la fase cristalina de

la anatasa (tabla 4.6.). La similitud de los radios iónicos (0.72Å para el Cu y 0.68 Å para el Ti) permiten la incorporación intersticial del ion dopante en la red del TiO₂.

Tabla 4.6. Parámetros estructurales de TiO₂-Cu

Fotocatalizador	2θ	d _{hkl}	Vol. celda unitaria (Å ³)	Parámetros de red (θ)	Tamaño de cristalito (nm)
TiO ₂	25.436	3.498	132.244	<i>a=b=3.799, c=9.259</i>	40.5
	48.116	1.889			
TiO ₂ -Cu 0.1%	25.526	3.486	130.609	<i>a=b=3.767, c=9.199</i>	30.4
	48.268	1.883			
TiO ₂ -Cu 0.5%	25.466	3.494	132.103	<i>a=b=3.772, c=9.282</i>	29.3
	48.206	1.886			
TiO ₂ -Cu 1.0%	25.556	3.482	128.691	<i>a=b=3.774, c=9.032</i>	26.7
	48.176	1.887			
TiO ₂ -Cu 5.0%	25.436	3.498	134.528	<i>a=b=3.763, c=9.497</i>	29.0
	48.326	1.881			

Debido a que el $r_{Ti} < r_{Cu}$ produce una distorsión en la red de la titanía y de ahí el desplazamiento de la señal (101) mostrado en la figura. El tamaño de cristalito y los parámetros de red son mostrados en la tabla 4.6, donde, de nueva cuenta, se observa que son materiales nanocristalinos de 26 a 31 nm aproximadamente.

Finalmente, se presentan los resultados de la caracterización de rayos X del sistema TiO₂-Mo. Los patrones de difracción de las muestras calcinadas a 500°C dopadas y sin dopar solo exhiben los picos de difracción 25.38 (101), 38.14 (004), 48.04 (200) and 53.89 (105) en 2θ que corresponden a la fase anatasa (JCPDS 21-1272).

De nueva cuenta, se confirma que con esos porcentajes de dopado la estructura de anatasa se conserva aun con la incorporación de Mo en la red. Se descarta la presencia de cualquier óxido de molibdeno (MoO₃) al no ser detectada ninguna señal correspondiente; solo probablemente la señal de titanato de molibdeno pueda estar presente, pero traslapada con los planos principales de la anatasa, (101) y (200). Al cumplir el radio iónico del Mo⁶⁺

(0.62 Å) con las reglas de Goldschmidt, puede substituir en buena forma al Ti^{4+} (0.68Å) o actuar como una impureza substitucional. En la tabla 4.7 se muestran los parámetros de red, obtenidos de los principales planos de la anatasa (101 y 200).

De acuerdo a las leyes de Vegard, las constantes de red en un sólido aumentan con el incremento de la concentración del soluto, lo cual ocurre cuando el radio del soluto es mayor que el átomo en el solvente. El efecto contrario ocurre cuando el radio del soluto es más pequeño que el radio en el solvente [12].

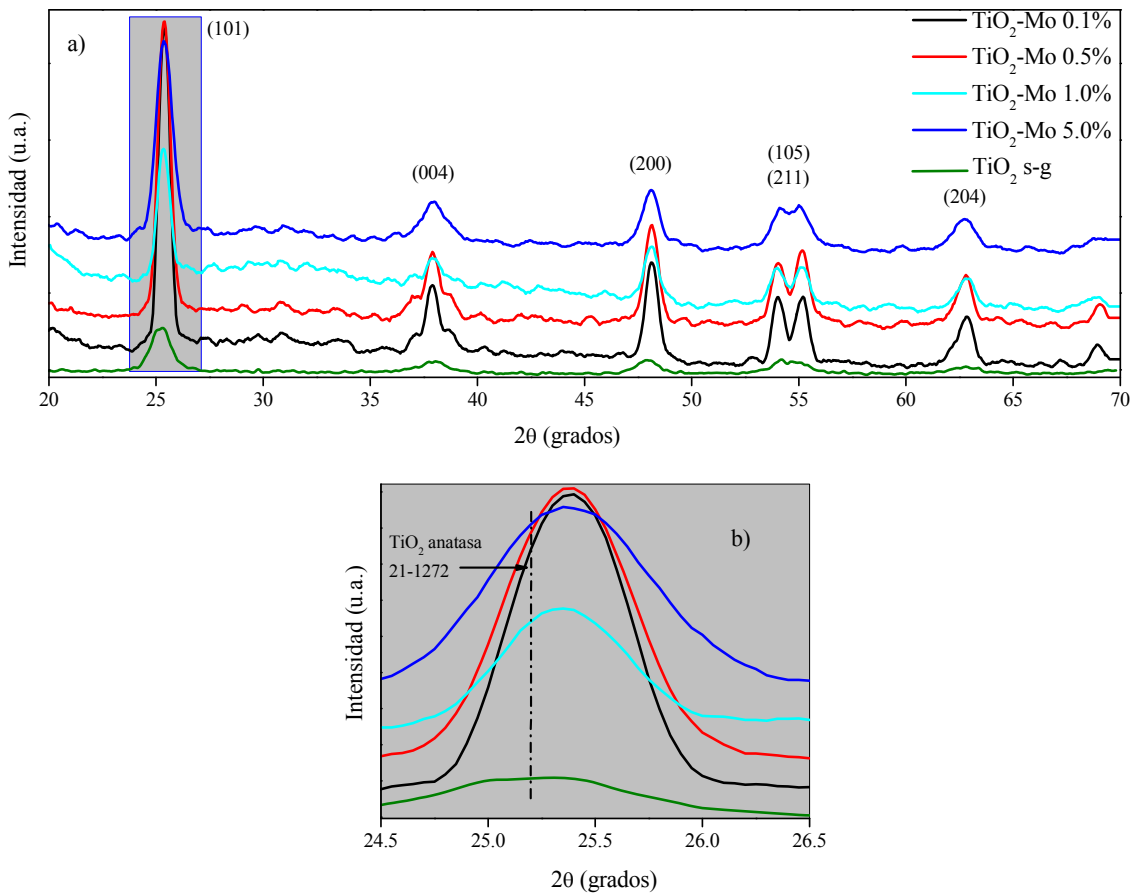


Figura 4.17. a) Patrones de difracción de rayos X de los materiales TiO₂-Mo calcinados a 500°C; b) ampliación del plano de mayor intensidad

La carga de Mo^{6+} excede a la de Ti^{4+} , de tal manera debe haber una compensación de carga con una disminución en la vacancias de oxígeno, las cuales se encargan de estabilizar la fase cristalina. Las variaciones en los parámetros de red, pueden ser un indicativo de la modificación en las vacancias de oxígeno, que usualmente son creadas con la incorporación de una impureza en un sólido [13].

Tabla 4.7. Parámetros estructurales de $\text{TiO}_2\text{-Mo}$

Fotocatalizador	2θ	d_{hkl}	Vol. celda unitaria (Å^3)	Parámetros de red (θ)	Tamaño cristalito (nm)
TiO_2	25.436	3.498	132.244	$a=b=3.799, c=9.259$	40.5
	48.116	1.889			
$\text{TiO}_2\text{-Mo 0.1\%}$	25.370	3.507	135.313	$a=b=3.774, c=9.496$	37.4
	48.175	1.887			
$\text{TiO}_2\text{-Mo 0.5\%}$	25.338	3.512	136.021	$a=b=3.778, c=9.528$	28.6
	48.127	1.889			
$\text{TiO}_2\text{-Mo 1.0\%}$	25.290	3.518	137.708	$a=b=3.779, c=9.640$	27.7
	48.111	1.889			
$\text{TiO}_2\text{-Mo 5.0\%}$	25.354	3.510	134.862	$a=b=3.781, c=9.429$	19.9
	48.079	1.890			

El tamaño de cristalito obtenido de la ecuación de Scherrer muestra que los sólidos son nanoestructurados, y que el tamaño de cristalito disminuye conforme aumenta el contenido de Mo, excepto para el contenido más alto (5.0%). En estos sólidos la presencia de Mo^{4+} (no detectada por XRD, pero observada en XPS) produce una disminución en el tamaño de cristalito como se puede observar en la tabla 4.7.

4.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

A continuación se muestran los resultados del análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR) de los materiales dopados. Para ejemplificar el análisis, se muestra la figura 4.18 correspondiente a los materiales $\text{TiO}_2\text{-Cr}$; los espectros $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ y $\text{TiO}_2\text{-Mo}$ presentan bandas similares a las de la figura 4.18. Dado que los materiales sintetizados por el método sol-gel fueron estabilizados a 500°C no se observan grandes variaciones en las principales señales asociadas a los distintos contenidos.

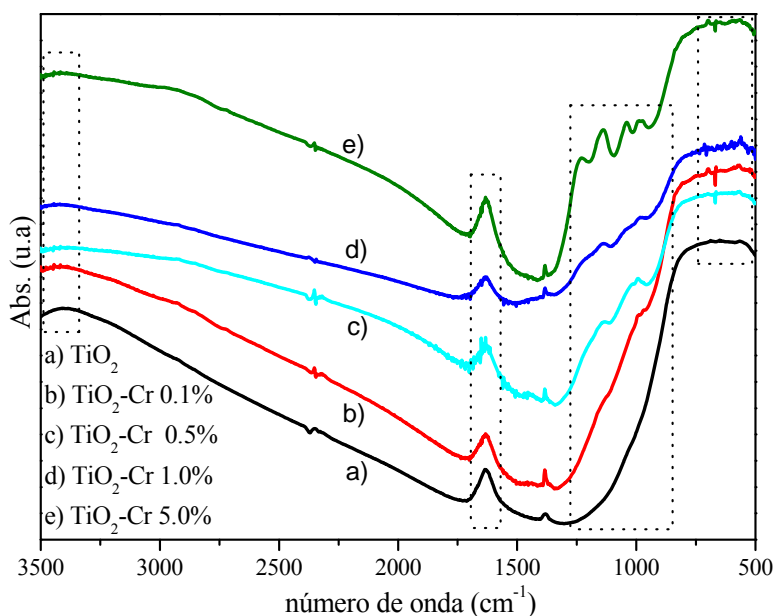


Figura 4.18. Espectro FTIR de $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ a distintos porcentajes de dopado.

La región de $450\text{-}750\text{cm}^{-1}$ es típica de las vibraciones atribuidas a las estructuras de TiO_2 anatasa, esas bandas de baja energía se relacionan con las vibraciones de extensión (stretching) de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti . La única señal que podría asociarse a los precursores de los dopantes, son las encontradas entre 1000 y 1250 cm^{-1} que se asocian a las vibraciones de NO_2 y NO_3 , encontradas a los porcentajes más altos de dopaje (5%). A 1630 cm^{-1} se observa la típica frecuencia de vibración asociada a la flexión (bending) de los OH^- del agua físicamente adsorbida en los xerogeles de titanio (grupos hidroxilo superficiales o la presencia de solvente); la intensidad de esas bandas no varía significativamente con el aumento en el contenido de dopante, ni con el tipo de catión. La

banda centrada en 3450 cm^{-1} se atribuye a la vibración de alargamiento de los grupos hidroxil coordinados con los cationes Ti^{4+} ($\text{Ti}^{4+}\text{-OH}$) y también es atribuida a la adsorción superficial de moléculas de agua y grupos hidroxilo en superficie [14-20].

4.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se emplea para elucidar la modificación estructural del TiO_2 en función del ion dopante. El espectro Raman, mostrado en la figura 4.19, muestra que el dióxido de titanio sintetizado por sol-gel muestra las señales características de la anatasa, con las bandas localizadas a 149 (B_{1g}), 323 ($\text{B}_{1g}+\text{A}_{1g}$), 399 (B_{1g}), 520 (E_g), y 642 (E_g) cm^{-1} [21-23].

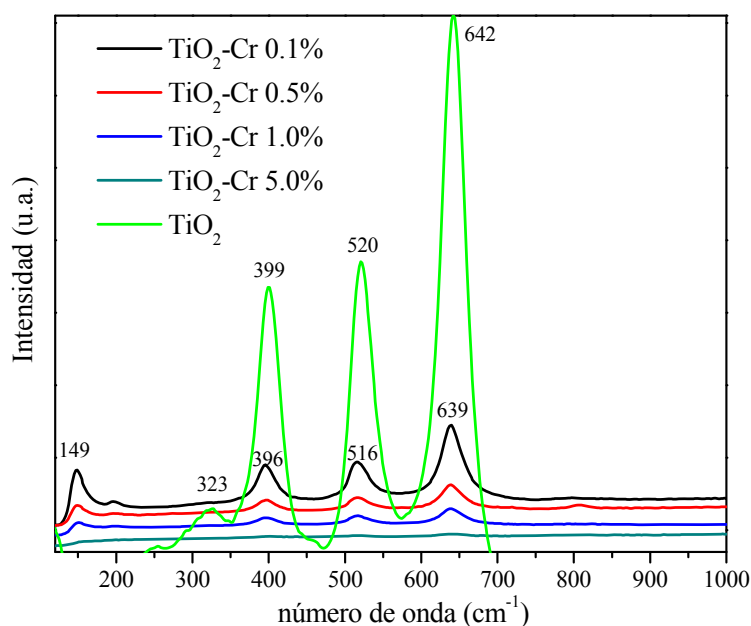


Figura 4.19. Espectros Raman de sólidos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ al 0.1, 0.5, 1.0 y 5.0% en peso.

En los espectros anteriores, no aparece ninguna señal típica de óxidos de cromo; estas se ubican aproximadamente en 1030 , 1010 y 880 cm^{-1} (señales que tampoco se detectaron por rayos X) [24]. Como se puede observar en la figura anterior la intensidad de los picos disminuye conforme aumenta el contenido de cromo, comparado con el material puro. La

banda situada a 149 cm^{-1} prácticamente desaparece cuando el contenido de cromo aumenta al 5.0%. A todos los contenidos, las bandas de mayor intensidad se desplazan a menores frecuencias, en alrededor de 4 cm^{-1} menos. Tanto la disminución de la intensidad, como el desplazamiento a frecuencias bajas, son un indicativo de la perturbación de las estructuras Ti-O-Ti por sustitución de los iones de cromo, Ti-O-Cr, aparentando una menor cristalización.

El espectro Raman mostrado en la figura 4.20, muestra las mismas señales características de la anatasa, con las bandas localizadas a $149\text{ (B}_{1g}\text{)}$, $323\text{ (B}_{1g}\text{+A}_{1g}\text{)}$, $399\text{ (B}_{1g}\text{)}$, $520\text{ (E}_g\text{)}$, y $642\text{ (E}_g\text{)}\text{ cm}^{-1}$ [21-23].

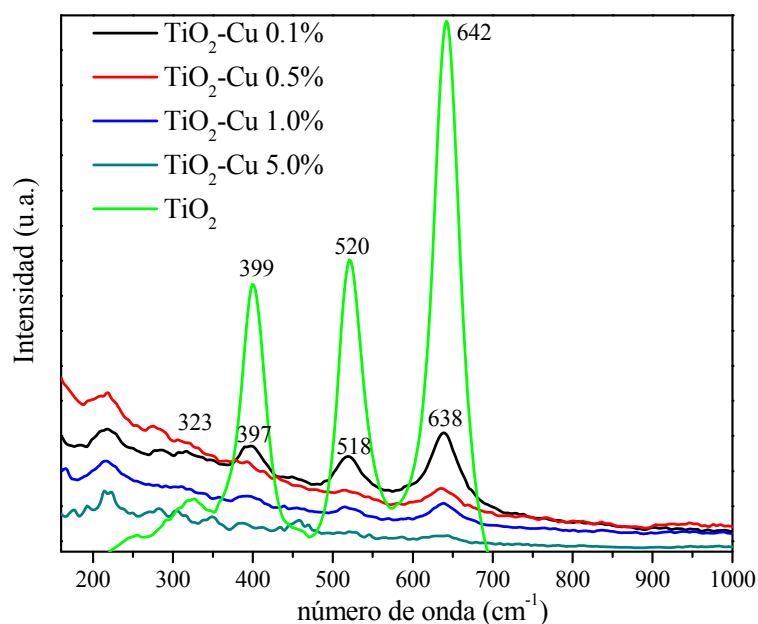


Figura 4.20. Espectros Raman de sólidos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ al 0.1, 0.5, 1.0 y 5.0% en peso.

En la figura 4.20, no aparece ninguna señal típica de óxidos de cobre. Las señales típicas de cobre se ubican en $296, 345$ y 631 cm^{-1} [25]. De nueva cuenta, la intensidad de los picos de anatasa disminuye conforme aumenta el contenido de cobre, lo que indica la sensibilidad de la técnica a los contenidos. A todos los contenidos, las bandas de mayor intensidad se desplazan a menores frecuencias, en 3 cm^{-1} . La disminución de la cristalinidad y el desplazamiento a frecuencias bajas de los principales picos, indican la perturbación de la

las estructuras Ti-O-Ti por sustitución de los iones de cobre, obteniéndose nuevas estructuras Ti-O-Cu.

Al igual que los dos sistemas anteriores, la incorporación de los iones dopantes de molibdeno hacen que las principales señales de anatasa disminuyan conforme aumentan su contenido, figura 4.21. Las señales asociadas a óxidos de molibdeno no están presentes en el espectro (ubicadas de $960-990\text{cm}^{-1}$) [26] sugiriendo una preferente sustitución de Ti^{4+} por Mo^{6+} en la red de titanio en lugar de la formación de conglomerados de óxido de Mo; al igual que en difracción de rayos X, no se descarta que los posibles óxidos de molibdeno estén altamente dispersos en la red.

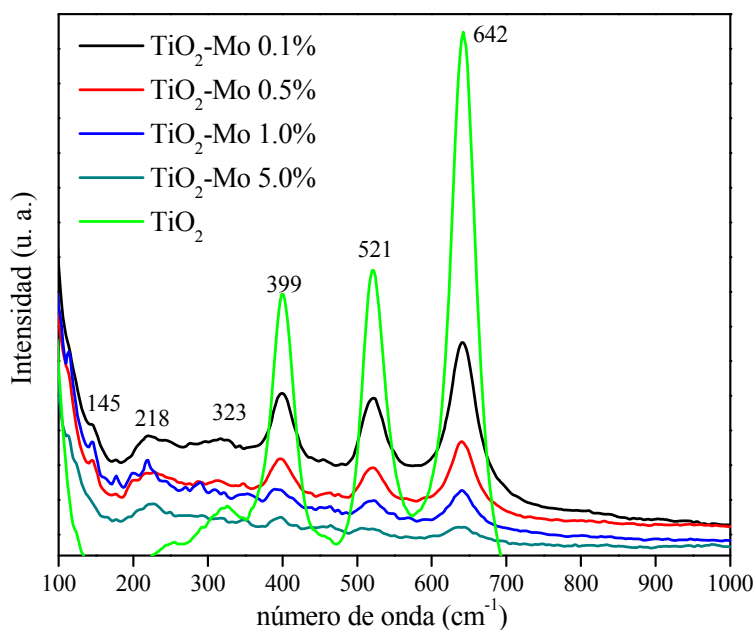


Figura 4.21. Espectros Raman de sólidos TiO₂ y TiO₂-Mo al 0.1, 0.5, 1.0 y 5.0% en peso.

4.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

A continuación, se presentan los resultados de la evaluación de la interacción entre el precursor de cromo y el dióxido de titanio por medio de XPS [27-30]. Todos los picos son calibrados al pico C 1s (284.5 eV), que corresponde al carbón superficial, siempre presente, en las muestras (carbón adventicio). El pico Ti 2p (no mostrado), para cada uno de los materiales dopados, está situado a una energía de amarre de 458.6 eV. Las señales de energía de amarre del Cr 2p (orbitales p, $l=1$, $s=1/2$, $j=l\pm s$: $j=1/2$ y $3/2$) son deconvolucionadas con el fin de obtener todas las especies presentes, resultado del traslape de los átomos en diferentes estados de oxidación y/o números de coordinación (figura 4.22).

El estado de oxidación inicial del precursor de cromo, Cr^{3+} , fue modificado por el método de síntesis como se observa en la figura 4.22.

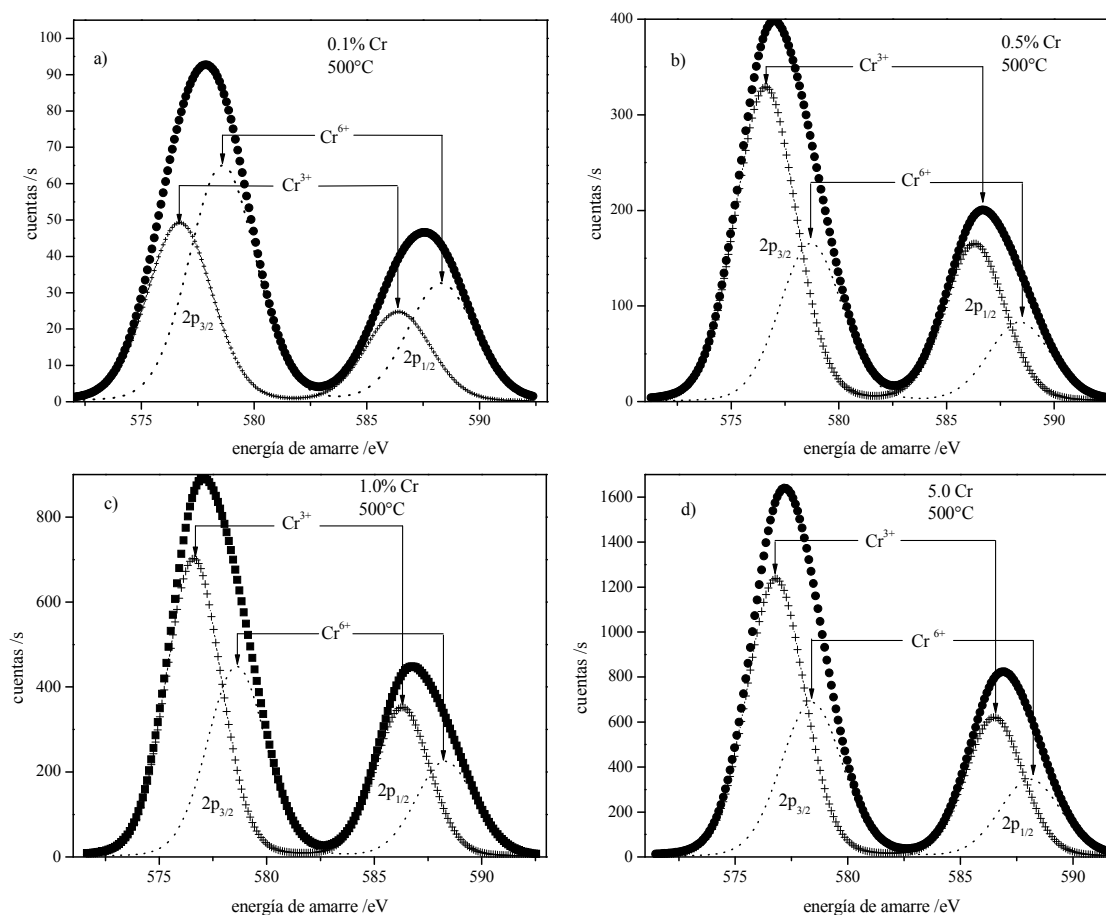


Figura 4.22. Deconvolución de la señal XPS de Cr 2p (3/2 y 1/2): a) 0.1%, b) 0.5%, c) 1.0% y d) 5.0%

La energía de amarre (BE, por sus siglas en inglés) de Cr 2p_{3/2} correspondientes a Cr³⁺ y Cr⁶⁺ son 576.6 y 578.6 eV, respectivamente. Estas señales muestran valores similares a los diferentes contenidos de dopante, con una variación aproximada de 0.1 eV (tabla 4.8).

Tabla 4.8. Análisis XPS TiO₂-Cr

Muestras / % peso	Energía de amarre / eV			
	Cr 2p _{3/2} Cr ⁺³	Cr2p _{1/2} Cr ⁺³	Cr2p _{3/2} Cr ⁺⁶	Cr2p _{1/2} Cr ⁺⁶
0.1	576.6	586.3	578.6	588.2
0.5	576.7	586.3	578.7	588.3
1.0	576.6	586.3	578.6	588.2
5.0	576.7	586.4	578.5	588.1

La diferencia de energía entre las señales Cr2p_{3/2} y Cr2p_{1/2} es de 9.6 eV y se mantiene constante a todos los contenidos de Cr como lo comenta Wagner y colaboradores [31]. La integral bajo la curva de las señales de cromo, revelan que Cr³⁺ es la especie dominante (65% aproximadamente). Como se esperaba, la relación Cr/Ti aumenta conforme aumenta el contenido de dopante; de manera similar la intensidad relativa (cuentas por segundo) aumenta con el contenido de dopante, como se observa en la figura 4.24.

A continuación se presentan los resultados XPS, donde se muestra el estado de oxidación del cobre en las muestras nanoestructuradas de TiO₂. En el espectro completo (conocido como “survey”) solo se pueden observar los picos característicos del C 1s, Ti 2p, O 1s y Cu 2p (no mostrado). Al igual que los espectros de Ti-Cr, el pico C 1s es usado como referencia, considerado como carbón adventicio, ubicado a 284.5 eV.

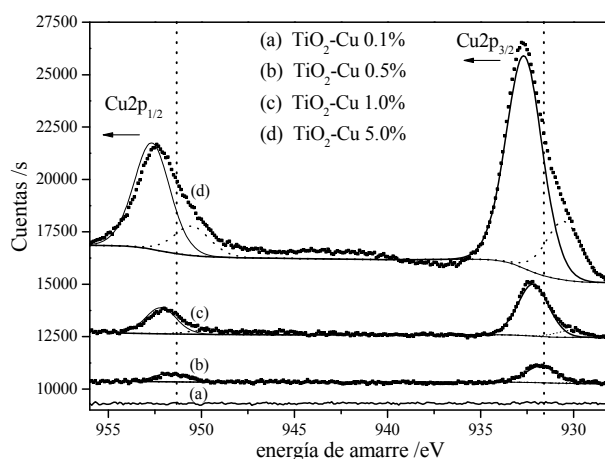


Figura 4.23. Desplazamiento de las señales Cu2p.

En la región de 960 a 920 eV se puede observar al pico correspondiente a Cu 2p, la intensidad del pico aumenta conforme aumenta el contenido de cobre. La muestra al 0.1% Cu desafortunadamente no muestra la señal del Cu 2p en el espectro, esto debido al bajo contenido y a la amplia dispersión del cobre, figura 4.23.

La figura 4.24, muestra la deconvolución de la señal Cu 2p, al 0.5, 1.0% y 5.0%. La señal se divide en $\text{Cu}2p_{1/2}$ y $\text{Cu}2p_{3/2}$, ambas identifican las típicas señales de Cu^0 y Cu^{1+} . La relación $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}$ al 0.1% peso de Cu es de 7/93 % a aumenta hasta un 20/80 % al contenido más alto de Cu. La presencia de Cu^{2+} se puede excluir debido a la ausencia de los picos satélites (shake-up) asociadas a las transiciones 3d metal ligando de CuO , estas señales satélite no son detectadas en las especies Cu^0 y Cu^{1+} , debido a que sus capas 3d están completamente llenas [31].

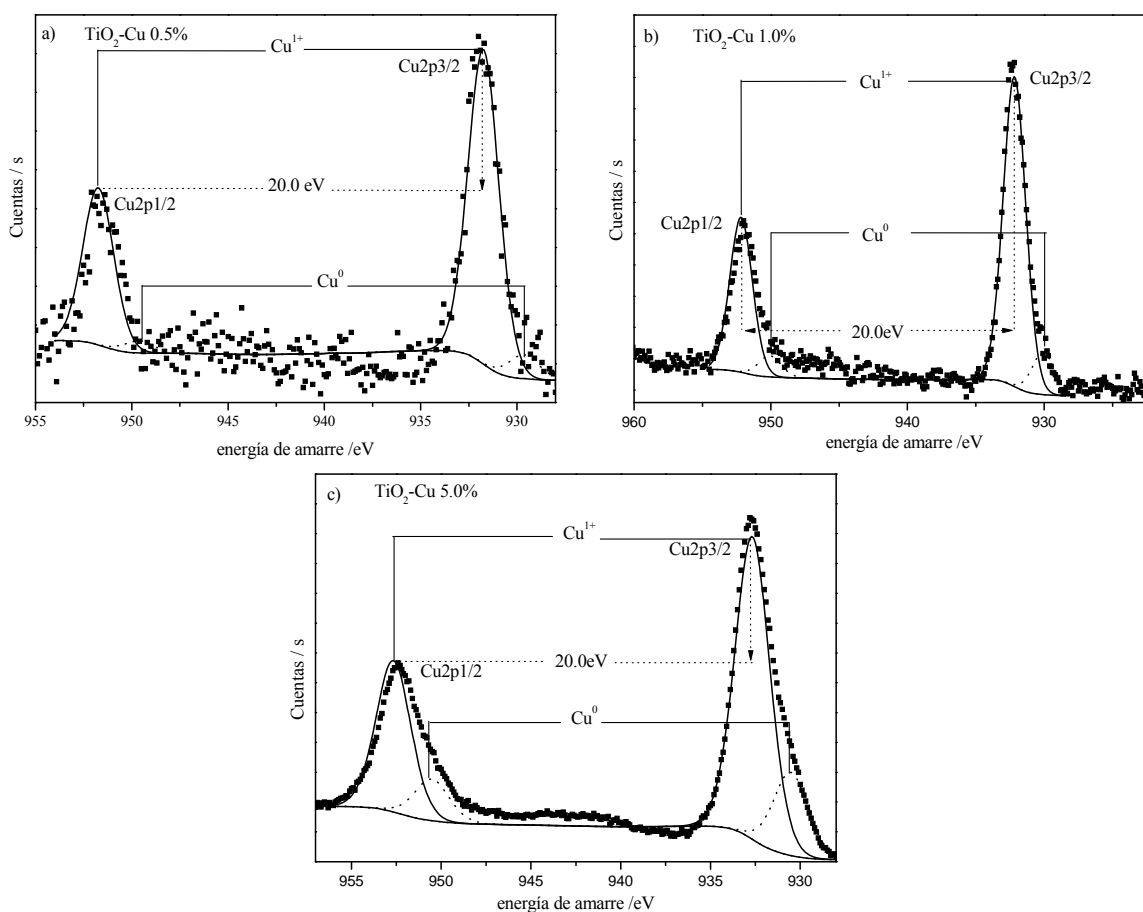


Figura 4.24. Deconvolución de la señal XPS del pico Cu 2p: a) 0.5%, b) 1.0% y c) 5.0 % en peso.

En el espectro deconvolucionado, de la señal Cu 2p, se observa un desplazamiento en los picos de $\text{Cu}^{1+} 2p_{3/2}$ hacia mayor energía, los valores correspondientes se enlistan en la tabla 4.9. Este desplazamiento se hace más importante conforme aumenta el contenido de Cu, sin embargo la diferencia de energía entre los picos Cu $2p_{3/2}$ y Cu $2p_{1/2}$ se mantiene constante a todos los porcentajes, esta diferencia de energía tiene un valor de 20.0 eV.

Tabla 4.9. Análisis XPS de las muestras $\text{TiO}_2\text{-Cu}$.

Muestras / % peso	Energía de amarre			
	$\text{Cu}2p_{3/2}$ Cu^{+1}	$\text{Cu}2p_{1/2}$ Cu^{+1}	$\text{Cu}2p_{3/2}$ Cu^0	$\text{Cu}2p_{1/2}$ Cu^0
0.5	931.74	951.74	929.64	949.64
1.0	932.18	952.18	930.07	950.07
5.0	932.66	952.66	930.52	950.52

El estado de oxidación del cobre en el precursor es Cu^{2+} , sin embargo, en las muestras obtenidas por el método sol-gel, el Cu^{2+} es reducido a Cu^{1+} o Cu^0 . El efecto de esta reducción se atribuye a la etapa de deshidroxilación, en la síntesis, donde los radicales OH^\cdot , con fuertes propiedades reductoras, son producidos [32, 33]. Es interesante mencionar, que en nuestras síntesis, los espectros no muestran señal de nitrógeno (del precursor), esta señal debería de estar a los 397.2 eV, asignada a N 1s.

Finalmente, se presenta el análisis XPS de los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-Mo}$. De manera práctica, solo se presenta el espectro al 1.0%. La deconvolución de la señal Mo 3d (orbitales d, $l=2$, $s=1/2$, $j=l\pm s \therefore j=3/2$ y $5/2$) se muestra en la figura 4.25, donde de nueva cuenta los picos son calibrados con la señal de C 1s. Los picos característicos de Ti 2p (no mostrados) se sitúan en 554 y 564 eV a todos los contenidos.

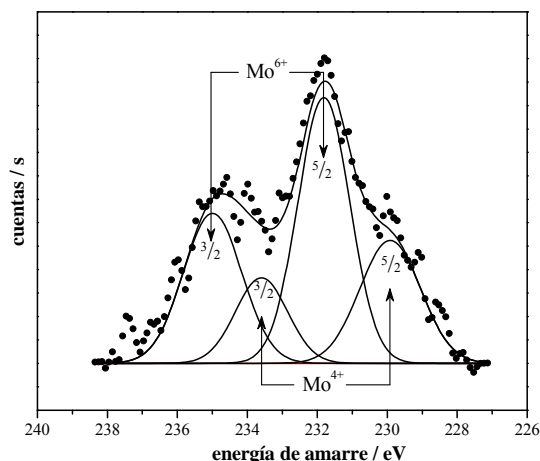


Figura 4.25. Deconvolución de la señal XPS del pico Mo 3d al 1.0% de Mo.

En la figura 4.25, se muestran dos máximos que corresponden a los niveles de energía $3d_{5/2}$. El primero a 230 eV es asociado a Mo^{4+} y el segundo de 231.9 eV a Mo^{6+} [31, 34]. La diferencia de energía entre $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ es de 3.2 eV que corresponde al MoO_3 , y es constante a todos los contenidos. El análisis de la integral bajo la curva de la señal revela que Mo^{6+} es la especie dominante (64.7%) mientras que Mo^{4+} tiene un porcentaje del 35.3%. El estado de oxidación del precursor de molibdeno en la síntesis, Mo^{6+} , aparece en las muestras calcinadas como Mo^{4+} . La reducción de especies cationicas en la síntesis sol-gel también ha sido observada para Ti^{4+} , Pt^{4+} y Pd^{2+} y es explicada como resultado del fuerte carácter reductivo de los grupos hidroxil formados durante el paso de deshidroxilación en la síntesis [35-37].

4.7 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Generalmente, los valores de energía de banda prohibida para materiales semiconductores se obtienen directamente del espectro UV-Vis de reflectancia difusa (RD) con una extrapolación directa de la pendiente del espectro (Shapiro 1958, [38]). Sin embargo, y como es de esperarse, este valor de E_g depende de la forma en que se calcule. Para un cálculo más preciso deben considerarse varios parámetros, entre los cuales esta:

- Tipos de semiconductor (extrínseco tipo n o tipo p)

- Tipo de transiciones electrónicas (directas permitidas, directas prohibidas, indirectas permitidas o indirectas prohibidas)
- Correcciones a los datos de absorbancia o reflectancia por la ecuación de Kubelka-Munk (K-M).

Las ecuaciones normalmente usadas para el cálculo de la E_g , fueron desarrolladas y probadas para materiales con un tipo de semiconductividad (semiconductores intrínsecos como Si y Ge) y con un cierto tipo de transiciones (directa para el Ge o indirectas para el GaAs). Respecto al tipo de transiciones, es importante mencionar que las transiciones indirectas también existen en materiales con transiciones directas y viceversa; lo que se toma en cuenta es el tipo de transiciones mayoritarias como el carácter del semiconductor, lo cual, experimentalmente, es difícil de calcular. La aplicación de la ecuación de Kubelka-Munk proviene de una correcta aplicación del método de polvos obtenidos por reflectancia difusa, ya que esta ecuación lo que hace es “hacer una corrección” a los datos obtenidos. La ecuación de K-M (también conocida como función de R, F(R)) está desarrollada para materiales en forma de polvos con alta dispersión de luz [39, 40]:

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

Donde R es la reflectancia; F(R) es proporcional al coeficiente de extinción α .

Para poder obtener la E_g de manera más precisa, se debe incluir el tipo de transiciones esperadas en el semiconductor de tal manera que se grafica:

$$\alpha(h\nu) \approx B (h\nu - E_g)^n \text{ -----(2)}$$

$n=2$ para transiciones indirectas permitidas (graficado como $\alpha(h\nu)^{1/2}$ vs E)

$n=3$ para transiciones indirectas prohibidas (graficado como $\alpha(h\nu)^{1/3}$ vs E)

$n=1/2$ para transiciones directas permitidas (graficado como $\alpha(h\nu)^2$ vs E)

$n=3/2$ para transiciones indirectas prohibidas (graficado como $\alpha(h\nu)^{2/3}$ vs E)

donde E_g es la energía de banda prohibida (eV), h es la constante de Planck (J.s), B es la absorción constante, ν es la frecuencia de la luz (s^{-1}) and (α) es el coeficiente de extinción, el cual es proporcional a $F(R)$. El valor de n es para una transición específica.

Los resultados de la E_g , presentados en esta tesis, son considerando que el tipo de semiconductividad dominante (portadores de carga mayoritarios) es la del TiO_2 , que está clasificado un semiconductor tipo n con transiciones indirectas permitidas.

Para poder apreciar el tipo de transiciones en los materiales de TiO_2 -Cr, se grafica el espectro de absorción vs longitud de onda (espectros normalizados), figura 4.26.

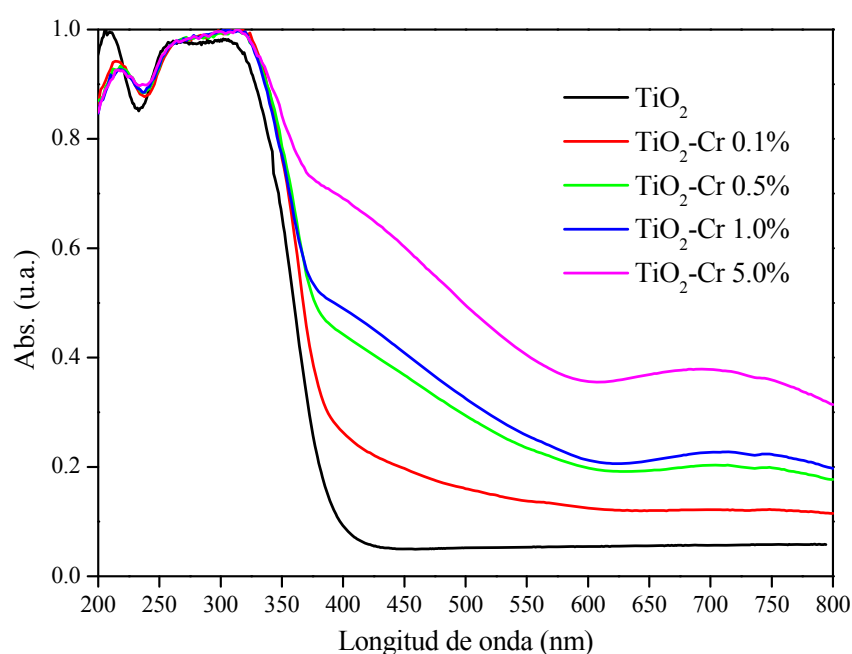


Figura 4.26. Espectro de absorción UV-Vis de materiales dopados con Cr.

El espectro muestra las típicas transiciones electrónicas $O^{2-}(2p) \rightarrow Ti^{4+}(3d)$, de simetría tetraédrica en el TiO_2 [41]. La banda de absorción situada en la región visible (aprox. 700nm) se atribuye a las transiciones ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ d-d de Cr^{3+} [42]. Los polvos con bajos contenidos de cromo, 0.1, 0.5 y 1.0% tienen una tonalidad amarilla-naranja, mientras que al contenido más alto son verdes opacos [43]. Este cambio de color indica una variación en el contenido Cr^{3+}/Cr^{6+} . Esto confirma que parte del precursor de nitrato fue parcialmente oxidado a Cr^{6+} . Los valores de la E_g para los materiales dopados con cromo se reportan en

la tabla 4.10, donde se puede observar que el valor disminuye de 3.16 a 2.60 eV, figura 4.27.

Tabla 4.10. Energía de banda prohibida de los semiconductores dopados con iones de cromo a distintos porcentajes.

Dopaje % peso	Eg eV
0.1	3.16
0.5	3.06
1.0	3.04
5.0	2.60
TiO ₂	3.20
p25	3.26

El desplazamiento a menor longitud de onda (red shift) se atribuye a estados localizados cercanos a la banda de conducción o de valencia en el material dopado [44].

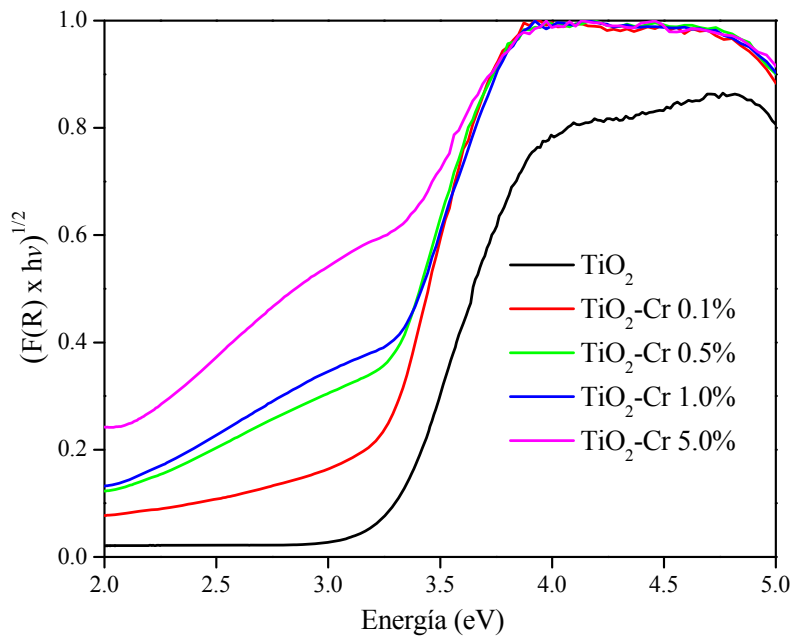


Figura 4.27. Grafica Kubelka-Munk modificada para el cálculo de la energía de banda de semiconductores dopados con Cr.

El desplazamiento también se atribuye a la formación de centros de color [45]. En el TiO₂ puro, estos centros de color se asocian a las vacancias de oxígeno [46]. En los materiales dopados, los defectos pueden estar asociados a radicales, que pueden excitarse con luz

visible en la red de titania, la cual facilita la transferencia de electrones en todo el material. Así, de los resultados de la tabla 4.10, al contenido de 5.0% existe un exceso de conglomerados de cromo (color verde opaco en sólido) que son responsables del bajo valor en E_g y de la absorción en la región visible del espectro. Mientras que a bajos contenido (0.1, 0.5 y 1.0) se puede suponer una modificación efectiva en las bandas (conducción y valencia) comparada con el material puro.

En los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ a 500°C , figura 4.28, se observa el efecto del contenido de cobre en el espectro de absorción; se puede observar la fuerte absorción de la banda asociada a la matriz de TiO_2 ubicada entre los 400 y 250 nm producida por el traslape $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Ti}^{4+}(3d)$ [41]. En las muestras con un bajo contenido de cobre (0.1%), el espectro de absorción no se modifica substancialmente del material sin dopar y se observa una absorción continua en el visible (400 - 800nm).

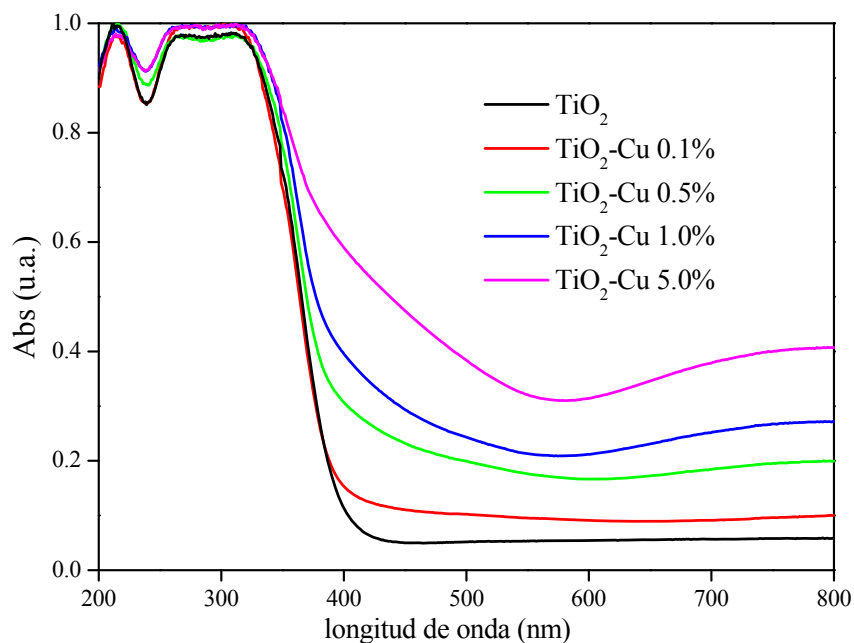


Figura 4.28. Espectro UV-Vis de los semiconductores $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ a varios porcentajes.

Al aumentar el contenido de cobre (0.5, 1.0 y 5.0%) se observa un aumento en la banda de absorción en la región del visible, ubicada entre los 500 y 800 nm, que de acuerdo a la literatura, son bandas que describen las especies Cu^{2+} o Cu^{1+} . Estas bandas pueden ser

asignadas a las transiciones $2E_g \rightarrow 2T_{2g}$ de $\text{Cu}^{2+/1+}$ [47], debido a la reducción del Cu^{2+} del precursor.

El valor de la energía de banda prohibida (figura 4.29), después de hecha la corrección al espectro de reflectancia, se obtiene el valor de la E_g haciendo una extrapolación al eje X de la mejor recta en el espectro.

Tabla 4.11. Energía de banda prohibida de los semiconductores dopados con iones de cobre a distintos porcentajes.

Dopaje % peso	E_g eV
0.1	3.19
0.5	3.13
1.0	3.05
5.0	2.81
TiO_2	3.20
p25	3.26

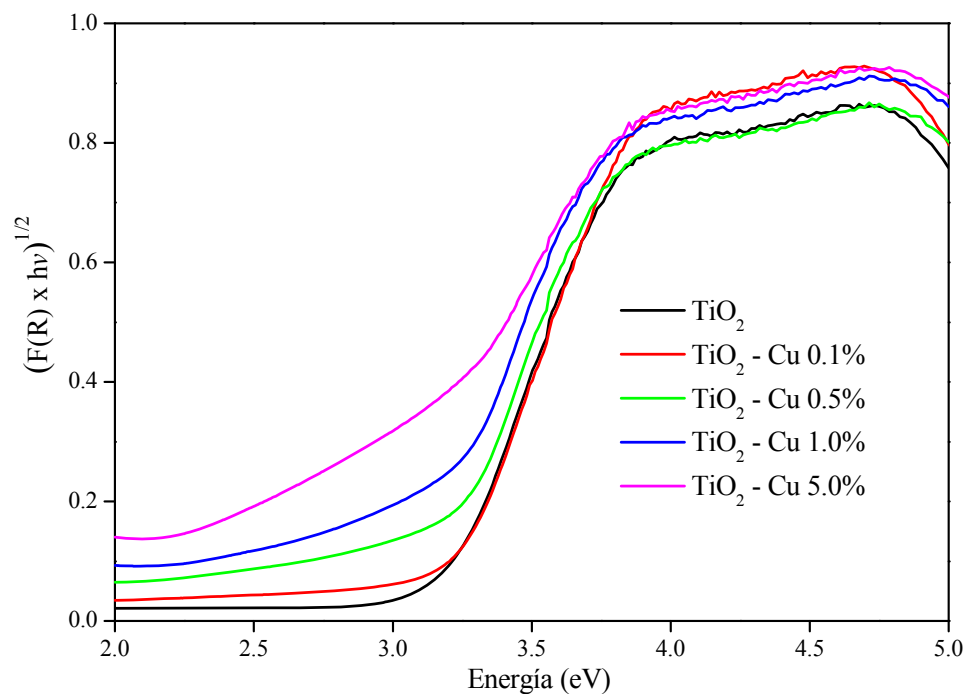


Figura 4.29. Grafica Kubelka-Munk modificada para el cálculo de la energía de banda de semiconductores dopados.

Como se observa en la tabla 4.11, los valores de las E_g disminuyen conforme se aumenta el contenido de Cu. Esto indica que, solo al 0.5 y 1.0% existe una efectiva modificación en la energía de banda prohibida; mientras que con el aumento del óxido de cobre, Cu_2O , modifica el espectro de absorción, absorbiendo principalmente en la región del visible.

Para finalizar, el análisis UV-Vis de reflectancia difusa, se presentan los espectros de los materiales dopados con Mo. En la figura 4.30, el efecto de la inclusión del dopante es evidente comparado con el material puro. En todas las muestras dopadas, hay un aumento en la absorción en la región de 400 a 800 nm que puede asignarse a la transferencia de carga entre Mo^{5+} - Mo^{6+} o a las transiciones Mo^{5+} d-d [48]. Al ser materiales de dióxido de titanio, se observa una fuerte absorción debida a las transiciones $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Ti}_{3d}$, como ya se ha descrito en los sistemas de TiO_2 -Cr y TiO_2 -Cu.

La energía de banda prohibida, calculada por el método K-M, figura 4.31, considerando transiciones indirectas permitidas, muestra que los valores obtenidos al 0.1, 0.5 y 1.0% de molibdeno disminuyen de 3.15 a 3.10 eV.

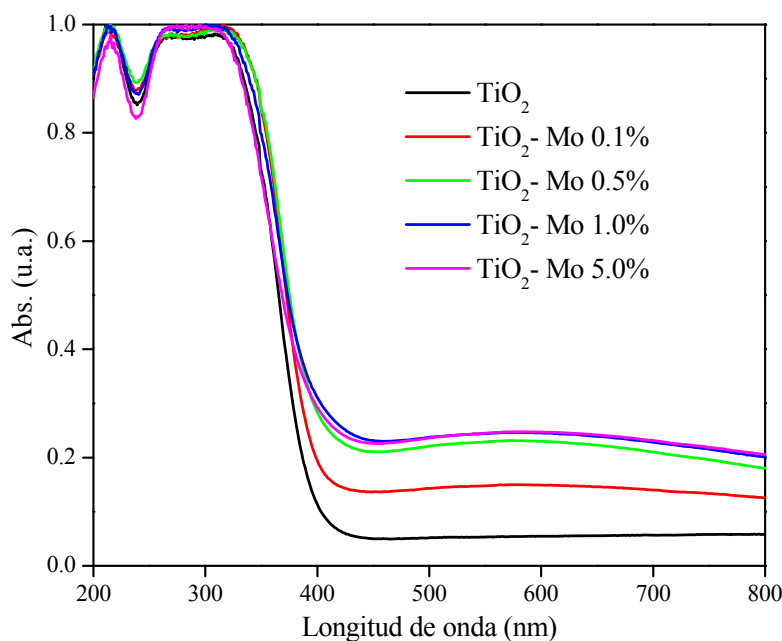


Figura 4.30. Espectro UV-Vis de los semiconductores TiO_2 -Mo a varios porcentajes.

Sin embargo, a diferencia de los sistemas TiO_2 -Cr y TiO_2 -Cu, el contenido más alto de Mo (5.0%) es que presenta el mayor valor de E_g , tabla 4.12.

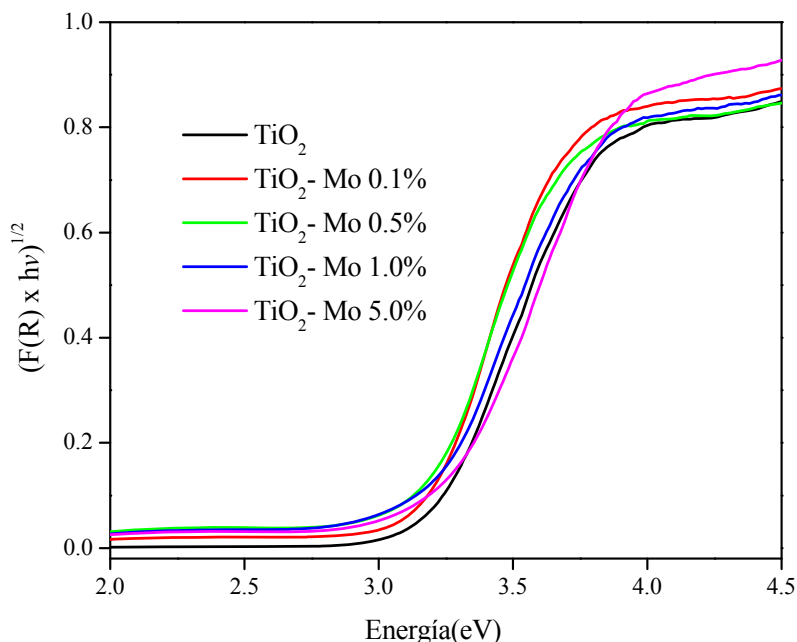


Figura 4.31. Gráfica Kubelka-Munk modificada para el cálculo de la energía de banda de semiconductores dopados con Mo.

Tabla 4.12. Energía de banda prohibida de los semiconductores dopados con iones de molibdeno a distintos porcentajes.

Dopaje % peso	Eg eV
0.1	3.15
0.5	3.12
1.0	3.10
5.0	3.18
TiO ₂	3.20
p25	3.26

Si se observa detalladamente el comportamiento de los espectros de la figura 4.31, se puede observar que en la región de baja energía 2-3 eV (región visible) no se presentan máximos de absorción como los que se presentan en las muestras dopadas con Cr y Cu; lo que se puede concluir es que el efecto debido a los centros de color es menos significativo y toma mayor relevancia los estados localizados cercanos a la banda de conducción o de valencia en el material dopado debido a las impurezas de Mo(sub-niveles) [44].

4.8 Actividad Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se evaluó con la degradación de dos contaminantes comúnmente encontrados en México: el fenol y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). El fenol, además de ser usado como pesticida, es usado en la producción de resinas fenólicas, adhesivos, industria automotriz, producción de fibras sintéticas, productos antimoho y desinfectante [49]. El 2,4-D es uno de los herbicidas más usados del mundo, el 2,4-D funciona como un herbicida sistémico y se utiliza para controlar muchos tipos de malezas de hoja ancha, pastos y otras monocotiledóneas, plantas leñosas, malezas acuáticas y plantas sin flor, entre otras [50].

Las reacciones fotocatalíticas se monitorearon por medio de la espectrofotometría UV-Vis del remanente del contaminante en la suspensión extraída del reactor bajo la acción de distintos fotocatalizadores, el tiempo máximo de irradiación de la solución se llevo a cabo por un periodo de 230 minutos. Sin embargo, dado que la interacción de las moléculas contaminantes en estudio con los distintos fotocatalizadores no es la misma, el tiempo óptimo de irradiación de las soluciones de fenol es de 210 minutos mientras que el tiempo óptimo de degradación del 2,4-D es de 130 minutos, aproximadamente.

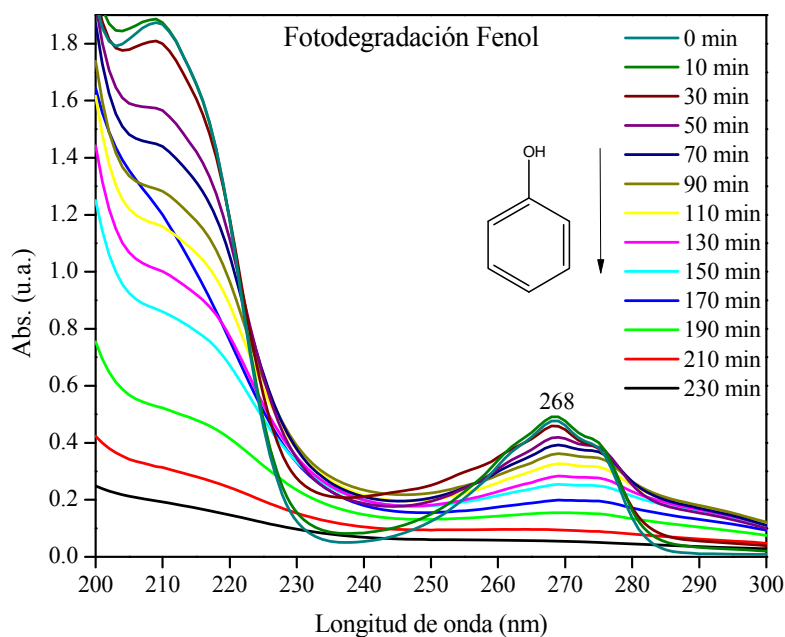


Figura 4.32. Espectro típico UV-Vis del fenol remanente en la suspensión, en función del tiempo de irradiación.

De manera ilustrativa, se muestran los espectros UV-Vis del fenol, bajo la acción del $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ al 0.1% en peso (figura 4.32) en función del tiempo de irradiación. De manera similar se muestra el espectro obtenido de la fotodegradación del 2,4-D con el fotocatalizador de $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 0.1% (figura 4.33).

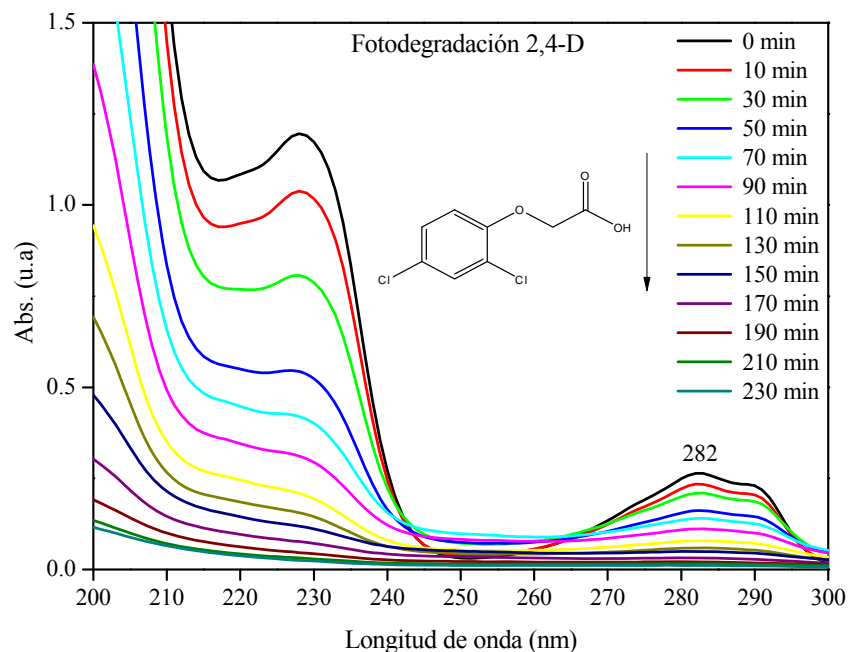


Figura 4.33. Espectros típicos UV-Vis del ácido 2,4-diclorofenoxiacético en función del tiempo de irradiación.

Un punto importante a aclarar son los posibles intermediarios formados en la fotodegradación de fenol y del 2,4-D. Los intermediarios comunes reportados son catecol (4-CC), hidroquinona (HQ), benzoquinona (BQ) y clorofenol (CP, en la degradación de 2,4-D), figura 4.34. En la figura 4.34, todos los intermediarios tienen una concentración de 30 ppm; como puede observarse, la benzoquinona (242 nm), el catecol (274 nm) y la hidroquinona (288 nm) tienen su máximo de absorbancia desplazado del máximo de absorbancia de las moléculas en estudio, fenol (268 nm) y 2,4-D (282 nm).

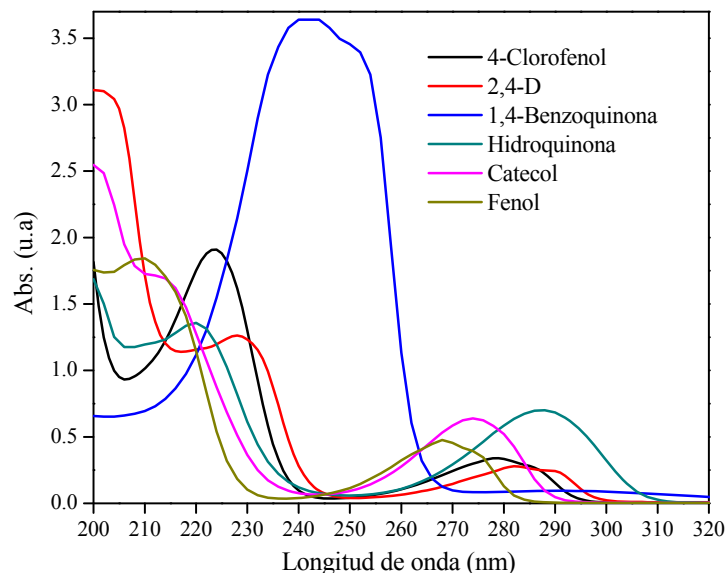


Figura 4.34. Espectro UV-Vis de intermediarios en la fotodegradación de fenol y 2,4-D a una concentración de 30 ppm.

Estos intermediarios tienen un coeficiente de absorptividad molar mayor que las moléculas en estudio, lo que evidenciaría una formación importante de los intermediarios en la degradación que se pueden identificar en espectro UV-Vis. Sin embargo, no se descarta la formación de estos intermediarios; pero al estar en concentraciones muy bajas pueden ser degradados más rápidamente. En un estudio realizado por HPLC se mostró que la máxima concentración formada de intermediarios representan el 5% de la concentración inicial [51], por lo tanto, al traslaparse con las principales señales de estudio no es observado por la espectroscopia UV-Vis. Como puede observarse en las figuras 4.32 y 4.33, la señal principal de las moléculas en estudio disminuye y no son desplazadas a menores o mayores longitudes de onda; por los valores de absorbancia obtenidos, se sugiere la efectiva mineralización de las moléculas contaminantes en fase acuosa.

Otro punto a aclarar, es que se comprobó mediante una reacción, que los contaminantes en estudio presentan una fotólisis de aproximada del 40-45% (descomposición por efecto de la luz ultravioleta sin catalizador), esta reacción se monitoreo por un periodo de 4 horas de irradiación, los resultados generados no son presentados.

A continuación, se presentan los resultados de los fotocatalizadores que resultaron ser más activos en la fotodegradación del fenol bajo la acción de la luz ultravioleta. Como referencia, se incluye en las grafica el TiO₂ puro; se tomo la decisión de no incluir el TiO₂ comercial, p25, ya que la actividad fotocatalítica es similar a la que presenta el material TiO₂ sin dopar.

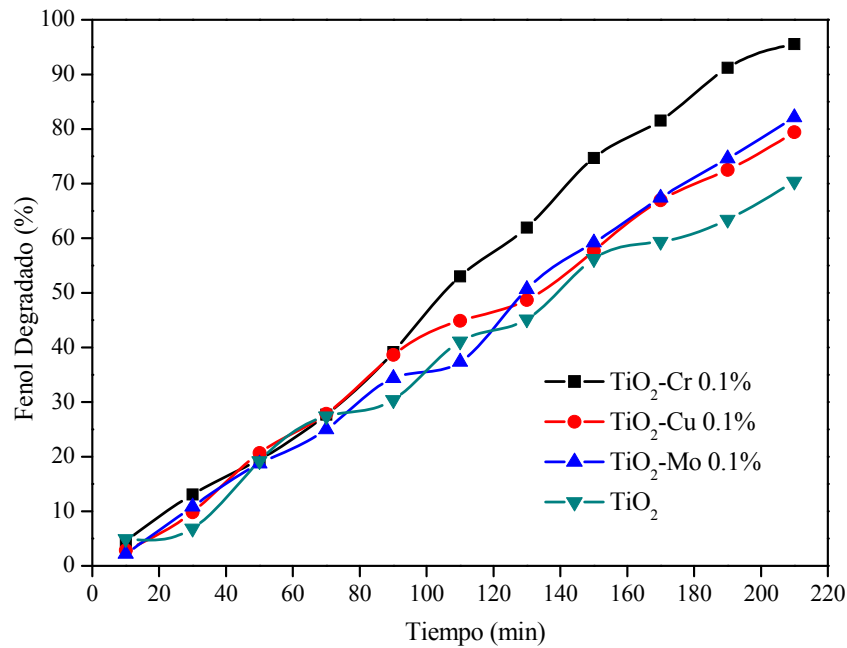


Figura 4.35. Porcentaje degradado de fenol con TiO₂ dopado con Cr, Cu y Mo 0.1%.

La figura 4.35, muestra que el porcentaje degradado de fenol, con el material de referencia, es de 70% aproximadamente, mientras que para el mejor fotocatalizador fue el dopado con cromo al 0.1% presentando un degradación del 96% en 210 minutos.

Tabla 4.13. Resultados de fotodegradación de fenol con TiO₂ dopado con distintos iones.

fenol	Degradado %	k min ⁻¹ 10 ⁻³	t _{1/2} min	TOC remanente (mg/L)
Cr 0.1	96	12.2	56.6	2.3
Cu 0.1	80	6.8	100.8	5.7
Mo 0.1	82	7.2	96.6	5.2
TiO ₂	70	5.6	123.7	7.8

La fotodegradación de los contaminantes orgánicos usualmente sigue una cinética de pseudo-primer orden [52, 53]. En la tabla 4.13 se resumen los resultados del porcentaje degradado al tiempo final, carbón orgánico total y valores obtenidos del análisis de la cinética.

Al graficar $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo de irradiación (figura 4.36) se obtiene la ecuación de la recta, cuya pendiente es proporcional a la constante de velocidad.

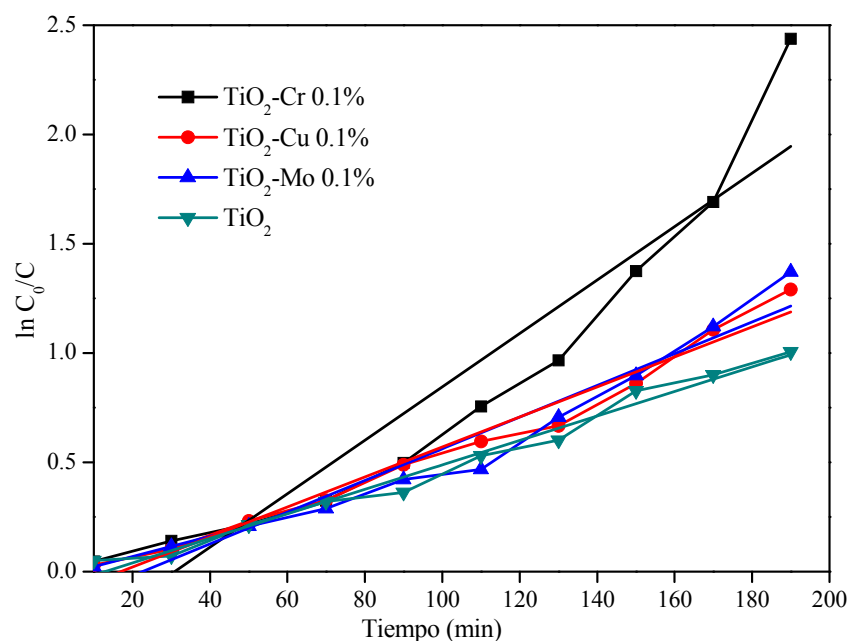


Figura 4.36. Cinética de pseudo primer orden para la fotodegradación de fenol.

El análisis cinético confirma que el semiconductor dopado con cromo al 0.1% es el que presenta una mayor constante, asignándosele un tiempo de vida media aproximado de 57 minutos. La diferencia entre el sólido más activo y el menos eficiente es de 26% a 190 minutos; logrando mineralizar el fenol hasta dejar un remanente de 7.8 mg/L para el peor de los casos, y en el mejor 2.3 mg/L.

En la figura 4.37, se presentan las curvas de fotodegradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, en la cual se presentan solo los materiales que resultaron ser más activos. En este caso, los fotocatalizadores que resultaron ser más activos son Cr 0.1%, Cu 0.5% y Mo 0.1%. El material más activo fue el TiO₂-Mo 0.1%, como se observa en la figura; con este material se logra degradar un 98% del 2,4-D, mientras que el material puro solo degrada un 77%, esto implica una mejora alrededor del 22% empleando el material más activo.

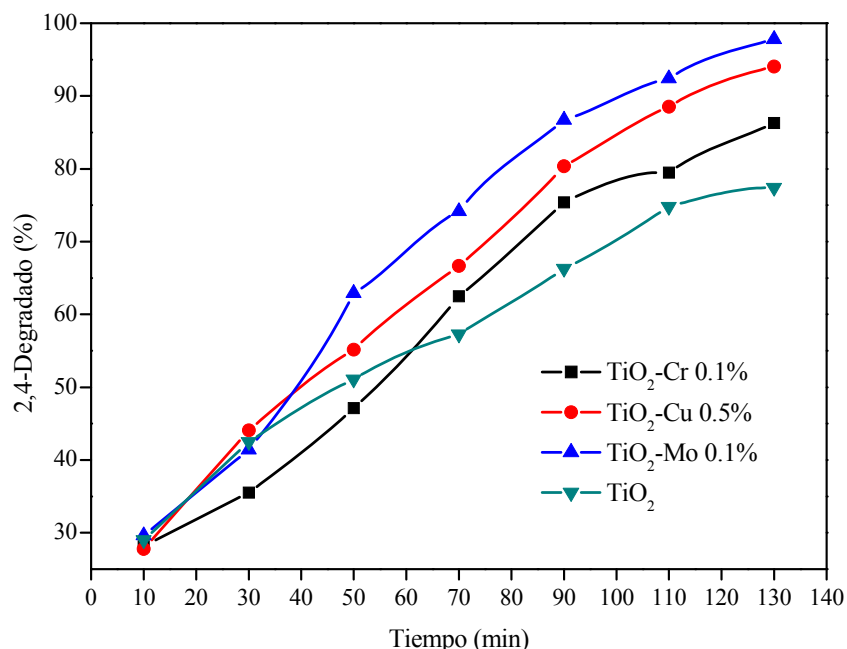


Figura 4.37. Porcentaje degradado de 2,4-D con TiO₂ dopado con Cr, Cu y Mo 0.1%.

El tiempo que lleva al mejor fotocatalizador degradar el 98% es de 130 min para el 2,4-D y es menor que el tiempo empleado para degradar el fenol al 96% en 210 min. Además del efecto del fotocatalizador, el porcentaje y tiempo en que son degradados tanto el fenol como el 2,4-D, se debe a que la interacción de los radicales hidroxilos (generados por la reacción fotocatalítica) con el grupo carboxilo del 2,4-D es más fácil, comparado con el ataque directo de los radicales hidroxilo (con carácter electrofílico) a los átomos de carbono ricos en electrones orto o para del fenol, estas observaciones han sido reportadas en varias investigaciones [51, 54-56].

Tabla 4.13. Resultados de fotodegradación de 2,4-D con TiO₂ dopado con distintos iones.

2,4-D	Degradado (%)	k min ⁻¹ 10 ⁻³	t _{1/2} min	TOC remanente (mg/L)
Cr 0.1	86	14.3	48.3	3.8
Cu 0.5	94	20.5	33.7	1.7
Mo 0.1	98	27.7	25.0	1.0
TiO ₂	77	10.3	66.7	4.6

El análisis cinético, representado en la figura 4.38, muestra que la constante de velocidad obtenida para el TiO₂-Mo 0.1% es de 27.7x10⁻³ min⁻¹, logrando disminuir los mg/L de

carbón orgánico hasta en un 94% (aproximadamente 1.0 mg/L). Por otro lado, el material de referencia, TiO_2 , solo logra degradar aproximadamente un 75% del total de carbón orgánico presente al inicio de la reacción.

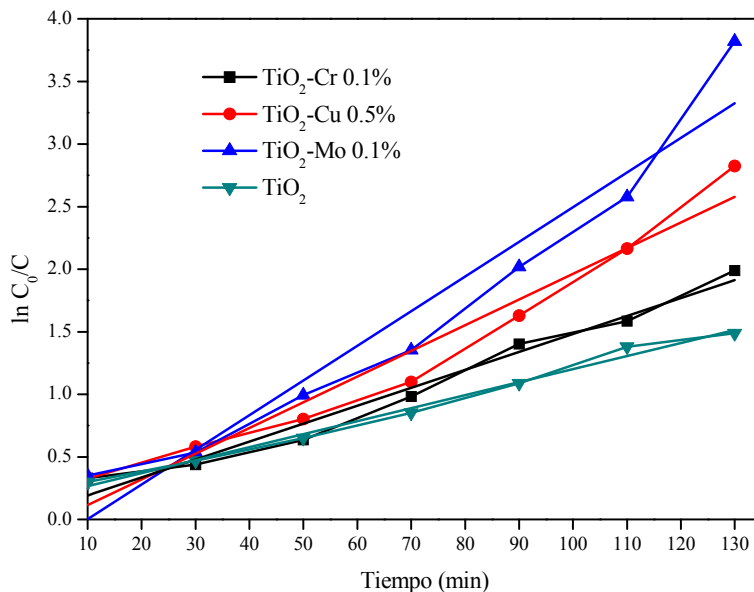


Figura 4.38. Cinética de pseudo primer orden para la fotodegradación de 2,4-D.

El tiempo de vida media y el carbón orgánico total remanente confirman que el material TiO_2 -Mo 0.1% es el fotocatalizador más activo.

Los resultados de la fotodegradación son muy sobresalientes, ya que prácticamente se degrada el 100% de los contaminantes en estudio con los mejores fotocatalizadores, además es de resaltar que las lámparas usadas en esta investigación son de baja intensidad 2.5mW/cm^2 y baja potencia, 2.16 W. En varios estudios publicados, la potencia de las lámparas empleadas está entre los 15-125 W con una intensidad que varía entre 5, 8.5, 10, 13.5 y 50 mW/cm^2 [55, 57-59]. Las reacciones fotocatalíticas fueron repetidas 4 veces, con el mismo material después de ser lavado y secado a temperatura ambiente, obteniéndose resultados similares de fotodegradación (resultados no mostrados); esto prueba su posible reutilización, además que su tiempo de sedimentación es en aproximadamente 5 h, lo que facilita la separación del sólido de la fase acuosa. De los resultados mencionados, hacen que el sistema fotocatalítico resulte muy atractivo para una futura implementación del sistema en planta piloto.

Referencias

- [1] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [2] T. López, R. Gómez en: *Sol-Gel optics: Processing and applications*, chap. 16. Editor L. C. Klein, Edit. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [3] W.R. Rothschild, *Fractals in Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., 1998.
- [4] Y. Chen, D. D. Dionysiou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 244 (2006) 73.
- [5] T. López, E. Sanchez, P. Bosch, Y. Meas, R. Gómez; *Mater. Chem. Phys.* 32 (1992) 141.
- [6] L. Zhao, Y. Yu, L. Song, X. Hu, A. Larbot; *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 285.
- [7] K. Porkodi, S. D. Arokiamary; *Mater. Charact.* 58 (2007) 495.
- [8] L. Li, Z. Zhu, X. Yao, G. Lu, Z. Yan; *Micropor. Mesopor. Mat.* 112 (2008) 621.
- [9] B. J. Wood; V. M. Goldschmidt Medalist Lecture, Goldschmidt 2003, Kurashiki (Japan)
- [10] T. Nishikawa, T. Nakajima, Y. Shinora; *J. Mol. Struc-Theochem* 545 (2001) 67.
- [11] E. Kirkova, M. Djarova, B. Donkova; *Prog. Crystal Growth and Charact.* 32 (1996) 111.
- [12] L. V. Azaroff; *Introduction to solids*, Ed. Mc Graw Hill Inc. 1997.
- [13] K. Prasad, P. Bally, E. Schmid, F. Levy, J. Benoit, C. Barthou, P. Benalloul; *J. Appl. Phys.* 36 (1997) 5696.
- [14] T. Lopez, E. Sanchez, P. Bosch, Y. Meas, R. Gomez; *Mater. Chem. Phys.* 32 (1992) 141.
- [15] M. Van Thiel, E. D. Becker, G. C. Pimentel; *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 486.
- [16] L. G. Devi, S. G. Kumar, B. N. Murthy, N. Kottam; *Catal. Commun.* 10 (2009) 794.
- [17] T. Lopez, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin, A. Buljan; *J. Solid. State Chem.* 177 (2004) 1873.
- [18] F. Wang, S. Li; *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1598.
- [19] A. V. Neimark; *Ads. Sci. Technol.* 7 (1991) 210.
- [20] M. I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 89.
- [21] L. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bregani; *J. Catal.* 155 (1995) 117.
- [22] M. Ocana, J. V. Garcia Ramos, C. J. Serna; *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2010.

- [23] J. M. Stencel; Raman spectroscopy for catalysis, Ed. Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [24] B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs; J. Phys. Chem B, 101 (1997) 2793.
- [25] Per-Olof Larsson, A. Andersson, L. R. Wallenberg, B. Svensson; J. Catal. 163 (1996) 279.
- [26] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón; J. Catal. 254 (2008) 272.
- [27] A. Kubacka, G. Colón, M. Fernández-García; Catal. Today 143 (2009) 286.
- [28] A. Rahman, M. H. Mohamed, M. Ahmed, A. M. Aitani; Appl. Catal. A: Gen. 121 (1995) 203.
- [29] A. Cimino, B. A. De Angelis, A. Luchetti, G. Minelli; J. Catal. 45 (1976) 316.
- [30] A. Cimino, D. Cordischi, S. De Rossi, G. Ferraris, D. Gazzoli, V. Indovina, G. Minelli, M. Occhiuzzi, M. Valigi; J. Catal. 127 (1991) 744.
- [31] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Mullenberg; Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronic Division, Perkin-Elmer Corp., 1979.
- [32] R. Gómez, T. López, X. Bokhimi, E. Muñoz, J. L. Boldú, O. Novaro, J. Sol–Gel Sci. Technol. 11 (1998) 309.
- [33] Thermo VG Scientific XPS and Auger handbook
- [34] Y. X. Li, K. Galatsis, W. Wlodarski, M. Passacantando, S. Santucci, P. Siciliano, M. Catalano; Sens. Actuators B 77 (2001) 27.
- [35]. E. Muñoz, J. L. Boldú, E. Andrade, O. Novaro, X. Bokhimi, T. López, R. Gómez; J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 392.
- [36] J. L. Boldú, E. Muñoz, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez; Langmuir 15 (1999) 32.
- [37]. T. López, F. Tzompantzi, J. Navarrete, R. Gómez, J. L. Boldú, E. Muñoz, O. Novaro; J. Catal. 181 (1999) 285.
- [38] I. P. Shapiro. Opt. Spektrosk. 4 (1958) 256.
- [39] P. Kubelka; F. Munk, Z. Tech. Phys. 12 (1931) 593.
- [40] P. Kubelka; J. Opt. Soc. Am. 38 (1948) 448.
- [41] J. L. Chen, B. F. Lin, Q. Jing; J. Phys. Chem. Solids 62 (2001) 1257.
- [42] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M.A. Malati; Appl. Catal. B: Environ. 37 (2002) 91.

- [43] M. Pourbaix; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, Oxford, 1966.
- [44] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann; J. Phys. Chem. 98 (1994) 13669.
- [45] N. Serpone; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 24287.
- [46] V. N. Kuznetsov, N. Serpone; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 25203.
- [47] G. Colón, M. Maicu, M. C. Hidalgo, J. A. Navío; Appl. Catal. B: Environ. 67 (2006) 41.
- [48] M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mesta; Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 812.
- [49] Environmental Protection Agency; Toxicological review for phenol, CAS No. 108-95-2) 1992.
- [50] F. Bejarano G, Red Internacional para la Eliminación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes (IPEN); 2,4-D. Razones para su prohibición mundial, 2007.
- [51] A. M. Peiró, J. A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech. Appl. Catal. B: Environ. 30 (2001) 359.
- [52] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan; J. Environ. Sci. Health A 36 (2001) 203.
- [53] C. S. Turchi, D. F. Ollis; J. Catal. 122 (1990) 178.
- [54] S. K. Pardeshi, A.B. Patil; Sol. Energy. 82 (2008) 700.
- [55] G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, A. Di Paola, E. García López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello; Catal. Today 122 (2007) 118.
- [56] M. Trillas, J. Peral, X. Doménech; Appl. Catal. B: Environ. 5 (1995) 377.
- [57] J. P. S. Valente, P. M. Padilha, A. O. Florentino; Chemosphere 64 (2006) 1128.
- [58] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, A. M. Venezia; Applied Catalysis B: Environmental 48 (2004) 223.
- [59] J. C. D' Oliveira, G. Al-Sayyed, P. Pichat; Environ. Sci. Technol., 24 (1990) 7.

5- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5. CONCLUSIONES Y PRESPECTIVAS

5.1 Conclusiones

Empleando el método sol-gel se logro sinterizar materiales de dióxido de titanio dopados con distintos cationes de metales de transición, como son cromo, cobre y molibdeno a diferentes contenidos; con la finalidad de analizar el efecto de la incorporación de los cationes en la red del dióxido de titanio para finalmente se evaluada en una reacción fotocatalítica.

Se determino que estos materiales son de tipo mesoporo, lográndose incrementar el área en todos los contenidos de dopaje comparándose con el dióxido de titanio comercial. Una tendencia general es que, el aumento en el área superficial específica con lleva un aumento en la rugosidad superficial de los semiconductores, la que en un momento dado podría favorecer el contacto semiconductor-solución.

El método de síntesis permitió obtener semiconductores nanoestructurados de anatasa, con un tamaño de cristalito entre 20-35nm; al no detectarse ninguna señal de algún óxido por medio de la difracción de rayos X en los porcentajes más altos (5%), se puede sugerir la sustitución efectiva de los cationes por Ti en la red Ti-O-Ti, esta hipótesis se ve apoyada por el desplazamiento observado en los principales picos de la anatasa formada a 500°C (modificación de los parámetros de red); aun así, no se descarta la posible formación de óxidos conglomerados altamente dispersos en la superficie.

La espectroscopia infrarroja muestra que los sólidos gelados a pH ácidos muestran una alta hidroxilación, debido a que las reacciones de hidrólisis se favorecen a pH ácido. Esta alta hidroxilación se mantiene después de que los sólidos fueron estabilizados a una temperatura de 500°C.

La espectroscopia Raman confirma que la única fase obtenida es la correspondiente a anatasa, descartándose de nuevo la aparición de óxidos en superficie. Se puede observar que la interacción catión-O-Ti se llevo a cabo debido a cualquier contenido cationico, la cristalinidad de la anatasa se ve desfavorecida observándose la disminución de la señal correspondiente.

La espectroscopia fotoelectronica de rayos X indica que el estado de oxidación de los precursores fue modificado. Esta reducción se atribuye a la etapa de deshidroxilación, en la

síntesis, donde los radicales OH^\cdot , con fuertes propiedades reductoras, son producidos. Los cationes encontrados fueron Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{1+} , Mo^{6+} , Mo^{4+} ; la mezcla de estos estados de oxidación puede ser clave en la fotoactividad de los semiconductores.

A pesar de que la energía de banda prohibida fue disminuida en todos los materiales dopados (comparada con el valor de Degussa p25), esta disminución, como se comentara más adelante, no es determinante en la fotoactividad. En general, la mayor disminución de la E_g la presentan los materiales con mayor contenido de dopante; sin embargo, esta disminución se debe a la creación de centros de recombinación (evitan la rápida recombinación de los electrones y huecos), como los son los centros de color (mayor absorbancia en la región visible) y no a la efectiva modificación o introducción de sub niveles en la bandas de valencia y conductividad. La efectiva modificación de las bandas ocurre a bajos porcentaje de dopado; por lo que se espera que éstos materiales sean más fotoactivos (como se comprobó en fotocatalisis).

La mejora en la actividad fotocatalítica de los semiconductores modificados es difícil de correlacionar, ya que la fotoactividad no es resultado de un solo parámetro como el área superficial específica, estado de oxidación, fase estructural, hidroxilación o energía de banda, entre otras. Sin embargo, los resultados de fotocatalisis indican que a bajos contenidos de dopante se ve incrementada la fotoactividad de manera considerable. La reacciones prueban que el fenol logra degradarse casi en un 100% con los materiales dopados con cromo en un 0.1% en peso, mientras que para el 2,4-D también se logra oxidación prácticamente total con el material dopado con Mo al 0.1%. Estos resultados son sobre salientes, si se comparan con otras publicaciones, en donde se usan o más de una lámpara o de mayor intensidad como 5.1, 8.5, 10, 13.5 y 5 mW/cm^2 , además los sólidos pueden ser reutilizados en al menos 4 reacciones más sin perder actividad y pueden ser separados por precipitación en un tiempo corto.

Los resultados obtenidos con los materiales sinterizados por el método sol-gel son prometedores, y demuestran que los materiales pueden ser usados para abatir contaminantes en medio acuoso; esto abre la posibilidad a que sean empleados a nivel de planta piloto.

5.2 Perspectivas

Ante la actual situación ambiental de México, surge la necesidad de crear proyectos de investigación que propongan soluciones al problema de tratamiento de compuestos orgánicos en agua que son muy activos al nivel de ppm o ppb.

El aumento mundial, sobre el estudio de la fotocatalisis heterogénea, promete ser una de los métodos más viables en este tema; actualmente existen plantas de tratamiento pre-industriales que no alcanzan una eficiencia considerable. Por ello es importante pasar de manera inmediata de escala laboratorio a planta piloto para finalmente tener plantas de tratamiento a nivel industrial. Los materiales dopados con Cr y Mo parecen ser excelentes candidatos para ser probados en planta piloto, y por ejemplo, probarse en reacciones fotocatalíticas con menor energía, como luz visible para hacer que el proceso sea más conveniente.

Un estudio posterior puede incluir la efectividad y límites de la sustitución de los iones dopantes por Ti, para poder determinar en qué cantidad es más efectivo el dopaje y así poder tener un control del tiempo de recombinación de las especies oxido-reductoras y mejora su actividad fotocatalítica.

6-ANEXO

6. ANEXO

6.1 Publicaciones

Durante el desarrollo de la tesis, se obtuvieron resultados originales que fueron publicados en revistas internacionales arbitradas.

Los resultados, fueron reportados de manera independiente por tipo de ion metálico dopante, lográndose publicar 4 artículos que a continuación se comentan, el orden es de la publicación más reciente a la más antigua.

1. Catalysis Today, en prensa, disponible en línea a partir del 1ero de febrero de 2011. En esta publicación se reportan las propiedades fotofísicas y fotocatalíticas del sistema $\text{TiO}_2\text{-Cr}$; la molécula que se degradó fue la de fenol.
2. Topics in Catalysis, en prensa, disponible a partir del 19 de enero de 2011. Lo reportado en esta publicación es la degradación fotocatalítica de 4-nitrofenol y la caracterización del sistema $\text{TiO}_2\text{-Mo}$.
3. Catalysis Today, 2009. Se reportaron las propiedades fotocatalíticas y fotofísicas del sistema $\text{TiO}_2\text{-Cu}$, la molécula de prueba fue la de 2,4-D.
4. Journal of Nano Research, 2009. Se reportó la caracterización del efecto de dopar con cromo al dióxido de titanio nanoestructurado y su capacidad de absorber luz visible.

A continuación se anexan las publicaciones arriba mencionadas, en el mismo orden.



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



Photophysical and photocatalytic properties of TiO₂-Cr sol-gel prepared semiconductors

R. López^{a,*}, R. Gómez^a, S. Oros-Ruiz^b

^a Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, ECOCATAL, Av. San Rafael Atlixco No. 186, C.P. 09340, México, DF, Mexico

^b Doctorado Institucional en Ingeniería y Ciencia de Materiales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí, SLP, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 March 2010

Received in revised form

16 December 2010

Accepted 3 January 2011

Available online xxx

Keywords:

Photocatalysts

Sol-gel

Phenol photodegradation

Chromium-titania photo catalysts

XPS chromium-titania

UV-vis chromium-titania spectra

ABSTRACT

Chromium-titania photocatalysts were prepared at different contents in chromium oxide (0.1–5.0 wt.%) by gelling titanium alkoxide and chromium nitrate. Nanostructured titania with crystallite sizes between 22 and 40 nm and high specific surface areas (68–113 m²/g) were obtained in solids annealed at 500 °C. The determination of the band gap energy showed a shift to the visible region in samples containing high amounts of chromium oxide (3.8–1.8 eV). XPS spectroscopy evidenced the presence of Cr(III) and Cr(VI) in the annealed semiconductors. The photocatalyst with low doping content (0.1 wt.% Cr) was observed to provide effective Cr-Ti interaction and allow the maximum photoactivity.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Titanium dioxide has been widely studied and its applications have been improved by different research centers throughout the world. The wide applications of this important semiconductor include optical coatings, solar energy conversion, gas sensing, water splitting, photo voltaic devices and pollutant destruction [1–5]. Several methods, including the effective incorporation of doping cations like transition metals into TiO₂ network, have been employed to improve the photophysical properties of TiO₂. Among the methods that have been reported for successful incorporation of dopants into TiO₂, the following can be mentioned: plasma spraying, anodization, thermal oxidation and chemical vapor deposition [6]. Most of the above referred techniques are complicated and require the use of expensive apparatus. In this way, the sol-gel process seems to be an easy and effective method to incorporate dopants into the TiO₂ lattice [7]. When doping is used for photocatalytic purposes, the incorporation of transition metals such as Fe, Mo, Cu, Ni [8–10] has been reported as a good doping alternative. Among doping transition metals chromium has been reported as a very effective TiO₂ doping metal, which notably improves the photoactivity for the oxidizing decomposition of Rhodamine B [11],

methylene blue [12,13], azoic dye active yellow XRG [14], oxalic acid, propene and 2-propanol [15] among others. However, it has also been reported that the use of chromium has a detrimental effect on photoactivity [16–18]. The negative effect of chromium on photoactivity was related by Herrmann et al. [18] to the role of Cr(III) by inducing a fast electron-hole recombination. Extensive characterization of Cr/TiO₂ semiconductors has been reported in solids prepared by very different methods. For instance, in Cr/TiO₂ P-25 chromium has been found as a complex mixture of Cr(III), Cr(V) and Cr(VI) [19], whereas in titania films prepared by the sol-gel method only the presence of Cr(III) has been observed by XPS spectroscopy [20]. Furthermore, when the catalysts were prepared by hydrothermal doping of TiO₂, the presence of Cr(III) and Cr(IV) was also observed [14]. According to the information available in the literature, the role of the chrome oxidation and its positive or negative effect on titania Cr-doped semiconductors for photocatalytic purposes is still a controversial subject.

With the aim of understanding the role of chromium as a doping agent, we have studied the TiO₂-Cr photocatalysts. Since the cationic radius of Cr(III) (0.69 Å) is comparable to that of Ti (IV) (0.68 Å); therefore, a possible substitution of Ti(IV) in the titania framework can be achieved. The Cr-doped TiO₂ semiconductors were synthesized by the sol-gel method using as starting precursors chromium nitrate and titanium butoxide. The synthesized materials were characterized by nitrogen adsorption, UV-vis and FTIR spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectronic spectroscopy and thermal analysis. The photocatalytic evaluation was

* Corresponding author. Tel.: +52 55 58044668; fax: +52 55 58044666.

E-mail addresses: ross@xanum.uam.mx (R. López), gomr@xanum.uam.mx (R. Gómez), coco.oros@hotmail.com (S. Oros-Ruiz).

made for the phenol photodegradation under UV light source. In order to know the extent of the photodegradation, the analysis of total organic carbon in the irradiated solution was made.

2. Experimental

2.1. Materials and reagents

The following reagents were used as received without purification for the preparation of the TiO₂-Cr semiconductors: titanium (IV) butoxide (Aldrich 97%), chromium (III) nitrate nonahydrate (Aldrich 99.99%), 1-butanol (Aldrich 99.4%), nitric acid (Aldrich), phenol (Mallinckrodt) and distilled-deionized water (18 MΩ cm).

2.2. Synthesis

The photocatalysts, TiO₂ and TiO₂-Cr (0.1, 0.5, 1.0 and 5.0 wt.% of Chromium) were synthesized by the sol-gel method. An appropriated amount of chromium (III) nitrate nonahydrate, which was calculated to obtain the desired Cr content in the material (0.196, 0.971, 1.96, 9.81 mmol for the 0.1, 0.5, 1.0 and 5.0 wt.% of chromium, respectively), was added to a flask containing 18 mL of distilled-deionized water, 44 mL of 1-butanol and 0.2 mL of nitric acid (to obtain pH 3). Subsequently, 44 mL of titanium (IV) butoxide were added drop wise to the solution during 4 h (water/alkoxide molar ratio of 8). The gelling solution was then heated at 70 °C under reflux and maintained under constant stirring for 24 h until the gel was formed. The obtained xerogels were dried at 70 °C for 24 h. The dried solids were ground in an agate mortar until a fine and homogeneous powder mixture was obtained. Finally, the solids were annealed in air at 500 °C for 4 h, using a heating rate of 2 °C/min. As a reference, undoped TiO₂ sol-gel sample was prepared according to the protocol described above without the addition of the corresponding chromium precursor.

2.3. Photocatalyst characterization

The specific surface area of the solids were determined by nitrogen adsorption isotherms obtained with a Quantachrome Autosorb-3B apparatus; this equipment has the ability to apply multiple methods of analyses at the same time, such as multipoint BET and BJH methods (pore size distribution). Before adsorption, the samples were desorbed in vacuum at 300 °C overnight. The pore size distribution was calculated using the branch of desorption from the isotherm, by applying the BJH method. The fractal dimension, which describes the topography of a real surface in terms of a "roughness exponent", is known as fractal dimension *D*. It was estimated from the adsorption-desorption isotherms data applying the Frenkel-Halsey-Hill equation expressed as

$$\ln(S^{1/g}) = \text{const} - (3 - D_s)\ln(\mu)$$

where *S*^{1/g} is the amount adsorbed at the relative pressure *P/P*⁰ and *μ* is the called adsorption potential defined as [21,22]:

$$\mu = RT \ln \left(\frac{P^0}{P} \right)$$

Many real surfaces have surface irregularities that appear to be similar at different scales, assuming values between *D* = 2 (for smooth surfaces) and *D* = 3 (for extremely rough surfaces that they essentially occupy all available volume). The fractal dimension *D* quantifies the roughness of real surfaces in terms of a single parameter [23]. In order to estimate the possible electronic transitions and the energy band gap (*E*_g) of the semiconductors, a Cary 100 Scan spectrophotometer (Varian) equipped with an integrating sphere (Labsphere DRA-CA-30I) was used. The equipment was

calibrated with a Spectralon standard (Labsphere SRS-99-010, 99% reflectance). The obtained diffuse reflectance spectrum was transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient (*α*) through the Kubelka-Munk (K-M) function:

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

where *R* is the reflectance and *F*(*R*) is the Kubelka-Munk function. Then, the *E*_g was estimated from the plot of the modified K-M, [F(*R*)*xhν*]^{1/2} vs energy of the absorbed light for indirect allowed transitions. Fourier Transform Infrared Spectra were recorded in a Shimadzu IRAffinity-1 equipped with ATR module. The measurements were conducted in an absorbance mode within the frequency range of 4000–350 cm⁻¹, with a resolution of 2 cm⁻¹. The samples were mixed with KBr at 5 wt.%. The X-ray powder diffraction (XRD) patterns were collected at room temperature using a Siemens D-500 diffractometer operated at 40 kV and 30 mA. The Cu Kα radiation was selected using a graphite monochromator. The measurements were recorded in steps of 0.03° with a count time of 1 s in the 2θ range from 5 to 70°. The average anatase crystallite size was determined by the Scherrer formula (*D* = *Kλ*/β cos θ), where *D* is the crystallite size, *K* is a constant equal to 0.94, λ is the wavelength (1.5405 Å), θ is the diffraction angle and β is the full width at half maximum (FWHM) of the XRD peak. In order to analyze the oxidation state of the doping metal in the titania semiconductors, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used. The electron spectrometer was a Thermo VG Scientific ESCALAB 250 equipped with hemispherical analyzer equipment. The operating conditions of the spectrometer were put at constant pass energy mode and monochromatized Al Kα radiation (*hν* = 1486.6 eV) was used. The X-ray source operated at 10 mA and 15 kV. The peaks intensities were estimated by calculating the integral of each peak after subtracting the S-shaped background and fitting the experimental peak with a combination of Lorentzian/Gaussian lines of variable proportions. The binding energies (BE) were referenced to the C (1s) peak, which was fixed at 284.6 eV. The thermal analysis was done in a STA i1000 simultaneous thermal analyzer using a heat rate of 10 °C min⁻¹ and a N₂ flux of 10 cm³ min⁻¹.

2.4. Photocatalytic test

To prove the efficiency of the prepared photocatalyst, the activity of the samples was evaluated in phenol oxidation. The photocatalytic reaction was carried out in a glass reactor containing 200 ml of aqueous solution with 30 ppm of organic molecule and 0.2 g of photocatalyst. The powder suspension was stirred and irradiated with a high pressure mercury lamp (UV lamp, emitting at 254 nm, 2.16 watts, 18 mA) protected with a quartz tube and immersed in the center of vessel. To assure the adsorption-desorption equilibrium of the molecule in the solution, the suspension was stirred for 30 min in the dark with an air flow of 2 ml/s (Air-Pump BOYU S-4000B); then, the solution was irradiated with the UV lamp (Pen-Ray UVP). The pH of the initial solution was 6 with no variations in the irradiated solution (3 h under irradiation). The degradation of the pollutant was monitored by collecting samples at 20 min intervals and following the main section of the phenol absorption band at 268 nm with a UV-vis spectrophotometer Varian Cary 100 UV-vis. To avoid interferences in the UV-vis analysis associated with suspended solids, each sample was filtered through a nylon membrane (0.45 μm, Millipore) to remove the oxide particles before analysis. To determine the mineralization achieved, total organic carbon (TOC) measurements were carried out with a Shimadzu TOC-V CPN (equipped with a NDIR detector). The respective probes for possible Cr leaching in the reactant medium (see Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition, pp. 3–65, American Public Health Associ-

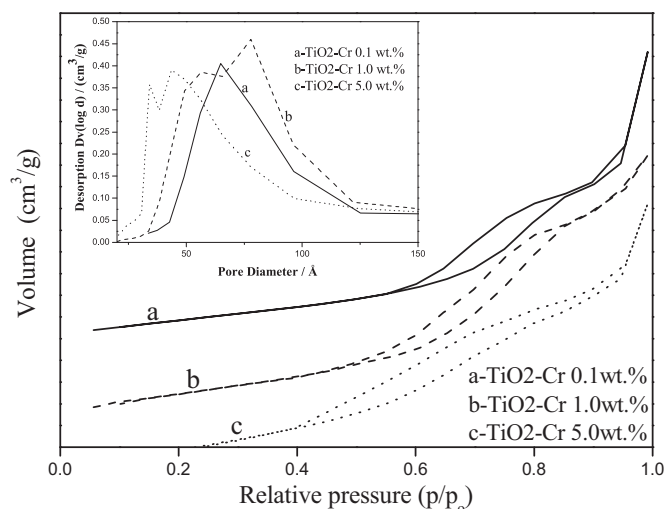


Fig. 1. Nitrogen adsorption isotherms for selected TiO₂-Cr samples.

ation, Washington, DC, 1998) do not show any content of chromium dissolved in media. The sensitivity of the method is 0.1 ppm.

3. Results and discussion

3.1. Nitrogen adsorption and fractal analysis

Nitrogen adsorption–desorption isotherms and pore size distributions of selected photocatalyst are shown in Fig. 1. They correspond to type IV, which is characteristic of mesoporous materials [24] and present an H1 type hysteresis loop according to IUPAC classification. At low doping content (0.1 and 0.5%) in the samples, the pore size distribution (insert in Fig. 1) shows a monomodal distribution. When the Cr content increases to 1.0 wt.%, a bimodal pore size distribution can be observed. This kind of distribution arises at the highest doping content (5.0 wt.%), where it is clearly observed the bimodal distribution possibly attributed to the superficial formation of chromium oxides as conglomerates. The results of the specific surface areas, pore volume and pore size distribution were summarized in Table 1, where their specific surface area is observed to increase with the doping content. In heterogeneous catalysis usually a high specific surface area promotes a faster oxidation of organic molecules, however for photocatalytic heterogeneous reactions it seems that the surface area effects are of minor importance in comparison to other photophysical properties such as the abundance of crystalline phases, E_g , etc. In the present study, as can be seen in Table 1, the specific surface area effect on the photoactivity is of minor importance, since the 5.0 wt.% Cr photocatalyst (113 m²/g) is less active than the 0.1 wt.% Cr (68 m²/g). Therefore, other factors then, such as chromium oxidation state or crystallite size, must be taken into consideration in order to explain enhancements in photoactivity. The fractal dimension, D_s , is indicative of a solid capacity for adsorption and permeability; also, it can be considered an important characteristic of the smoothness or roughness of solids. The fractal dimension can be directly related to the wrin-

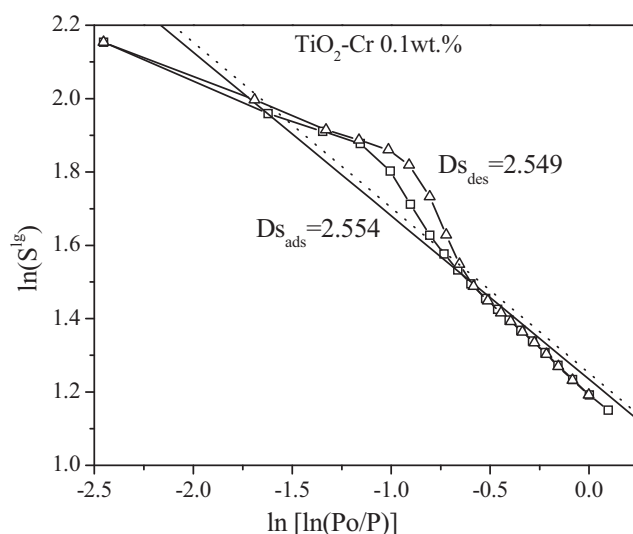


Fig. 2. The Frenkel–Halsey–Hill fractal analysis of the isotherms for the TiO₂-Cr 0.1 wt.%.

kled level on the surface area of TiO₂ and TiO₂-Cr semiconductors [25]. As an example of the Frenkel–Halsey–Hill treatment of the adsorption–desorption isotherms, Fig. 2 shows the D_s for 0.1 wt.%, the corresponding values obtained for the samples are reported in Table 1. From the D_s values, fractal surface of the material can be assumed [26]. The values of Table 1 show that the fractal dimension is sensitive to the chromium content. At 0.5 wt.% the fractal geometry is almost the same than that for the pure TiO₂ structure. The D_s values are between 2.47 and 2.65, the lowest values imply that the pore walls were smooth, whereas the highest values indicate a greater roughness of the surface. The sample with the highest roughness showed the highest specific surface area (113 m²/g).

3.2. UV–vis diffuse reflectance spectroscopy

The calculated E_g values are reported in Table 1, where the energy band gap is seen to diminish from 3.18 to 1.80 eV for low and high chromium oxide content in the samples, respectively [27]. The red shift of the adsorption edge has been attributed to the localized states near the conduction or valence band of the modified semiconductors [28]. It has also been attributed to the formation of color centers, which were associated with the oxygen vacancies in pure TiO₂ or to the radicals in the titanium dioxide lattice associated with the doping ions [29]. Our assumption is that at high doping levels as 5.0 wt.%, an excess of the chromium precursor is present. The formation of chromium oxide clusters on the surface of the TiO₂ is expected [30] and these are responsible for the light absorption in the visible region. The spectra (not shown [27]) are typical of O²⁻(2p) → Ti⁴⁺(3d) transitions in the tetrahedral symmetry of TiO₂ [31]. An absorption band situated in the visible region is also present (~700 nm) and is attributed to the ⁴A_{2g} → ⁴T_{2g} d–d of Cr³⁺ [17]. The TiO₂-Cr powders with a doping content of 0.1, 0.5 and 1.0 wt.% are yellow–orange colored, whereas the powder with a doping content of 5.0 wt.% is a dark–green colored sample [32].

Table 1
Specific surface area, pore volume and mean pore size distribution, fractal dimension and energy band gap for the TiO₂-Cr photocatalysts.

Doping (wt.%)	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (Å)	Fractal dimension	E_g (eV)
0.1	68	0.21	65	2.549	3.16
0.5	78	0.31	97	2.479	3.06
1.0	99	0.21	49	2.624	3.04
5.0	113	0.22	34	2.651	1.80
Pure	72	0.33	95	2.467	3.18

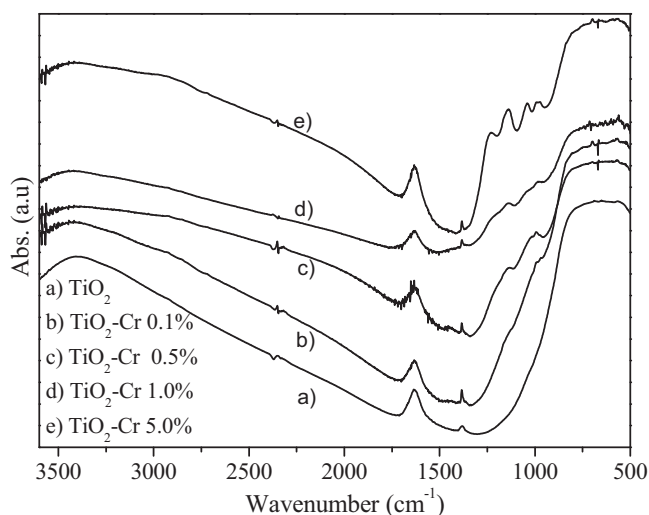


Fig. 3. FTIR spectra for the TiO₂-Cr solids annealed at 500 °C, (a) TiO₂, (b) 0.1 wt.%, (c) 0.5 wt.%, (d) 1.0 wt.% and (e) 5.0 wt.%.

This change in color indicates a variation in the Cr(III)/Cr(VI) ratio. The Cr (III) in the precursor nitrate was partially oxidized to Cr(VI).

3.3. Fourier transform infrared spectroscopy

To analyze the structure of the materials the FTIR spectra of TiO₂-Cr were taken (Fig. 3). The 450–750 cm⁻¹ region is typical of TiO₂ anatase structure vibration; these low-energy bands were related to the stretching vibration of the Ti–O and Ti–O–Ti bonds. At 1630 cm⁻¹ the typical vibration frequency is observed due to the OH bending vibration band of physically adsorbed water in the xerogels; the intensity of this signal does not vary significantly with the increase in Cr content. The broad band centered at 3450 cm⁻¹ is attributed to the enlargement vibration of the interacting hydroxyl groups coordinated with Ti⁴⁺ cations (Ti⁴⁺-OH) and can also be attributed to the surface of adsorbed water molecules and surface adsorbed hydroxyl groups [33–35].

3.4. Crystalline titania phase identification

The diffractograms for the TiO₂-Cr annealed at 500 °C showed that the presence of Cr in TiO₂ preserves the anatase crystalline phase (JCPDS 21-1272), and no rutile peaks are observed at any Cr doping content, Fig. 4. The diffraction patterns of the samples do not show the formation of chromium titanates such as Cr₂TiO₅ (at 34.11 2θ, JCPDS 33-0409) or CrTiO₃ (at 54.62 2θ, int. 100, JCPDS 33-0408). Chromium oxide reflections associated with Cr₂O₃ (at 36.19 2θ, JCPDS 04-0765) are not observed suggesting the insertion of chromium cations in the titania network or the formation on the titania surface of highly dispersed chromium oxide conglomer-

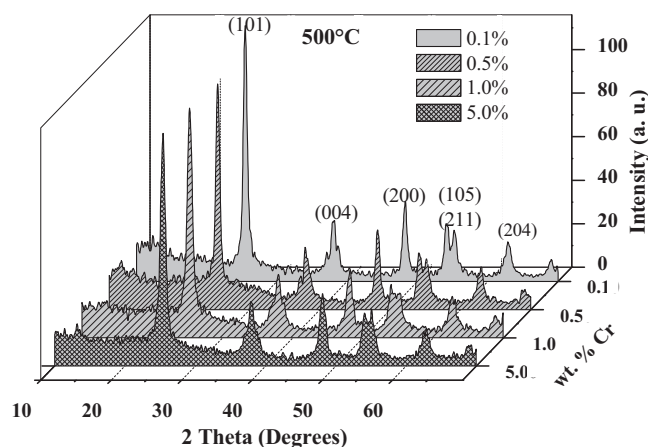


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the TiO₂-Cr materials annealed at 500 °C.

ates. According to the Goldschmidt's rules in a crystalline solid, the ions substitution occurs only if the difference in the atomic ratio is lower than 15%. Therefore, Ti⁴⁺ (0.68 Å) can be successfully substituted only by Cr³⁺ (0.69 Å), for which reason the incorporation of Cr into the TiO₂ lattice causes soft modifications in the lattice parameters and crystallite size, Table 2. The crystallite size was estimated from the FWHM of the (1 0 1) and (2 0 0) planes of anatase using the Scherrer equation. The crystallite size decreases as a function of Cr content. The results show nanostructured materials from 22 to 40 nm. The values obtained for the lattice parameters and unit cell volume showed unpredictable behavior and the values are listed for comparative studies.

3.5. X-ray photoelectron spectroscopy

To evaluate the interaction between chromium and titanium dioxide, the chromium oxidation state was analyzed by XPS spectroscopy [9,36–38]. All complete spectra (survey) were calibrated at the C 1s peak (284.5 eV) that corresponds to carbon and is always present on the surface of the powdered samples (adventitious carbon). The Ti 2p peak (not shown) for each sample was situated at the binding energy of 458.6 eV. The Cr 2p core level binding energy signal was deconvoluted and is present in Fig. 5. The deconvoluted XPS spectra indicate that mixed oxidation states of chromium are present in the doped materials. The initial precursor Cr(III) oxidation state was in part modified by the experimental procedure. The Cr 2p_{3/2} binding energy (BE) corresponding to Cr(III) and Cr(VI) is 576.6 eV and 578.6 eV, respectively and (being of the same order) it shows similar values for all the samples with a variation of about 0.1 eV (Table 3). The energy difference between Cr 2p_{3/2} and Cr 2p_{1/2} was approximately 9.6 eV and it is constant for all doping contents [39]. The integral area under Cr(III) and Cr(VI) peaks reveal that Cr(III) is the predominant species (60% approx.). As expected, the

Table 2
Structural parameters for the TiO₂-Cr doped materials.

Photocatalyst	2θ	d _{hkl}	Unit cell volume (Å) ³	Lattice parameters (Å)	Crystallite size (nm)
TiO ₂	25.436	3.498	132.244	a = b = 3.779, c = 9.259	40.5
	48.116	1.889			
TiO ₂ -Cr 0.1%	25.466	3.494	132.419	a = b = 3.770, c = 9.315	31.83
	48.236	1.885			
TiO ₂ -Cr 0.5%	25.436	3.498	133.196	a = b = 3.772, c = 9.359	30.18
	48.206	1.886			
TiO ₂ -Cr 1.0%	25.436	3.498	131.332	a = b = 3.785, c = 9.163	24.37
	48.026	1.892			
TiO ₂ -Cr 5.0%	25.406	3.502	134.314	a = b = 3.772, c = 9.437	22.52
	48.206	1.886			

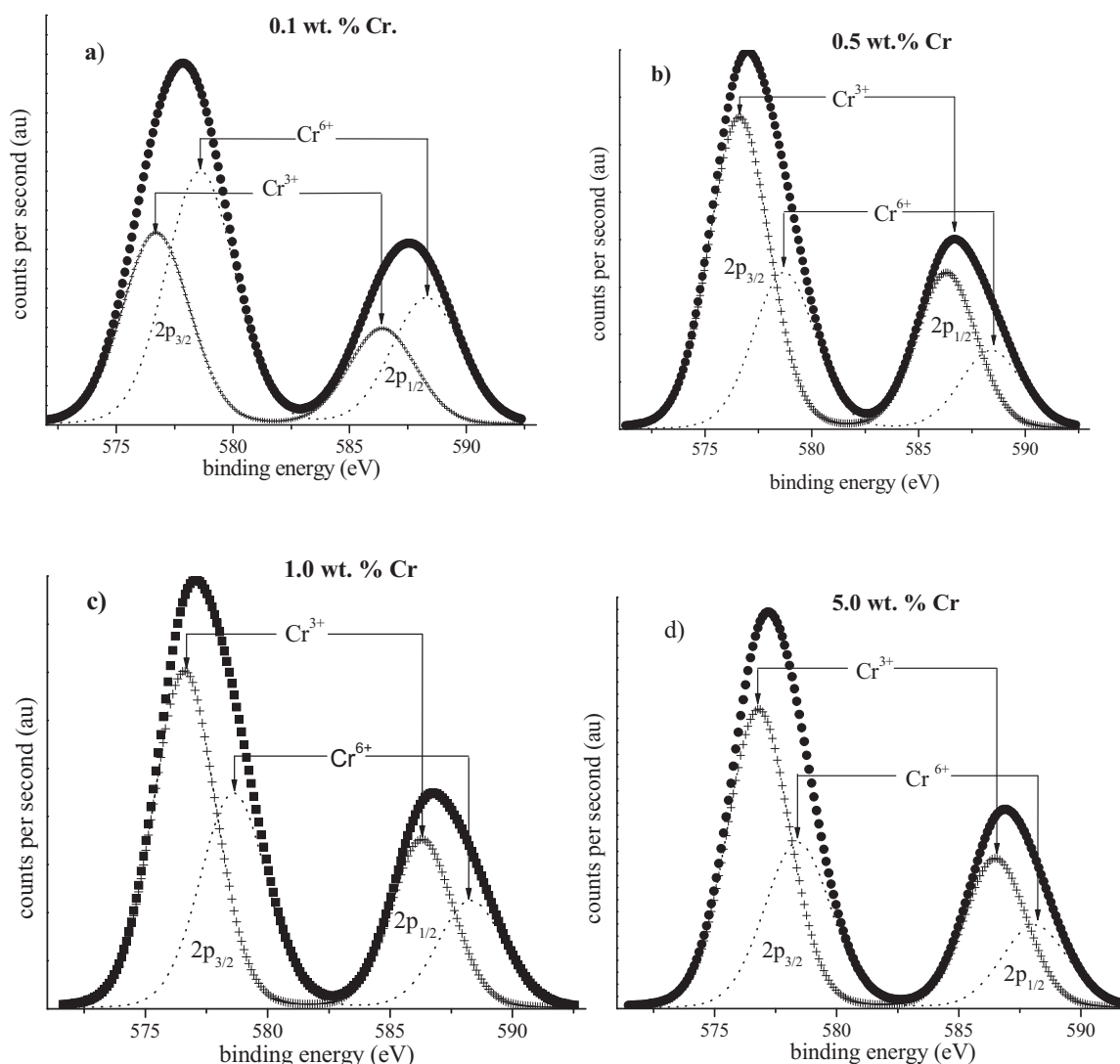


Fig. 5. X-ray photoelectron spectra; deconvolution of the Cr $2p_{3/2}$ and Cr $2p_{1/2}$ peaks, (a) 0.1 wt.%, (b) 0.5 wt.%, (c) 1.0 wt.% and (d) 5.0 wt.%.

Cr/Ti ratio increases with the doping content and the highest value was 0.144 for the 5 Cr wt.%. In the survey spectra the O 1s signal can be observed; the deconvoluted signal shows two contributions (not shown), the first located around 529–530 eV (Table 3) which corresponds to the Ti–O bonds in the TiO_2 lattice (the corresponding percentages are in parenthesis), whereas the second peak on deconvoluted spectra (531.5 eV) is attributed to Ti–OH hydroxyl groups

Table 3

Binding energies of core electrons, valences, intensities and surface atomic ratios of Cr/ TiO_2 catalysts.

Sample (wt.%)	Cr $2p_{3/2}$ (eV)		O 1s	Surface atomic ratio Cr/Ti
	BE (%) ^a	FWHM	BE (%) ^b	
TiO ₂ -Cr (0.1)	576.6 (59)	4.288	530.0 (86)	0.009
	578.6 (41)		531.5 (14)	
TiO ₂ -Cr (0.5)	576.7 (66)	3.975	529.9 (84)	0.037
	578.7 (34)		531.5 (16)	
TiO ₂ -Cr (1.0)	576.6 (59)	3.840	530.0 (87)	0.053
	578.6 (41)		531.6 (13)	
TiO ₂ -Cr (5.0)	576.7 (60)	3.552	529.9 (88)	0.144
	578.5 (40)		531.4 (12)	

^a The percent values correspond to Cr(III) and Cr(VI).

^b The percent values correspond to Ti–O and Ti–OH.

arising from the synthesis method [40]. It can be observed that the O 1s signal intensity increases as chromium content increases.

3.6. Thermal analysis

A simultaneous differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) were done in the doped and undoped xerogels dried at 70 °C for 24 h. In Fig. 6 TGA and DSC (insert on graph) analyses were plotted for the selected samples of TiO_2 -Cr 0.1, TiO_2 -Cr 1.0 wt.% and pure S-G TiO_2 . In all samples two principal weight losses can be identified. The first located between 25 and 260 °C corresponds to a loss of 13% approximately, associated with the evaporation of physically adsorbed water and remaining nitrates. The second one was located between 260 and 500 °C which corresponds to the remaining precursor combustion and structural water (OH^-) [41]. Simultaneously, from DSC analysis, the exothermic peak at about 265 °C was also attributed to the combustion of remaining chromium nitrates and the formation of chromium oxides (CrO_3 and Cr_2O_3) [42]. The second exothermic peak at about 416 °C corresponds to the transformation of amorphous titania to the anatase phase and is sharper for the pure TiO_2 . For a low doping content (0.1 wt.%), the DSC curve indicates that crystallization to anatase phase was modified by the substitution of Ti(IV) by Cr(III).

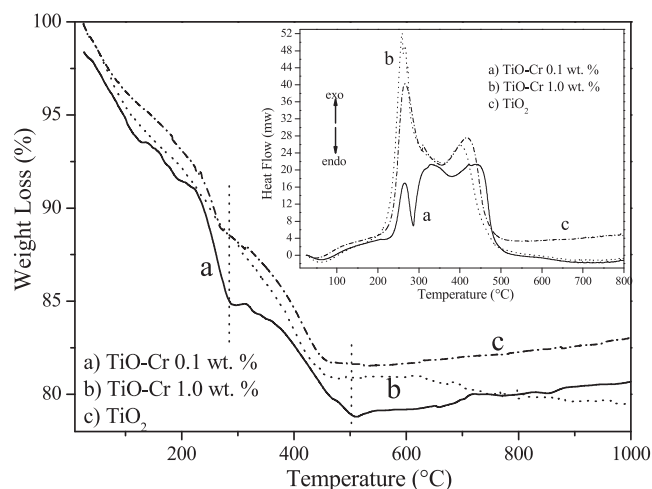


Fig. 6. TGA and DSC (insert) plots for (a) TiO₂-Cr 0.1 wt.%, (b) TiO₂-Cr 1.0 wt.% and (c) TiO₂.

3.7. Photocatalysis

The photocatalytic activity for the various solids is shown in Fig. 7 as phenol oxidized vs time. The formation of hydroquinone, catechol and p-benzoquinone has been reported as intermediates for the phenol photooxidation and their concentration as a function of time under UV irradiation of phenolic solutions is lower than 5%. So, this low concentration of intermediates allows us to consider that the phenol signal analyzed by UV-vis spectroscopy is only slightly perturbed by the presence of these intermediates [43]. In Fig. 7 it can be seen that 38–42% of phenol was oxidized after 4 h under reaction on 0.5, 1.0 and 5.0 wt.% Cr photocatalysts, whereas for TiO₂-Cr (0.1 wt.% Cr) and for the undoped TiO₂ the photodegradation arises to 95 and 70%, respectively. Photocatalytic degradation of organic contaminants usually follows a pseudo-first order kinetics [44,45] and for the phenol decomposition the pseudo first order rate constant was obtained (Fig. 8). The calculated value of the rate constant was $2.8 \pm 0.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for the photocatalysts with 0.5, 1.0 and 5.0 wt.% Cr (around 40% of phenol oxidized) and it showed that for doping contents higher than 1.0% the photoactivity was not significantly modified. On the other hand, the rate constants for TiO₂ and Cr 0.1 wt.% were 5.5×10^{-3} and $10.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectively (Fig. 8). The photocatalysts of doped

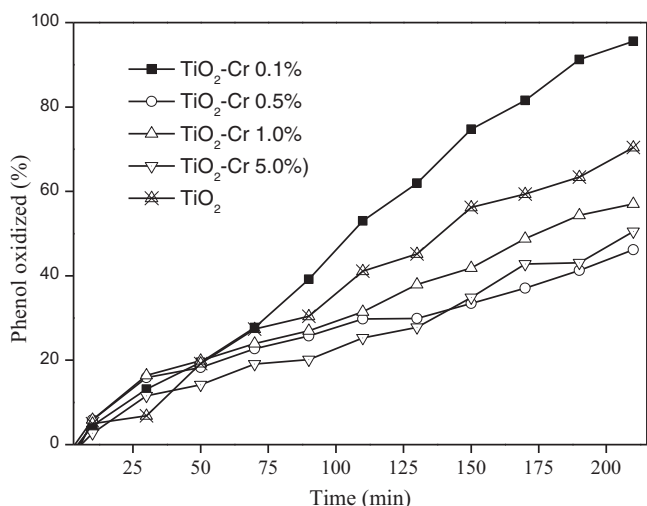


Fig. 7. Photocatalytic activity for the phenol decomposition as a function of time.

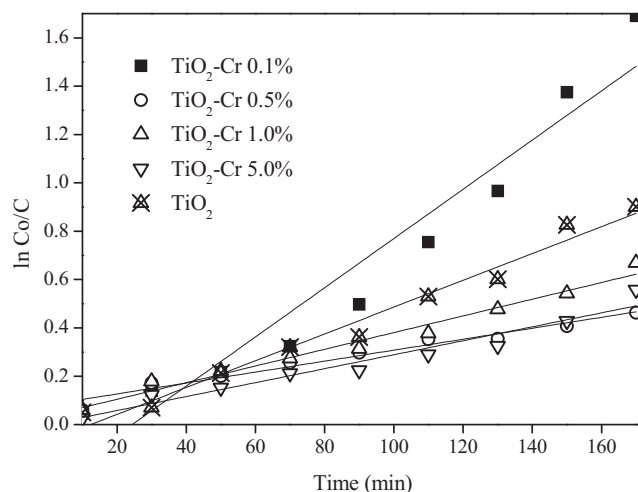


Fig. 8. Pseudo first order kinetics for the phenol photodegradation for Cr-doped TiO₂ semiconductors.

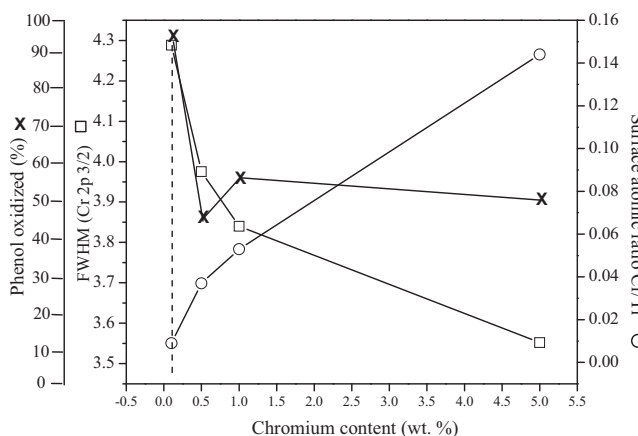


Fig. 9. Effect of the overall XPS signal intensity (FWHM), chromium content and photocatalytic activity as a function of the chromium content.

titanium with the lowest Cr content double the photoactivity presented by the bare TiO₂. This indicates that an effective reduction in the electrons and hole recombination rate could be achieved with photocatalysts at low doping contents. It is worth mentioning that the role of Cr(III) and Cr(VI) in photoactivity was well established in the present study and we consider that the overall XPS signal intensity (FWHM) can be related to the photoactivity enhancement (Fig. 9). Table 3 shows that the lowest Cr/Ti ratio corresponds to the TiO₂/Cr 0.1 wt.% catalyst, thus in this catalyst a higher Cr–Ti interaction was obtained and hence the positive effect of Cr on retarding the electron–hole is magnified. To ensure that the phenol photooxidation was achieved, the determination of the total organic carbon in the reactant solution was made. The obtained values showed that the initial phenol concentration (TOC) was reduced in $60 \pm 5\%$ for the catalysts with chromium contents of 0.5, 1.0 and 5.0 wt.%. For the bare TiO₂, TOC reduction was 70% and for the doped catalyst with 0.1 wt.% Cr it was 90%.

4. Conclusions

It is shown that by gelling titanium alkoxide in the presence of chromium nitrate, TiO₂-Cr photocatalysts with high specific surface area and nanostructured crystalline structure are obtained. A shift in the band gap energy to the visible region is produced in the chromium doped-TiO₂ photocatalysts in comparison to the

TiO₂ bare catalyst. The modification of the initial chromium oxidation state Cr (III) to Cr (VI) occurring during the annealing of the solids was evidenced by XPS spectroscopy. It is shown that with the photocatalyst at low doping content (0.1 wt.% Cr) an effective Cr–Ti interaction was obtained and a maximum photoactivity was reached.

Acknowledgements

R. López and S. Oros-Ruiz acknowledge the scholarship given by CONACYT México. We thank to CONACYT for the CB-2006-1-62053 grant relative to: "Preparation of semiconductors by the sol–gel method".

References

- [1] D. Niemeyer, D. e. Williams, P. Smith, K.F.E. Pratt, B. Slater, C.R.A. Catlow, A.M. Stoneham, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 667.
- [2] I.N. Kholmanov, E. Barborini, S. Vinati, P. Piseri, A. Podesta, C. Ducati, C. Lenardi, P. Milani, *Nanotechnology* 14 (2003) 1168.
- [3] J.R. Bolton, S.J. Strickler, J.S. Connolly, *Nature* 316 (1985) 495.
- [4] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
- [5] S. Irmak, E. Kusvuran, O. Erbatur, *Appl. Catal. B* 54 (2004) 85.
- [6] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [7] T. Lopez, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin, A. Buljan, *J. Solid. State Chem.* 177 (2004) 1873.
- [8] M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 89.
- [9] A. Kubacka, G. Colón, M. Fernández-García, *Catal. Today* 143 (2009) 286.
- [10] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [11] K. Wilke, H.D. Breuer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 121 (1999) 49.
- [12] J.C. Yu, G. Li, X. Wang, X. Hu, C.W. Leung, Z. Zhang, *Chem. Commun.* 25 (2006) 2717.
- [13] H.R. Kim, Y. Eom, T.G. Lee, Y.G. Shul, *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 154.
- [14] J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 329.
- [15] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *Chem. Phys. Lett.* 108 (1984) 618.
- [16] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, A.M. Venezia, *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 223.
- [17] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M.A. Malati, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 91.
- [18] J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115.
- [19] U. Scharf, H. Schneider, A. Baiker, A. Wokaun, *J. Catal.* 145 (1994) 464.
- [20] Y. Li, W. Wlodarski, K. Galatsis, S.H. Moslih, J. Cole, S. Russo, N. Rockelmann, *Sens. Actuators B* 83 (2002) 160.
- [21] F. Wang, S. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1598.
- [22] A.V. Neimark, *Ads. Sci. Technol.* 7 (1991) 210.
- [23] Quantachrome Instruments, *Users Manual for Autosorb AS-3B & AS-6B*, 2007.
- [24] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [25] W.R. Rothschild, *Fractals in Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., 1998.
- [26] D. Avir, D. Farin, P. Pfeiter, *J. Chem. Phys.* 79 (1993) 3566.
- [27] J.A. Pedraza-Avella, R. López, F. Martínez-Ortega, E.A. Páez-Mozo, R. Gómez, *J. Nano Res.* 5 (2009) 95.
- [28] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669.
- [29] N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24287.
- [30] T. López, R. Gómez, in: L.C. Klein (Ed.), *Sol–Gel Optics: Processing and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 1994, 345 pp. (Chapter 16).
- [31] J.L. Chen, B.F. Lin, Q. Jing, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 1257.
- [32] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon, Oxford, 1966.
- [33] T. Lopez, E. Sanchez, P. Bosch, Y. Meas, R. Gomez, *Mater. Chem. Phys.* 32 (1992) 141.
- [34] M. Van Thiel, E.D. Becker, G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 486.
- [35] L. Gomathi Devi, S. Girish Kumar, B. Narasimha Murthy, Nagaraju Kottam, *Catal. Commun.* 10 (2009) 794.
- [36] A. Rahman, M.H. Mohamed, M. Ahmed, A.M. Aitani, *Appl. Catal. A: Gen.* 121 (1995) 203.
- [37] A. Cimino, B.A. De Angelis, A. Luchetti, G. Minelli, *J. Catal.* 45 (1976) 316.
- [38] A. Cimino, D. Cordischi, S. De Rossi, G. Ferraris, D. Gazzoli, V. Indovina, G. Minelli, M. Occhiuzzi, M. Valigi, *J. Catal.* 127 (1991) 744.
- [39] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Mullenberg, *Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronic Division, Perkin-Elmer Corp., 1979.
- [40] J.C. Yu, J. Yu, J. Zhao, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 31.
- [41] Y. Chen, D.D. Dionysiou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 244 (2006) 73.
- [42] L. Li, Z. Zhu, X. Yao, G. Lu, Z. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.* 112 (2008) 621.
- [43] A.M. Peiró, J.A. Ayllón, X. Doménech, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 359.
- [44] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Environ. Sci. Health A* 36 (2001) 203.
- [45] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *J. Catal.* 122 (1990) 178.

Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol on Well Characterized Sol–Gel Molybdenum Doped Titania Semiconductors

Rosendo López · Ricardo Gómez

© Springer Science+Business Media, LLC 2011

Abstract Mesoporous TiO₂–Mo materials with different Mo contents (0–5.0 wt%) were synthesized by the sol–gel method. In samples annealed at 500 °C, specific surface areas ranging from 150 to 86 m²/g were obtained. X-ray diffraction spectra denoted that the titania anatase phase (~28 nm) was significantly strengthened by the presence of Mo. The UV-vis diffuse reflectance spectra showed that the band gap was shifted to lower energy levels in the samples with higher Mo contents. Fourier transform infrared analysis evidenced that the hydroxylated samples persisted after annealing at 500 °C. X-ray photoelectron spectroscopy analyses showed the presence of Mo⁴⁺ and Mo⁶⁺ species, where Mo⁶⁺ can be transformed from this state to a lower oxidation state during the annealing treatments. The study of the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol (4-NP) showed that the activity can be related to the *c* cell parameter of the anatase phase in the Mo-doped semiconductors. Total mineralization of 4-NP up to 98% (TOC) was obtained in the sample (1.0 wt% Mo) with the highest photoactivity.

Keywords Sol–gel · Photocatalysts · Photodegradation · Molybdenum oxide · Band-gap energy · 4-Nitrophenol

1 Introduction

Titania semiconductors have been confirmed as the most suitable materials for environmental photocatalytic applications. Nowadays, the continuous preparation of improved titania-based photocatalytic materials is the main purpose in research laboratories throughout the world. Transition metals have usually been used as doping agents to obtain photocatalysts with better photoactivity [1–3]. However, metal oxides have been successfully used for the improvement of titania-based photocatalysts. The most common methods that have been reported on titania doping are: Ti-thermal oxidation, plasma spraying, anodization, and chemical vapor deposition [4]. Unfortunately, these techniques require special apparatus and methods that limit the desired properties. On the other hand, soft chemistry catalyst preparation (sol–gel) has been found to be an effective method for the substitution of ions into the TiO₂ lattice [5]. For example, the incorporation of molybdenum nitrate during the titanium alkoxide gelling step promoted the cationic substitution of Ti⁴⁺ by Mo⁶⁺ in the titania network [6–8]. As for the different publications about metal doping, some authors have claimed that this technique diminishes the band gap energy. In other words, it decreases the energy that is necessary to carry out an electronic transition from the valence band to the conductivity band. In other cases, it has been reported that the dopant creates color centers that induce a red-shift in the absorption spectrum [9], enhancing the absorption by the introduction of additional bands in the solid. Independently of the net effect promoted by the introduction of metal ions into the TiO₂ lattice, the dopant improves the TiO₂ photocatalytic activity.

In this study, Mo-doped TiO₂ photocatalysts were studied. Molybdenum was chosen because its cationic

R. López (✉) · R. Gómez
Departamento de Química, ECOCATAL, Universidad
Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco
No. 186, CP 09340, México DF, México
e-mail: ross@xanum.uam.mx

R. Gómez
e-mail: gomr@xanum.uam.mx

radius Mo(VI) (0.62 Å) is similar to that of Ti(IV) (0.68 Å) and hence the Ti(IV) substitution in the titania network can be possible. The catalysts were prepared by the sol–gel method using as starting precursors ammonium heptamolybdate, and titanium butoxide. The synthesized materials were characterized by nitrogen adsorption, X-ray diffraction, Raman, XPS, UV–vis, and FTIR spectroscopies.

The evaluation of the photocatalytic properties was carried out using 4-nitrophenol (4-NP) as pollutant phenolic organic compound.

2 Experimental

2.1 Preparation of Photocatalysts

The TiO₂–Mo photocatalysts with different metal concentrations (metal load: 0.1, 0.5, 1.0, and 5.0 wt%) were prepared by the sol–gel method as follows: the corresponding amount of ammonium heptamolybdate tetrahydrate (Sigma-Aldrich) necessary to obtain the desired Mo contents was added to a three neck flask containing 18 mL of deionized distilled water, 44 mL of 1-butanol (Aldrich 99.4%), and 0.2 mL of nitric acid (Aldrich 70% in water to obtain pH 3). Then, 44 mL of titanium (IV) butoxide (Aldrich 97%) were slowly added dropwise to the solution for 4 h (water/alkoxide molar ratio of 8). Afterwards, the solution was heated at 70 °C under reflux and maintained with constant stirring for 24 h until the gel was formed. Finally, the obtained xerogels were dried at 70 °C for 24 h. The dried solids were ground in an agate mortar until fine and homogeneous powder was obtained. Before characterization, all the samples were calcined in air at 500 °C for 4 h using a heating rate of 2 °C/min. A reference sol–gel TiO₂ was prepared following the same procedure described above for the TiO₂–Mo samples.

2.2 Characterization of Samples

The specific surface area, pore size distribution and pore volume of the solids were determined by the BET method from the nitrogen adsorption isotherms obtained with a Quantachrome Autosorb-3B apparatus. This equipment applies multiple methods of analysis at the same time such as multipoint BET and BJH pore size distribution from the desorption isotherms. Prior to the adsorption, the samples were desorbed under high vacuum at 200 °C for 6 h. The mean pore size diameter distribution was calculated from desorption branch of the isotherm by applying the BJH method.

The X-ray powder diffraction (XRD) patterns were collected at room temperature with a Siemens D-500 diffractometer operated at 40 kV and 30 mA. The Cu K α

radiation was selected using a graphite monochromator. The measurements were recorded in steps of 0.03° with a count time of 1 s in the 2 θ range from 5 to 70°. The average anatase crystallite size was determined by the Scherrer formula ($D = K\lambda/\beta \cos \theta$), where D is the crystallite size, K is a constant equal to 0.94, λ is the wavelength (1.5405 Å), θ is the diffraction angle, and β is the full width at half maximum (FWHM) of the XRD peak.

The diffuse reflectance spectra (DRS) were obtained with a Varian Cary 100 UV–vis spectrophotometer. The band gap analysis for indirect semiconductors was done through the Kubelka–Munk function (F(R)):

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

where R is the reflectance. The E_g was calculated from the plot of the modified Kubelka–Munk function, $[F(R) \times hv]^{1/2}$ versus energy of the absorbed light, for indirect semiconductors.

FTIR–ATR spectra were recorded in a Shimadzu IRAffinity-1, in the energy range of 4000–350 cm⁻¹. The samples were mixed with KBr at 5 wt%.

In order to analyze the oxidation state of the doping metal in the titania semiconductors, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used. The electron spectrometer was a Thermo VG Scientific ESCALAB 250 equipped with hemispherical analyzer equipment. The operating conditions of the spectrometer were set at constant pass energy mode and monochromatized AlK α radiation ($h\nu = 1486.6$ eV) was used. The X-ray source operated at 10 mA and 15 kV. The intensities of the peaks were estimated by calculating the integral of each peak after subtracting the S-shaped background and fitting the experimental peak with a combination of Lorentzian/Gaussian lines of variable proportions. The binding energies (BE) were referenced to the C (1 s) peak, which was fixed at 284.6 eV.

The samples were also characterized by Fourier-transform Raman spectroscopy using a Thermo Nicolet Almega dispersive Raman system with a wavelength emission of 532 nm using an Nd:YVO₄ laser source and a nominal power of 25 mW. Spectra resolution gratings were used to give a spectral resolution of 2 cm⁻¹. The spectra were recorded at room temperature from 4250 to 100 cm⁻¹ with an exposure time of 1 s and 16 repetitions.

2.3 Photocatalytic Degradation

The activity of the samples was evaluated in the 4-nitrophenol (4-NP) degradation. The photocatalytic reaction was carried out in a glass reactor containing 200 ml of the aqueous solution at 30 ppm of the organic molecule and 0.2 g of photocatalyst. The powder suspension was stirred

and irradiated with a high pressure mercury lamp (UV lamp, emitting at 254 nm, 2.16 w, 18 mA) protected with a quartz tube and immersed in the solution. To assure the adsorption–desorption equilibrium of the molecule in the solution, the suspension was stirred for 30 min in the dark with an air flow of 2 ml/s (Air-Pump BOYU S-4000B) and then irradiated with the UV lamp (Pen-Ray UVP). The degradation of the pollutant was monitored by taking a sample every 20 min and following the main section of the 4-NP absorption band at 316 nm using a UV–vis spectrophotometer Varian Cary 100 UV–vis. Each sample was filtered through a nylon membrane (0.45 μm , Millipore) to remove the oxide particles before analysis.

To determine the reached mineralization, total organic carbon (TOC) measurements were carried out with a Shimadzu TOC-V CPN (equipped with a NDIR detector).

3 Results and Discussion

3.1 Characterization

3.1.1 Nitrogen Adsorption

Figure 1 shows the selected adsorption–desorption isotherms for the TiO_2 –Mo samples (0.5, 1.0, and 5.0 wt%) annealed at 500 $^\circ\text{C}$. All the samples exhibited the type IV nitrogen isotherm, which is characteristic of mesoporous materials [10]. For Mo contents below 5%, a clear H1 type hysteresis loop at relative pressures between 0.67 and 0.87 related to capillary condensation [11] can be observed. This is characteristic of solids consisting of particles (crossed by nearly cylindrical channels), aggregates or agglomerates of spheroidal particles with pores of uniform size and shape.

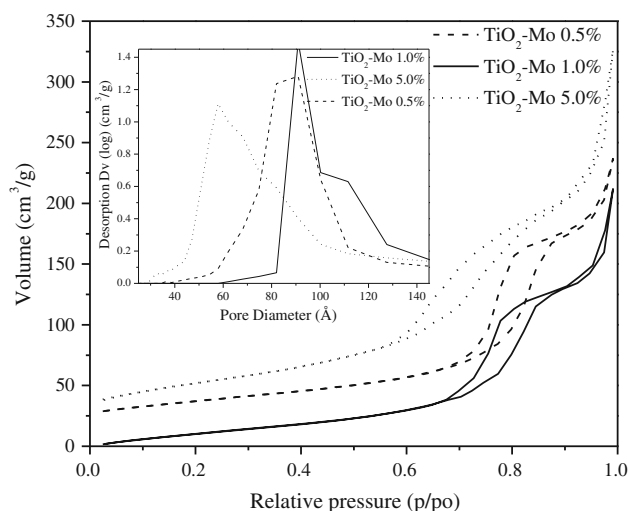


Fig. 1 Nitrogen adsorption–desorption isotherms for the Ti–Mo solids at 0.5, 1.0, and 5.0 wt%, insert pore size distribution

The monomodal pore size distribution (Fig. 1) derived from the desorption branches of the isotherms indicate relatively regular mesoporous channels of Ca. 9.0 nm. However, when the Mo content is 5 wt%, the mesoporosity is decreased (5.8 nm) because of the presence of Mo oxide conglomerates blocking the pore access of the solid [12]. The BET specific surface areas of the doped samples are higher than that of pure titania (Table 1). Nevertheless, there is no significant effect due to the metal loading regarding pure TiO_2 .

3.1.2 Powder X-ray Diffraction

The crystalline structure of the TiO_2 –Mo mesoporous materials are shown in Fig. 2. The diffraction patterns of the undoped and doped materials annealed at 500 $^\circ\text{C}$ only exhibit peaks at 2θ angles of 25.38 (101), 38.14 (004), 48.04 (200), and 53.89 (105), which correspond to the anatase phase (JCPDS 21-1272). This result indicates that the structure is preserved by the incorporation of Mo to the lattice. The presence of any molybdenum oxide (as MoO_3) was not detected for any of the different doping contents, and probably, only a molybdenum titanate signal is overlapped with the main reflections associated to the plane (101) and (200) of anatase. As the radius of the Mo (VI) ion (0.62 Å) gets closer to that of Ti(IV) (0.68 Å), the Mo (VI) ions can either interstitially substitute Ti(IV) into the TiO_2 lattice or act as a substitutional impurity. The (101) and (200) peaks of the anatase crystal planes were selected to determine the lattice parameters of the doped photocatalysts (Table 2). According to Vegard's law, the lattice constant of a solid is increased with the increase in the solute concentration, which occurs when the radius of the

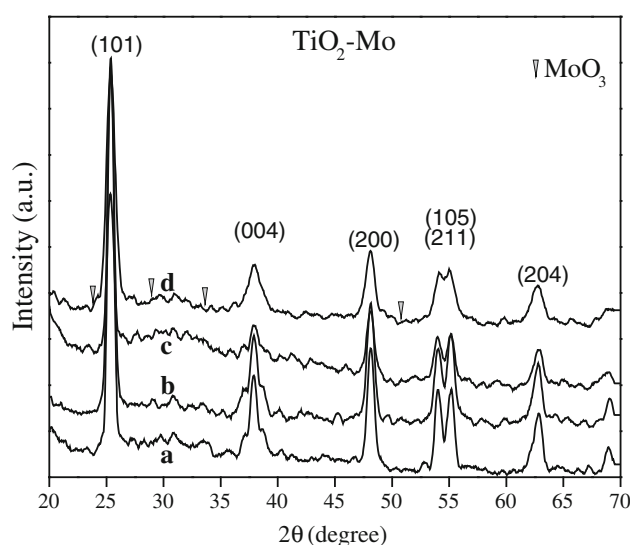


Fig. 2 X-ray diffraction patterns for the TiO_2 –Mo solids, **a** 0.1 wt%. **b** 0.5 wt%. **c** 1.0 wt%. **d** 5.0 wt%

Table 1 Specific surface area, pore volume, and mean pore size for the TiO₂-Mo photocatalysts

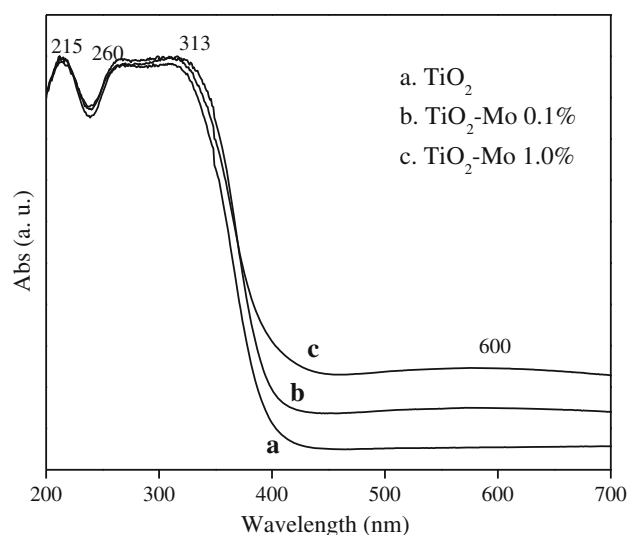
Doping (wt%)	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)
0.1	96	0.35	9.1
0.5	94	0.35	8.1
1.0	86	0.27	8.8
5.0	155	0.50	5.8
TiO ₂	70	0.27	12.1

solute atom is larger than that of the solvent atom. The opposite effect occurs when the radius of the solute atom is smaller than that of the solvent atom [13]. The charge on Mo (VI) exceeds that of Ti(IV), thus charge compensation is achieved by decreasing the oxygen vacancies, which stabilizes the crystalline phase. The variation in the lattice parameters could indicate the modification of oxygen vacancies that are usually created with the incorporation of an impurity [14].

The crystallite size obtained by Scherrer equation shows that the solids are nanostructured. The crystallite size decreases with the Mo content, except for the 5.0 wt% samples. In this solid, the presence of Mo⁴⁺ (not detected by XRD, but observed by XPS) produced a diminution in the crystallite size (Table 2).

3.1.3 UV-Vis Adsorption and Diffuse Reflectance Spectroscopy

To observe the optical response of TiO₂-Mo as a function of the doping content, the UV-visible absorption spectra were recorded in a wavelength between 200 and 800 nm, Fig. 3. The effect of incorporating Mo into the TiO₂ lattice is evident by comparing the undoped material with the doped one. A significant difference between the bare TiO₂ and the low doped material (0.1 wt%) cannot be observed. However, the

**Fig. 3** UV-vis spectra for the TiO₂-Mo materials, **a** TiO₂, **b** 0.1 wt%, **c** 1.0 wt%

increase of the absorbance in the doped material can be noted. In all the TiO₂-Mo samples, a broad band approximately centered at 600 nm can be ascribed to a Mo⁵⁺-Mo⁶⁺ charge transfer or a Mo⁵⁺ d-d transition [15]. A strong absorption band between 300 and 400 nm arises from O_{2p}→Ti_{3d} transitions in tetrahedral symmetry, which is modified by the slight incorporation of Mo [16, 17]. The presence of two shoulders around 200–235 and 260–330 nm, for all the doped and undoped materials, corresponds to the A₁ and A₂ bands associated with bulk crystals and represent the electronic transitions from Γ₁₅→Γ₁₂ and Γ₂₅→Γ₁₂, respectively. The split of A₂-A₁ can be associated with the presence of Mo⁶⁺ in the TiO₂ structure [18–20].

The band gap energy (E_g) was calculated from the modified Kubelka-Munk plot (Fig. 4). The E_g values were obtained considering indirect transitions of the TiO₂-Mo semiconductors. As it can be seen in Table 2 the E_g values for the solids with 0.1, 0.5, and 1.0 wt% Mo decrease from

Table 2 Structural parameters for the TiO₂-Mo-doped materials

Photocatalyst (wt%)	2θ	d _{hkl}	Unit cell volume (Å) ³	Lattice parameters (Å)	Crystallite size (nm)	E _g (eV)
TiO ₂ S-G	25.436	3.498	132.244	a = b = 3.779, c = 9.259	40.5	3.20
	48.116	1.889				
TiO ₂ -Mo 0.1%	25.370	3.507	135.313	a = b = 3.774, c = 9.496	37.45	3.15
	48.175	1.887				
TiO ₂ -Mo 0.5%	25.338	3.512	136.021	a = b = 3.778, c = 9.528	28.68	3.12
	48.127	1.889				
TiO ₂ -Mo 1.0%	25.290	3.518	137.708	a = b = 3.779, c = 9.640	27.72	3.10
	48.111	1.889				
TiO ₂ -Mo 5.0%	25.354	3.510	134.862	a = b = 3.781, c = 9.429	19.95	3.18
	48.079	1.890				

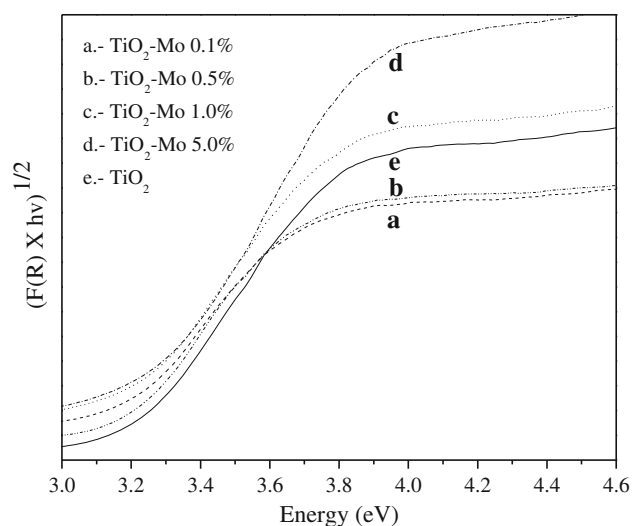


Fig. 4 Kubelka–Munk modified spectra for the TiO₂-Mo semiconductors, **a** 0.1 wt%. **b** 0.5 wt%. **c** 1.0 wt%. **d** 5.0 wt%. **e** TiO₂

3.15 to 3.10 eV as a consequence of the increase in the molybdenum percentage. However, the highest value (3.18 eV) corresponds to the sample with the highest Mo content. When the Mo⁶⁺ ion amount is too high, the TiO₂ is covered with the Mo in excess (the material color is a signal of the molybdenum excess) and it can promote the absorption of light at relatively high energies. On the other and, it is important to note that all the E_g values are lower than the value obtained for the bare TiO₂ (3.20 eV).

3.1.4 Fourier Transform Infrared spectroscopy

FTIR spectra of TiO₂-Mo under KBr were taken in order to analyze the structure of the materials (Fig. 5). At the

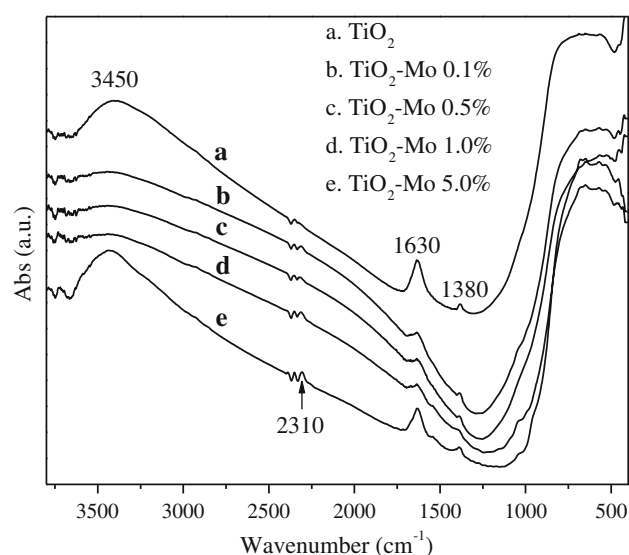


Fig. 5 FTIR spectra for the TiO₂-Mo solids annealed at 500 °C, **a** TiO₂ wt%. **b** 0.1 wt%. **c** 0.5 wt%. **d** 1.0 wt%. **e** 5.0 wt%

3450 cm⁻¹ region, the OH vibration bands can be observed. At 1630 cm⁻¹, the vibration frequency due to the OH bending vibration band of water in the gel can be seen. Both vibration bands (1630 and 3450 cm⁻¹) can be attributed to the surface of adsorbed water molecules and surface adsorbed hydroxyl groups [7, 21, 22]. The absorption band observed at 2310 cm⁻¹ can be assigned to the Mo-doped TiO₂ powders and correspond to the Mo–O vibrations [8]. Finally, in the low-energy region (420–690 cm⁻¹) low intensity bands related to the stretching vibration of the Ti–O and Ti–O–Ti bonds, typical of titanium dioxide, can be seen.

3.1.5 X-ray Photoelectron Spectroscopy

To identify the oxidation state of molybdenum in the nanostructured TiO₂-Mo photocatalysts, the XPS analysis was carried out. For practical purposes, only the 1.0 wt% Mo sample was analyzed. The deconvolution for the Mo (3d) core level binding energy (BE) in the selected sample is presented in Fig. 6. All the peaks were calibrated at the C 1 s peak (284.5 eV), which corresponds to carbon and is always present on the surface of the powdered samples (adventitious carbon). The characteristic peaks for the Ti 2p (not showed) situated at the binding energies (BE) between 554 and 564 eV was present in all samples. In the deconvoluted signals assigned to Mo (3d) appear two maximums that correspond to the 3d 5/2 core level binding energy. The first, at 230 eV is associated with Mo⁴⁺ and the second one, at 231.9 eV, corresponds to Mo⁶⁺ [23, 24]. The energy difference between the 3d_{5/2} and 3d_{3/2} (3.2 eV) corresponds to MoO₃ oxide and it must be constant for any

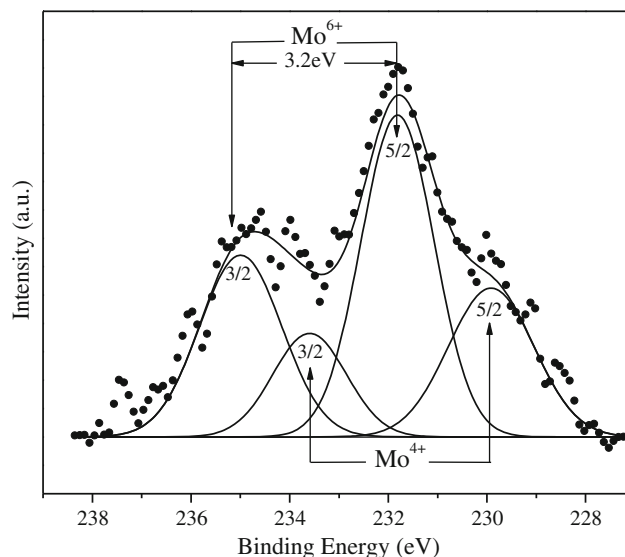


Fig. 6 X-ray photoelectron spectra for the TiO₂-Mo semiconductors for Mo (3d) core level binding energy

doping content [23]. The analysis of the integral area under these curves reveals that Mo^{6+} is the predominant species (64.7%) while the Mo^{4+} relative percentage is 35.3%. It is important to note that the Mo^{6+} cationic oxidation state of the precursor appears as Mo^{4+} in the annealed sample. The reduction of cationic species in the sol-gel preparations was also observed for Ti^{4+} , Pt^{4+} , and Pd^{2+} and it is explained as the result of the strong reductive character of the hydroxyl groups formed during the dehydroxylation step [25–28]. For the O 1s region, the main signal is located at 528.77 eV and it corresponds to Ti–O bonds in the TiO_2 lattice and Ti–OH hydroxyl groups. The presence of Ti–OH arises from the synthesis method. The physically adsorbed H_2O can react with TiO_2 to form Ti–OH [29].

3.1.6 Raman Spectroscopy

Raman spectroscopy was used in order to elucidate the structural modification of the TiO_2 as a function of molybdenum content. The Raman spectra are shown in Fig. 7. All the samples exhibit approximately same bands located at 145 (B_{1g}), 323 ($\text{B}_{1g}+\text{A}_{1g}$), 399 (B_{1g}), 521 (E_g), and 642 (E_g) cm^{-1} , which correspond to the crystalline anatase phase. An additional band (very weak) located at 798 cm^{-1} can be assigned to the first overtone of the 399 cm^{-1} band of the TiO_2 anatase phase [30, 31]. The effect related to the molybdenum content on the crystallinity and crystallite size can be evaluated from the intensity and width of the Raman signals. As the molybdenum content increases, the intensity of all the bands diminishes. The peak located at 145 cm^{-1} practically disappears when the molybdenum content is 5 wt%. It is important to note that the signal located near at 399 cm^{-1} is displaced at low

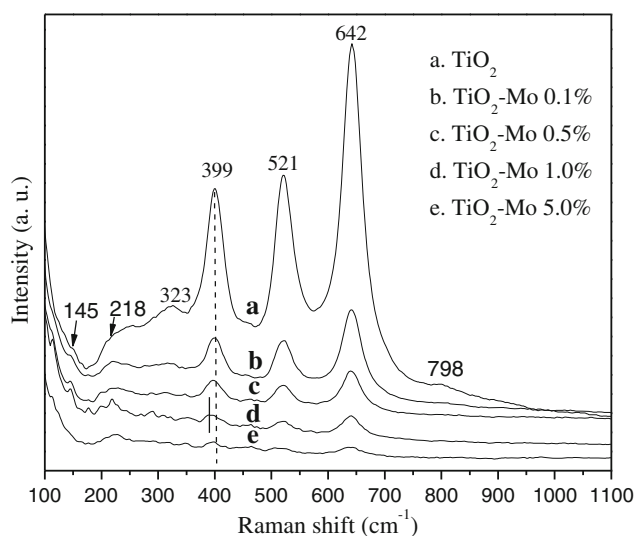


Fig. 7 Raman spectra for the TiO_2 -Mo solids, **a** TiO_2 wt%. **b** 0.1 wt%. **c** 0.5 wt%. **d** 1.0 wt%. **e** 5.0 wt%

frequency, around 9 cm^{-1} , in the doping content of 1.0 wt%, this indicate a perturbation in the Ti–O–Ti structure by the Mo ions. The signals due to the presence of molybdenum oxide are not present in the spectra (960–990 cm^{-1}), which suggests either the substitution of Ti^{4+} by Mo^{6+} in the titania network or the formation of well dispersed molybdenum oxide on the titania surface, which is not detectable neither by Raman spectroscopy nor XRD analysis.

3.1.7 Photocatalysis

In this article, photocatalyst powder was used in suspended solutions because of the advantage associated with a higher reactive surface that is not found in fixed thin films. The purpose of using a UV lamp emitting at 254 nm was to provide, at least, the minimum energy required for the activation of the semiconductor. The TiO_2 -Mo samples were mixed with 200 mL of the solution containing 4-nitrophenol and stirred in the dark to ensure the complete adsorption between the solid powder and the organic molecule and the photocatalytic reaction was followed for 210 min. The photoactivity as a function of time for all the doped samples and P-25 (Degussa, as reference) is shown in Fig. 8. The photodegradation follows a pseudo-first order reaction and it is represented in Fig. 9. The constant rate as well as the half-life, $t_{1/2}$ (min or s), can be calculated from Fig. 8 by using a first order equation:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

where k is the rate constant, the results are reported in Table 3. The $t_{1/2}$ increased values are found between 38 and 79 min. The lowest value corresponds to the samples

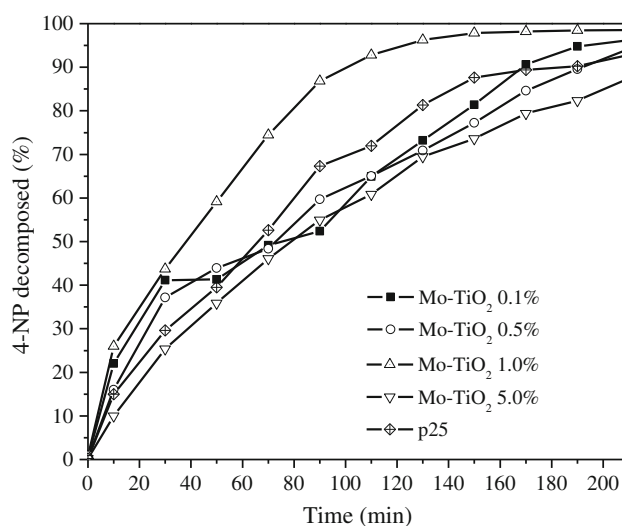


Fig. 8 Photocatalytic activity for the 4-nitrophenol decomposition as function of time

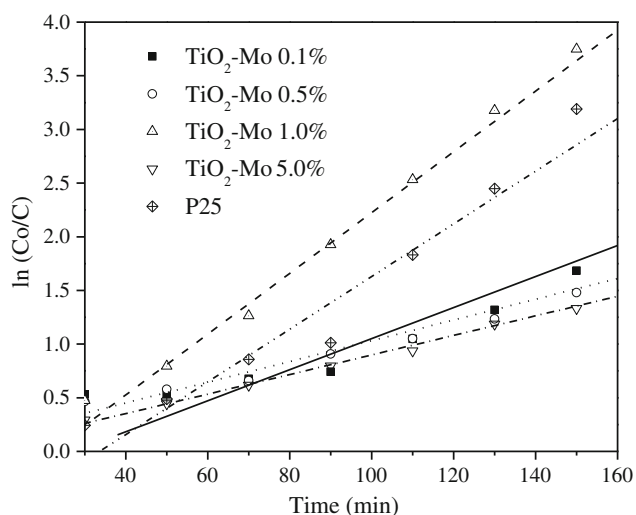


Fig. 9 First order kinetics for the 4-nitrophenol photodegradation on the Mo-doped TiO₂ semiconductors

Table 3 Kinetic values for the 4-nitrophenol photodecomposition and total organic carbon TOC for the TiO₂-Mo semiconductors

Doping (wt%)	k ^a (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	Decomposed 4-NP (%)	TOC ^b (mg/L)	TOC ^c (%)
0.1	9.24	75	96	6	94
0.5	9.49	72	94	12	88
1.0	18.24	38	98	5	95
5.0	8.77	79	87	33	67
P25	10.50	66	92	14	86

^a Rate constant ($\times 10^{-3}$)

^b Residual TOC 4-NP

^c Removed 4-NP

with 1 wt% Mo, and the highest one to the sample with 5 wt% Mo. It must be noted that the highest activity is presented by the catalyst with 1.0 wt% Mo, which is the semiconductor with the lowest band gap energy (3.10 eV), Table 2. The interest in preparing doped semiconductors by the sol-gel method was to allow the incorporation of the doping cation into the titania network under soft chemistry conditions. The extent of the Ti⁴⁺ substitution by Mo⁶⁺ cations can be estimated from the *c* cell parameter and from the unit cell volume values. If it is assumed that a large cell parameter denotes an important strength of the crystallite unit cell i.e. a high perturbation of the Ti-O-Ti bonds by the formation of Ti-O-Mo bonds, it can be said that in the sample with 1.0 wt% Mo, the highest Ti⁴⁺ substitution was reached. In order to support this assumption, Fig. 10, represents the photodegradation of the 4-NP as a function of molybdenum content and compares it with the *c* cell parameter values. The good agreement between the Ti⁴⁺ substitution extent (determined by the cell parameter

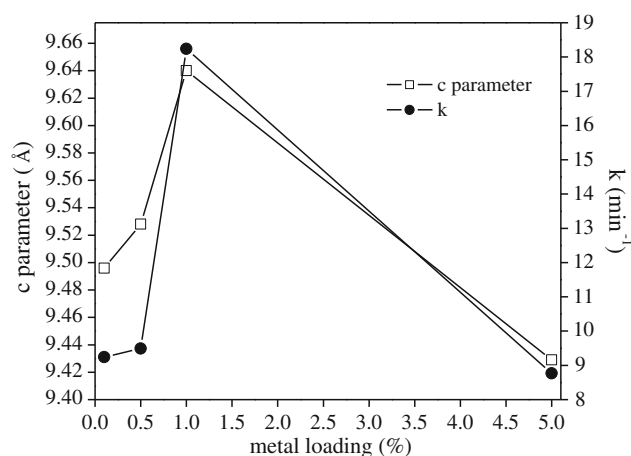


Fig. 10 Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol and *c* anatase cell parameter as function of Mo content for the TiO₂-Mo photocatalysts

enlargement) and the photocatalytic activity is also shown in Fig. 10.

The determination of the total decomposition of organic compounds can be evaluated by measuring the total organic carbon (TOC) in the irradiated solution. In the present study, aliquots of the solution containing 4-NP were analyzed after 210 min under irradiation and the corresponding results are reported in Table 3. TOC values up to 95% were obtained. These values show that the TiO₂-Mo catalysts synthesized in this study are very efficient for the total oxidation of 4-NP. The possible presence of the chlorocatechol (4-CC) and hydroquinone (HQ) intermediaries, which have been reported elsewhere for the 4-NP decomposition [32–35], are not evaluated in the present study due to the high mineralization achieved in the photooxidation process.

4 Conclusions

The doping of titanium alkoxide with Mo allows the formation of highly hydroxylated solids with high specific surface area and well defined anatase nanocrystalline phase. An important modification of the anatase *c* cell parameter was observed by the presence of Mo at 1.0 wt%. A slight shift to the low energy region of the band gap energy was produced in the Mo-doped samples. It has been shown that the photocatalytic activity for the 4-nitrophenol degradation on Mo-doped samples is a function of the anatase *c* cell parameter.

Acknowledgments R. López acknowledges the scholarship by CONACYT México. R. Gómez acknowledges the CONACYT CB-2006-1-62053 grant: preparation of semiconductors by the sol-gel method.

References

1. Di Paola A, Garcia López E, Marci G, Martin C, Palmisano L, Rives V, Venezia AM (2004) *Appl Catal B Environ* 48:223
2. Litter MI (1999) *Appl Catal B Environ* 23:89
3. Dvoranová D, Brezová V, Mazúr M, Malati MA (2002) *Appl Catal B Environ* 37:91
4. Fujishima A, Honda K (1972) *Nature* 238:37
5. Lopez T, Rojas F, Alexander-Katz R, Galindo F, Balankin A, Buljan A (2004) *J Solid State Chem* 177:1873
6. Du Y, Gan Y, Yang P, Cuie Z, Hua N (2007) *Mater Chem Phys* 103:446
7. Gomathi Devi L, Girish Kumar S, Narasimha Murthy B, Kottam Nagaraju (2009) *Catal Commun* 10:794
8. Gomathi Devi L, Narasimha Murthy B (2008) *Catal Lett* 125:320
9. Serpone N (2006) *J Phys Chem B* 110:24287
10. IUPAC (1985) *Pure Appl Chem* 57:603
11. Burgess CGV, Everett DH, Nuttall S (1989) *Pure Appl Chem* 61:1845
12. López T, Gómez R (1994) In: Klein LC (ed) *Sol-Gel optics: processing and applications*, chap. 16. Kluwer Academic Publishers, MA, p 345
13. Azaroff LV (1997) *Introduction to solids*. McGraw Hill Inc, NY
14. Prasad K, Bally P, Schmid E, Lévy F, Benoit J, Barthou C, Benalloul P (1997) *J Appl Phys* 36:5696
15. Dieterle M, Weinberg G, Mesta G (2002) *Phys Chem Chem Phys* 4:812
16. Sanjinés R, Tang H, Berger H, Gozzo F, Margaritondo G, Lévy F (1994) *J Appl Phys* 75:2945
17. Chen J, Lin LB, Jing FQ (2001) *J Phys Chem Solids* 62:1257
18. Kutty TRN, Gomathi Devi L (1985) *Mater Res Bull* 20:793
19. Fuller MP, Griffiths PR (1978) *Anal Chem* 50:131906
20. Cardona M, Harbeke G (1964) *Phys Rev* 137A:1467
21. Lopez T, Sanchez E, Bosch P, Meas Y, Gomez R (1992) *Mater Chem Phys* 32:141
22. Van Thiel M, Becker ED, Pimentel GC (1957) *J Chem Phys* 27:486
23. Wagner CD, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF, Mullenberg GE (1979) *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*. Physical Electronic Division, Perkin-Elmer Corporation
24. Li YX, Galatsis K, Wlodarski W, Passacantando M, Santucci S, Siciliano P, Catalano M (2001) *Sens Actuators B* 77:27
25. Muñoz E, Boldú JL, Andrade E, Novaro O, Bokhimi X, López T, Gómez R (2001) *J Am Ceram Soc* 84:392
26. Gómez R, López T, Bokhimi X, Muñoz E, Boldú JL, Novaro O (1998) *J Sol-Gel Sci Technol* 11:309
27. Boldú JL, Muñoz E, Bokhimi X, Novaro O, López T, Gómez R (1999) *Langmuir* 15:32
28. Lopez T, Tzompantzi F, Navarrete J, Gomez R, Boldú JL, Muñoz E, Novaro O (1999) *J Catal* 181:285
29. Yu JC, Yu J, Zhao J (2002) *Appl Catal B Environ* 36:31
30. Alemany L, Lietti L, Ferlazzo N, Forzatti P, Busca G, Giamello E, Bregani F (1995) *J Catal* 155:117
31. Ocana M, Garcia Ramos JV, Serna CJ (1992) *J Am Ceram Soc* 75:2010
32. Stafford U, Gray KA, Kammat PV (1997) *J Catal* 167:25
33. Al-Ekabi H, Serpone N (1988) *J Phys Chem* 92:5726
34. Mills A, Morris S, Davies RJ (1993) *Photochem Photobiol A Chem* 70:183
35. Mills A, Morris SJ (1993) *J Photochem Photobiol A Chem* 71:75



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

Photophysical and photocatalytic properties of nanosized copper-doped titania sol–gel catalysts

Rosendo López^a, Ricardo Gómez^{a,*}, María Elena Llanos^b

^a Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, ECOCATAL, Av. San Rafael Atlixco No. 186, C.P. 09340 México D.F., Mexico

^b Laboratorio de Caracterización de Materiales, Dirección de Investigación y Posgrado, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, 07730 México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 2 May 2009

Keywords:

Sol–gel
Doped photocatalysts
Copper oxidation state
Band-gap energy
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation

ABSTRACT

The effect of doping the TiO₂ lattice with copper was studied. TiO₂–Cu semiconductors (0.1, 0.5, 1.0 and 5.0 Cu wt.%) were synthesized by the sol–gel method by incorporating Cu (NO₃)₂ into the titanium alkoxide solution. In the samples thermally treated at 500 °C, mesoporous materials (9.5–12 nm) with specific surface areas of 90–52 m²/g were obtained. The X-ray diffraction (XRD) patterns of the annealed samples present anatase as the sole nanocrystalline phase (~28 nm). The UV–vis diffuse reflectance spectra of the Cu-doped samples show a shift in the band gap to lower energy levels. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) reveals a reduction in the oxidation state of the copper precursor, Cu(II), stabilizing Cu(0) and Cu(I) in the annealed solids. The photocatalytic test for the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation showed high efficiency and mineralization up to 92% (total organic carbon, TOC) in the Cu-doped sol–gel materials. The enhancement of the photocatalytic activity was discussed as an effect due to the Cu content as well as to the formation of stable Cu(I) in the Cu-doped TiO₂ semiconductors.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Among the semiconductor oxides, titania has been widely used as the most suitable material for environmental photocatalytic applications. However, the preparation of improved titania-based photocatalytic materials has continuously been the goal of many laboratories around the world. To improve the photocatalytic properties of TiO₂, various metals and oxides have been used as doping agents in order to prepare photocatalysts with improved properties for the degradation of organic pollutants. The cationic doping of TiO₂ has been successfully obtained by the incipient impregnation of the semiconductor with metallic cations [1,2]; however, because of the aforesaid preparation method, the doping effect has been limited to the solid surface and titania structural modifications, which allow to improve its photophysical properties are not attained. In this way, the sol–gel preparation has been found to be an effective method for the TiO₂ lattice ion incorporation. For the instance, the incorporation of copper nitrate during the gelling step allows the cationic substitution of Ti⁴⁺ by Cu²⁺ in the titania network [3–6]. The doping with metal ions induces effects on the photocatalytic activity of TiO₂. Some authors

claim that the metal doping should decrease the phototreshold energy of TiO₂, producing a significant band gap narrowing, which allows to lower the energy consumption; meanwhile, other authors consider that the metal doping could work as a recombination center for electrons and holes, avoiding a fast recombination; and thus increasing the TiO₂ photoreactivity [7–9]. In the present work, copper-doped titania photocatalysts with different copper contents (0.1, 0.5, 1.0 and 5.0 wt.%) were prepared by the sol–gel method in order to increase the copper effects on TiO₂. The doped semiconductors were prepared with various Cu contents, and their characterization was performed by means of nitrogen adsorption, X-ray diffraction (XRD), UV–vis spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photocatalytic activity was evaluated for the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation, which is an important pollutant herbicide. In this work, copper was chosen as doping agent because it has been reported previously that copper is a good doping element that improves the TiO₂ photocatalytic performance [10–13].

2. Experimental procedure

2.1. Preparation of photocatalysts

The TiO₂–Cu (metal load: 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 wt.%) solids were prepared by the sol–gel method as follows: the corresponding amount of hydrated copper(II) nitrate (Aldrich 99.99%) to obtain

* Corresponding author. Tel.: +52 55 58044668; fax: +52 55 58044666.

E-mail addresses: ross@xanum.uam.mx (R. López), gomr@xanum.uam.mx (R. Gómez).

the stated Cu contents was added to a flask containing 18 mL of deionized distilled water, 44 mL of 1-butanol (Aldrich 99.4%) and 0.2 mL of nitric acid (Aldrich 70% in water to obtain pH 3). Afterwards, 44 mL of titanium(IV) butoxide (Aldrich 97%) were added dropwise to the solution during 4 h (water/alkoxide molar ratio of 8). The gelling solution was then heated at 70 °C under reflux and maintained with constant stirring for 24 h at 70 °C until the gel was formed. The resulting xerogels were dried at 70 °C for 24 h. The dried solids were ground in an agate mortar until a fine and homogeneous powder mixture was obtained. Finally, the samples were calcined in air at 500 °C for 4 h using a heating rate of 2 °C/min. A reference TiO₂ sol–gel sample was prepared according to the protocol described above for the TiO₂–Cu samples.

2.2. Characterization

The XRD was used to examine the crystalline phases of the samples. The specimens were prepared by packing the powder samples in a glass holder. The X-ray diffraction patterns were collected at room temperature with a Siemens D-500 diffractometer operated at 40 kV and 30 mA. The Cu K α radiation was selected using a graphite monochromator. The measurements were recorded in steps of 0.03° with a count time of 1 s in the 2 θ range of 5–70°:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \Theta}$$

The crystallite size was estimated using Scherrer's formula, where B is the full width at half maximum (FWHM) of the XRD peak, K is a constant ($K = 0.94$), Θ is the diffraction angle and λ is the X-ray wavelength corresponding to Cu K α radiation ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).

The UV–vis diffuse reflectance spectroscopy (UV–vis DRS) was used to estimate the band gap of the samples. Self-supporting pellets were prepared and the spectra were obtained with a Varian Cary 100 UV–vis spectrophotometer equipped with an integrating sphere for diffuse reflectance studies. Magnesium oxide (MgO) was used as a reference (100% reflectance standard). The diffuse reflectance spectrum was obtained and transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient (α) through the Kubelka–Munk function:

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

The E_g was then calculated from the plot of the modified Kubelka–Munk function, $[F(R) \times h\nu]^{1/2}$ vs energy of the absorbed light.

The XPS was used to analyze the oxidation state of the metal doping in the titania semiconductors. A Thermo VG Scientific ESCALAB 250 electron spectrometer equipped with hemispherical analyzer equipment was used in these studies. The spectrometer was operating at constant pass energy mode, and monochromatized Al K α radiation ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) was used. The X-ray source operated at 10 mA and 15 kV. The intensities of the peaks were estimated by calculating the integral of each peak after subtracting the S-shaped background and fitting the experimental peak to a combination of Lorentzian/Gaussian lines of variable proportions. The binding energies (BE) were referenced to the C (1s) peak, which was fixed at 284.6 eV.

The specific surface areas of the catalysts were determined by the BET method from the nitrogen adsorption isotherms obtained with a Quantachrome Autosorb-3B apparatus; this equipment has the flexibility to apply multiple methods of analyses at the same time, as multipoint BET and BJH pore size distribution from the desorption isotherms. Before adsorption, the samples were desorbed in vacuum at 300 °C for 10 h. The mean pore size

diameter distribution was calculated from the desorption branch of the isotherm by applying the BJH method.

2.3. Photocatalytic evaluation

The photocatalytic activity of the samples was evaluated for the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation. The evaluation was carried out in a glass reactor containing the aqueous solution with 30 ppm of the herbicide and 0.2 g of catalyst. The powder suspension was stirred and irradiated with a high pressure mercury lamp (emitting radiation of 254 nm, 2.16 W, 18 mA) protected with a quartz tube and immersed in the solution. To assure the adsorption–desorption equilibrium of the molecule in the solution, the suspension was stirred for 30 min in the dark with an air flow of 1 mL/s (Air-Pump BOYU S-4000B), and then irradiated with the UV lamp (Pen-Ray UVP). The degradation of the pollutant was monitored by following the main section of the 2,4-D absorption band at 284 nm using a UV–vis spectrophotometer Varian Cary 100 UV–vis. In addition, total organic carbon (TOC) measurements were carried out with a TOC-VCSN Shimadzu (NDIR detector) in order to know whether the 2,4-D mineralization was achieved.

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis

3.1.1. X-ray diffraction (XRD)

The X-ray diffraction patterns of the copper-doped titania samples annealed at 500 °C are shown in Fig. 1. In all the samples, the peaks corresponding to the formation of the anatase phase can be observed, showing that the incorporation of Cu preserves the anatase structure at temperatures around 500 °C. It must be noted that the presence of copper oxide cannot be observed even in the sample with the highest copper content. In the amplification of the anatase peak (1 0 1), a notable shift in the copper-doped samples in comparison with the reference TiO₂ JCPDS 21-1272 (Fig. 2) can be seen. The displacement of the (1 0 1) reflection can be due to some perturbation in the anatase crystalline phase. The similarity in the Cu and Ti ionic radii (0.72 Å for Cu and 0.68 Å for Ti) allows the interstitial incorporation of the dopant into the titania network. Cu could be placed in the interstitial sites due to $r_{Ti} < r_{Cu}$ producing the strain of the titania lattice, and hence a displacement of the (1 0 1) signal in the XRD pattern. On the other hand, the crystallite size calculated by Scherrer's formula is listed in Table 1, where it

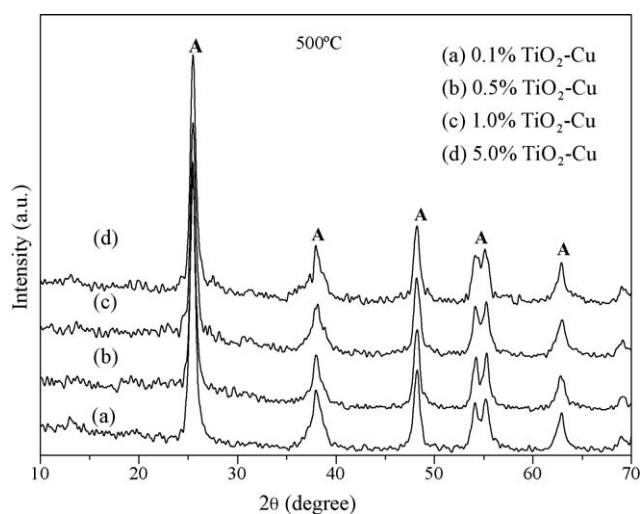


Fig. 1. (a–d) X-ray diffraction patterns of the TiO₂–Cu materials annealed at 500 °C.

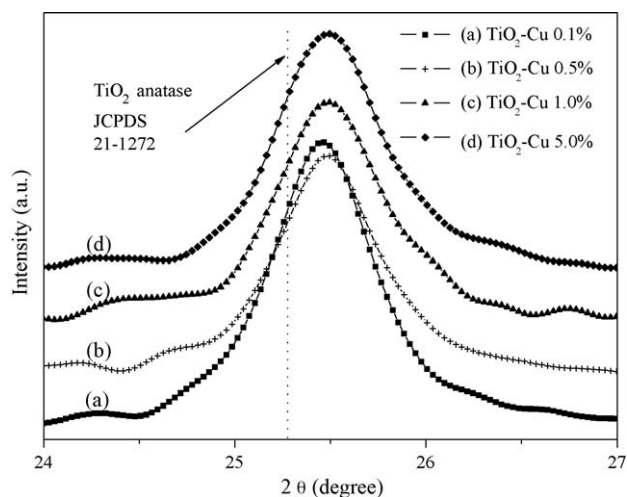


Fig. 2. (a–d) XRD peak for the (1 0 1) reflection for the Cu-doped TiO₂ samples.

Table 1
Average crystallite size and E_g values for the Cu doping samples.

TiO ₂ -Cu (wt.%)	Crystallite size (nm)	E_g (eV)
TiO ₂	40.5	3.28
0.1	30.4	3.19
0.5	29.3	3.13
1.0	26.7	3.05
5.0	29.0	2.81

can be seen that the solids are nanostructured with crystallite sizes comprised between 30.4 and 26.7 nm.

3.1.2. UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS)

The UV-vis DRS spectra for the different TiO₂-Cu materials are shown in Fig. 3, where the effect of the copper content on the absorption spectra is clearly evidenced. In Fig. 3(a) and (b), the absorption bands of TiO₂ and TiO₂-Cu (0.1 wt.%) at around 400–316 nm can be observed, additionally to a large absorption band (400–800 nm) due to the O²⁻(2p) → Ti⁴⁺(3d) transitions in the tetrahedral symmetry [14,15]. In the samples with low copper doping, the TiO₂ absorption spectrum was not substantially modified. However, in the samples with 0.5, 1.0 and 5.0 Cu wt.% (Fig. 3(c)–(e), respectively), besides a strong absorption band

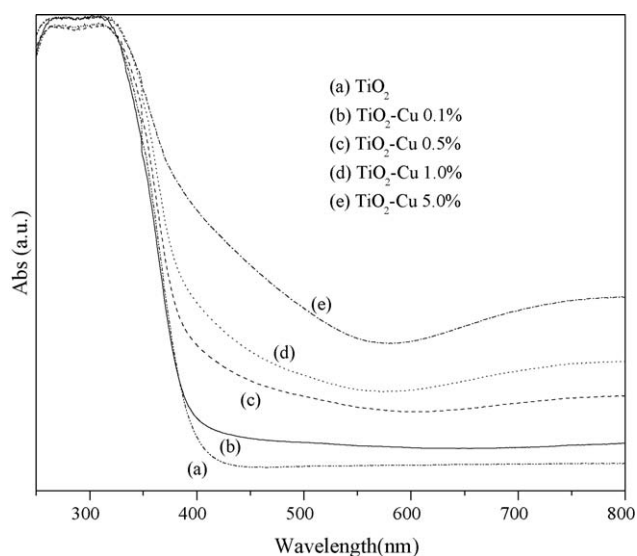


Fig. 3. (a–e) UV spectra for the Cu-doped TiO₂ semiconductors.

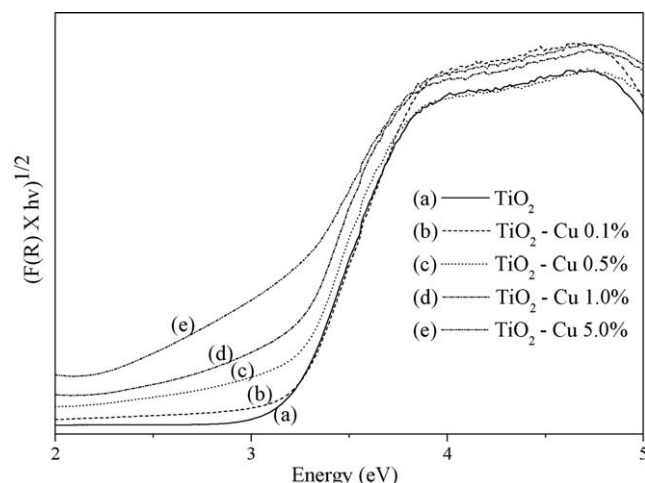


Fig. 4. (a–e) Kubelka-Munk modified spectra for the TiO₂-Cu semiconductors.

between 550 and 316 nm, a broad absorption band at 800–500 nm can be observed. This absorption band can be assigned to the Cu²⁺ and Cu¹⁺ oxidation states. The bands between 800 and 500 nm are assigned to the $2E_g \rightarrow 2T_{2g}$ transitions of Cu²⁺ as well as to the presence of Cu¹⁺ clusters reduced from the Cu-O matrix [16]. In Fig. 4, the reflectance measurements obtained with the Kubelka-Munk function given by $F(R) = (1 - R)^2/2R$ are presented, where R is the sample reflectance [17,18]. $F(R)$ indicates the absorptivity of the sample at a particular wavelength, which is proportional to the absorption constant of the material. The absorption edge energy (E_g) was obtained through the plot of the modified Kubelka-Munk (Table 1), where a shift in the visible region from 3.28 to 2.81 eV for the TiO₂ and TiO₂-Cu 5 wt.% semiconductors can respectively be seen. These results suggest that at low doping copper content (0.1, 0.5 and 1.0 Cu wt.%), the narrowing of the band gap could be due to the cationic substitution of titanium by copper. On the other hand, at a high doping content (5.0 Cu wt.%), the cationic substitution and the formation of copper oxide clusters on the titania surface that play the role of electron traps could produce a diminution of the fast electron-hole recombination together with a band gap narrowing effect.

3.1.3. Nitrogen adsorption

The selected adsorption-desorption isotherms for the TiO₂-Cu samples annealed at 500 °C, are shown in Fig. 5. The isotherm shapes at all doping contents correspond to type IV, which is

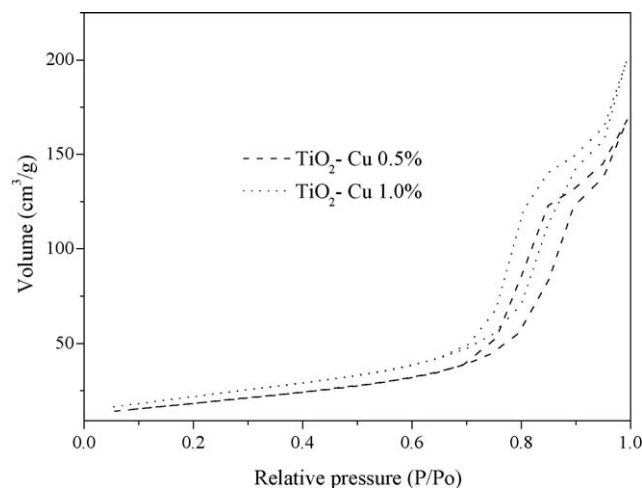


Fig. 5. Nitrogen adsorption isotherms for the selected TiO₂-Cu samples.

Table 2

Specific surface area, pore volume and mean pore size for the TiO₂-Cu photocatalysts.

Doping (wt.%)	Temp. (°C)	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)
0.1	500	89	0.33	9.5
0.5	500	76	0.31	12.1
1.0	500	80	0.30	12.3
5.0	500	52	0.22	12.1
TiO ₂	500	70	0.27	12.1
P25	–	50	0.64	3.1

associated with capillary condensation taking place in the mesoporous solids (2–50 nm), and present an H1-type hysteresis loop according to IUPAC classification [19]. The calculated BET specific surface area, mesopore volume and pore size diameter for all the samples are listed in Table 2. The results show that minor copper effects on the specific surface areas as well as on the mesopore volume or pore size diameter can be observed in the semiconductors with low copper contents, whereas the sample with 5.0 Cu wt.% (52 m²/g) shows a notable specific surface area diminution of around 45% in comparison with the solid with a Cu content of 0.1 wt.% (89 m²/g). The BET specific surface areas are of the same order in all doped and undoped samples with the exception of the TiO₂-Cu 5 wt.% sample that shows the lowest BET specific surface area. Thus, the presence of copper nitrate in the gelling solution does not modify the hydrolysis-condensation titanium alkoxide reactions, and the lowest BET specific surface area showed by the TiO₂-Cu 5 wt.% sample could be due to the blockage of the pores by the copper oxide clusters formed over the titania surface.

3.1.4. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The XPS analysis was carried out to identify the oxidation state of copper in the nanostructured TiO₂-Cu samples. The survey and amplification of the selected spectra are respectively shown in Figs. 6 and 7. In Fig. 6, the characteristic peaks for the C 1s, Ti 2p, O 1s and Ti 2s core level binding energy (BE) in the 200–600 eV region can be seen. The C 1s peak (284.5 eV) corresponds to carbon, which is always present on the surface of the powdered samples (adventitious carbon). On the other hand, in the 960–920 eV binding energy region, the peak for the Cu 2p core level (BE) can be seen, whose intensity increases with the Cu content (samples with 0.5, 1.0 and 5.0 Cu wt.%). Unfortunately, for the

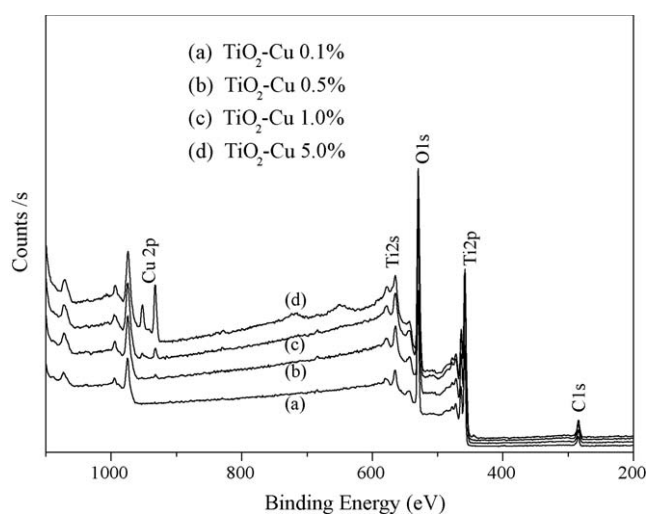


Fig. 6. (a–d) X-ray photoelectron spectra (survey) for the TiO₂-Cu semiconductors.

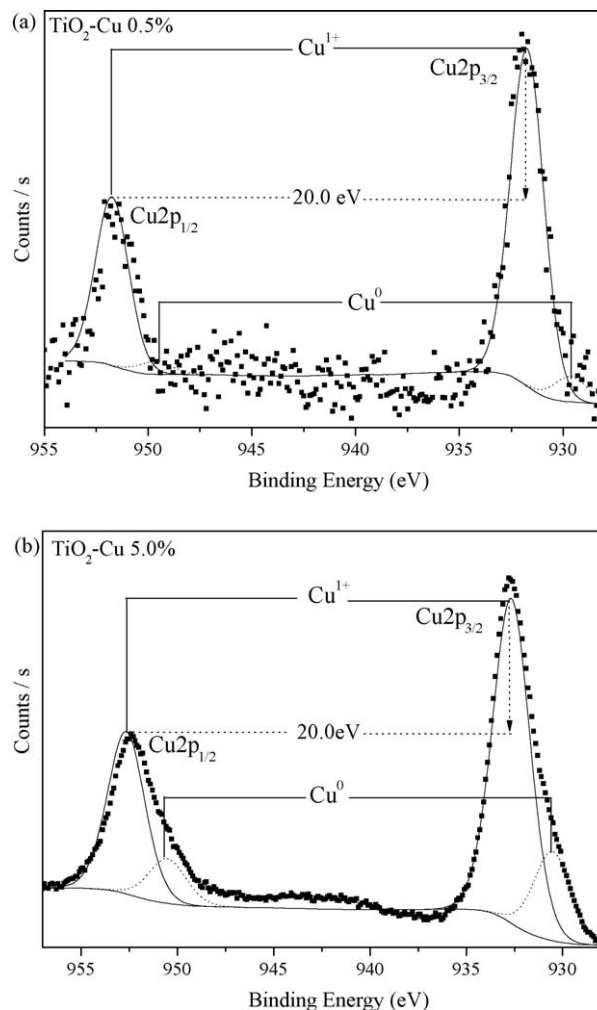


Fig. 7. X-ray photoelectron spectra, deconvolution of the Cu 2p peak: (a) 0.5 wt.% and (b) 5.0 wt.%.

samples with 0.1 Cu wt.%, the XPS equipment does not detect the Cu 2p spectrum, which is most probably due to the low content of copper in the sample. In Fig. 7, the deconvolution of the Cu 2p signal for the selected samples was resolved in Cu 2p_{1/2} and Cu 2p_{3/2} core level peaks, identifying the Cu⁰ and Cu¹⁺ copper species. The presence of copper in the Cu²⁺ oxidation state can be excluded because of the absence of the characteristic shake-up satellite lines of CuO, which are attributed to shake-up transitions by a ligand-metal 3d charge transfer that does not occur with Cu⁰ and Cu¹⁺ species, which have completely filled 3d shells [20]. In the deconvoluted spectra, a shift in the Cu¹⁺ 2p_{3/2} peak to a higher energy level is observed and the corresponding BE for the different samples are listed in Table 3. This shift became more important in the sample with the highest copper content; however, the energy difference between the Cu 2p_{3/2} and the Cu 2p_{1/2} peaks of 20.0 eV was maintained constant at any copper content. A qualitative evaluation of the Cu¹⁺ content and the Cu⁰ species in the sample was done by using the full width at half maximum (FWHM) value of the Cu 2p spectrum [21,22]. When the doping percentage increases, a low Cu¹⁺/Cu⁰ ratio is obtained. Such an important formation of Cu⁰ was obtained at high copper contents (Table 3). The copper in the precursor has an oxidation state of Cu(II), however, in the sol-gel samples, it was reduced to either Cu(I) or Cu(0). This metallic reduction effect was attributed to the dehydroxilation step, where OH radicals with strong reducing properties were produced [23]. The effect was observed in Pt/

Table 3
XPS analysis for the TiO₂-Cu samples.

Sample (wt.%)	Binding energy (eV)				FWHM	Cu ⁰ /Cu ¹⁺ (%)
	Cu 2p _{3/2} Cu ¹⁺	Cu 2p _{1/2} Cu ¹⁺	Cu 2p _{3/2} Cu ⁰	Cu 2p _{1/2} Cu ⁰		
0.5	931.74	951.74	929.64	949.64	1.96	7/93
1.0	932.18	952.18	930.07	950.07	2.01	12/88
5.0	932.66	952.66	930.52	950.52	2.37	22/78

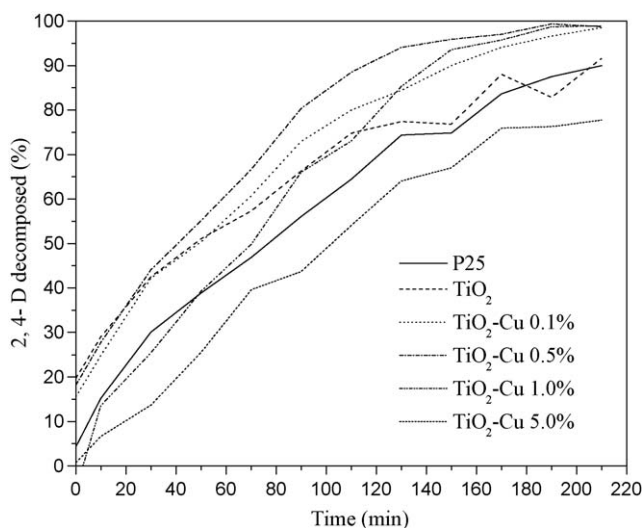


Fig. 8. Photocatalytic activity for the 2,4-D decomposition as a function of time.

MgO, where the formation of Pt⁰ after annealing the sol-gel samples was obtained without reducing agent [24]. It is interesting to mention that no signal of nitrogen (from precursor) was observed in our preparations since the XPS signal should be at 397.2 eV, which is assigned to the N 1s spectrum.

3.1.5. Photocatalysis

After mixing the TiO₂-Cu samples in the 2,4-D solution for 30 min in the dark, the photocatalytic degradation of the herbicide was followed over a period of 2 h, and the photocatalytic activity as a function of time for the various samples is shown in Fig. 8. Fig. 9 shows that the photocatalytic degradation corresponds to a pseudo-first-order reaction. Pseudo-first-order kinetics was

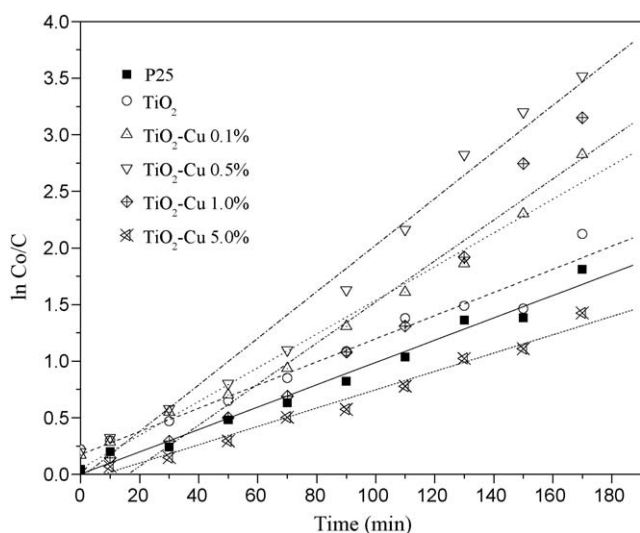


Fig. 9. First-order kinetics for the 2,4-D photodegradation on the Cu-doped TiO₂ semiconductors.

assumed to calculate the corresponding degradation rate constant (*k*):

$$\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = -kt$$

where C₀ is the initial concentration in (mg/L), C is the concentration (mg/L) at a given time *t* (s or min) and *k* is the first-order degradation rate constant (min⁻¹ or s⁻¹). Half-life, *t*_{1/2} (min or s), can be calculated from *k* by using the following equation:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

The photoactivity was calculated and reported as *t*_{1/2} in Table 4. The results show that *t*_{1/2} increases (44, 49, 71 and 89 min⁻¹) with the copper content in the catalysts (0.5, 0.1, 1.0 and 5.0 Cu wt.%), respectively. The highest activity of the samples with the lowest copper content can be the result of the Cu(I) amount in the samples since the Cu(I)/Cu(0) ratio is higher for the samples with low copper contents. The role of Cu(I) in the photoactivity could be related to the capacity of Cu(I) as electron captor inducing a low electron-hole recombination. As a result, the photoactivity was enhanced in the samples with the lowest Cu(I) content. From the prepared catalysts, only one of them (5.0 Cu wt.%) showed a band gap in the visible region (2.81 eV). However, the photoactivity with visible light source was performed on TiO₂ and TiO₂-Cu 5 wt.% samples. The study showed no activity in both catalysts. This result suggests that the band gap value of 2.81 eV is the result of combined effects: cationic substitution and electron trap by the copper oxide clusters found on the titania surface. The shift in the visible region is then an artifact produced by the surface defects, and hence without important modifications of the TiO₂ band gap [25].

TOC determinations after 210 min of irradiation were made in all the samples. The mean amount of TOC for the initial solution before the photocatalytic probes was 19 mg/L. The TOC analyzed in the solution after 210 min of irradiation showed residual concentrations of organic carbon of 1.99 ppm for the samples with low Cu contents, and of 5.22 ppm for the 5.0 Cu wt.% sample (Table 4). These results show that high photoactivity and mineralization of the 2,4-D higher than 90% can be obtained with the TiO₂-Cu sol-gel samples in the present study. The role of the possible intermediates: 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), chlorohydroquinone (CHQ) and 1,2,4-trichlorobenzene reported elsewhere

Table 4

Kinetic values for the 2,4-D photodecomposition and total organic carbon TOC for the TiO₂-Cu semiconductors.

Doping (wt.%)	<i>k</i> ^a (min ⁻¹)	<i>t</i> _{1/2} (min)	TOC ^b (mg/L)	TOC ^c (%)
0.1	15.7	44	1.99	90
0.5	14.1	49	1.89	91
1.0	9.7	71	1.50	92
5.0	7.7	89	5.22	72
TiO ₂	9.0	47	5.30	73
P25	8.8	77	4.94	74

^a Rate constant.
^b TOC 2,4-D residual.
^c 2,4-D removed.

for the 2,4-D decomposition [26,27] is not considered in the present study because of the high mineralization obtained in the irradiated solutions after the photocatalytic test.

4. Conclusions

The preparation of Cu-doped titania by the sol–gel method allows the formation of nanocrystalline anatase with a crystallite size of around 30 nm. A shift in the 2θ of the (1 0 1) reflection for the anatase phase suggests an insertion of Cu species into the titania network. It was found that copper induces a shift in the energy band gap to lower energies, which change from 3.19 to 2.81 eV for the samples with low and high Cu contents, respectively. In the TiO₂–Cu samples, only slight effects on the textural properties were observed for the samples with low copper contents (76–89 m²/g), whereas the sample with the highest copper content showed an important diminution in the BET area (52 m²/g). The presence of Cu(0) and Cu(I), evidenced by XPS, confirms the reduction of Cu(II) during the dehydroxylation step occurring during the annealing of the samples. The stabilization of Cu(I) by TiO₂ seems to be the responsible of the high photoactivity and high 2,4-D mineralization shown by the samples with the highest Cu¹⁺/Cu⁰ ratios.

Acknowledgements

R. López acknowledges the scholarship by CONACYT México. R. Gómez acknowledges the CONACYT CB-2006-1-62053 grant: “Preparation of semiconductors by the sol–gel method”.

References

- [1] M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 89.
- [2] J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115.
- [3] G. Córdoba, M. Viniestra, J.L.G. Fierro, J. Padilla, R. Arroyo, J. Solid State Chem. 138 (1998) 1.
- [4] X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, O. Chimal, M. Asomoza, R. Gómez, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2616.
- [5] H. Kobayashi, N. Takezawa, M. Shimokawabe, K. Takahasi, In *Preparation of Catalysts*, vol. 3, Ed. Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 696.
- [6] F.S. Delk, A. Vavere, *J. Catal.* 85 (1984) 380.
- [7] W.Y. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669.
- [8] S. Karvinen, P. Hirva, T.A. Pakkanen, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 626 (2003) 271.
- [9] M. Maeda, T. Yamada, *J. Phys.: Conf. Ser.* 61 (2007) 755.
- [10] K. Song, J. Zhou, J. Bao, Y. Feng, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1369.
- [11] L.Y. Zhao, P.C. Yang, X.K. Wang, Y.N. Xie, N.Z. Wu, Y.C. Xie, *Appl. Surf. Sci.* 228 (2004) 257.
- [12] P.O. Larsson, A. Andersson, L.R. Wallenberg, B. Svensson, *J. Catal.* 163 (1996) 279.
- [13] P.O. Larsson, A. Andersson, *J. Catal.* 179 (1998) 72.
- [14] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2945.
- [15] J. Chen, L.-B. Lin, F.-Q. Jing, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 1257.
- [16] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 41.
- [17] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* 12 (1931) 593.
- [18] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* 38 (1948) 448.
- [19] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [20] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Mullenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp.
- [21] S.B. Kim, J.Y. Lee, H.T. Jang, *J. Ind. Eng. Chem.* 9 (2003) 440.
- [22] B.F. Dzhurinskii, D. Gati, N.P. Sergushin, V.I. Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 20 (1975) 2307.
- [23] R. Gómez, T. López, X. Bokhimi, E. Muñoz, J.L. Boldú, O. Novaro, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 11 (1998) 309.
- [24] X. Bokhimi, A. Aceves, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14403.
- [25] N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24287.
- [26] M. Trillas, J. Peral, X. Domenech, *Appl. Catal. B: Environ.* 5 (1995) 377.
- [27] O.M. Alfano, R.J. Brandi, A.E. Cassano, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 209.

Effect of Chromium Doping on Visible Light Absorption of Nanosized Titania Sol-Gel

J.A. Pedraza-Avella^{1,a}, R. López², F. Martínez-Ortega¹,
 E.A. Páez-Mozo¹, and R. Gómez^{2,b}

¹Centro de Investigaciones en Catálisis - CICAT, Universidad Industrial de Santander - UIS, Sede Guatiguará, Km. 2 vía El Refugio, C.P. 681011, Piedecuesta (Santander), Colombia

²Grupo ECOCATAL, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa - UAM-I, Departamento de Química, Área de Catálisis, Av. San Rafael Atlixco No. 186, C.P. 09340, México D.F., México

^aapedraza@uis.edu.co, ^bgomr@xanum.uam.mx (corresponding author)

Received: July 30th, 2007, revised: January 21st, 2008, accepted: May 3rd, 2008

Keywords: Titanium(IV) oxide, Chromium doping, Oxidation states, Band-gap energy, Visible light absorption.

Abstract. Visible light absorption of TiO₂ can be induced by the addition of transition metal impurities. However, many dissimilar results have been reported about this subject and there are various interpretations about the origin of these absorption features. In this work, samples of chromium-doped titania (TiO₂-Cr) with different dopant contents (0.1, 0.5, 1.0 and 5.0 wt. %) were prepared by a sol-gel method. Their particle size was determined by dynamic light scattering and it was on the nanometer scale (~18 nm). X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy showed only the presence of anatase phase in all samples. X-ray photoelectron spectroscopy reveals that the oxidation state of chromium in the prepared materials is different than in the dopant precursor. This change can be associated to the oxidative gelling conditions used in the materials preparation. UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy showed that the chromium doping, until 1.0 wt. %, did not effectively narrow the TiO₂ band-gap but it induces the visible light absorption probably through the formation of color centers.

Introduction

During the last few years nanostructured TiO₂ has been extensively studied as a very promising material for applications in sensors, photocatalysis, solar energy conversion and optical coatings, due to its outstanding photophysical and photochemical properties [1]. These properties are determined, to a large extent, by its crystalline phase composition [2] and its particle size [3].

TiO₂ exists in two main crystallographic forms, anatase and rutile. Their band-gap energies (E_g) for bulk materials have been estimated in 3.23 eV and 3.02 eV, respectively [4]. Anatase is commonly used for photocatalysis because of its high photoreactivity [5] and rutile is largely used for pigments due to its effective light scattering properties [6].

The benefits offered by TiO₂ when its size is reduced to the nanometer scale are more promising. Nanomaterials usually exhibit unique properties resulting from either the extremely large surface area-to-volume ratio or the quantum confinement effect of energy carriers [7].

In spite of the numerous advantages that nanostructured TiO₂ offers, its technological application has been limited among others by the need of ultraviolet radiation to achieve its activation [8]. However, its electronic, optical, photochemical, photoelectrochemical, photocatalytic and photoexcited relaxation properties can be tuned towards the desired direction by doping with different elements. TiO₂-based nanomaterials can be engineered towards specific applications through careful selection of the dopants [9].

Transition metal doping constitutes a useful strategy to take advantage of the visible light. The photophysical properties of doped TiO₂ are strongly related to the dopant ion [10]. Furthermore, nanocrystals with impurities randomly substituted throughout the lattice will usually behave differently from those in which the impurities are segregated to the surfaces [11].

Several investigations have been devoted to this subject but different behaviors have been reported for each transition metal dopant, for example chromium doping [12-27]. The method of preparation and the dopant content lead to materials with different physical-chemical behavior. Furthermore, the experimental conditions play an important role in the preparation of transition metal doped TiO₂ because these dopants generally exhibit different oxidation states and therefore redox reactions can take place during the synthesis [28].

The photophysical mechanism of visible light absorption by doped TiO₂ is not well understood yet. One common explanation to the red shift in the absorption edge has been the presence of localized states near the valence band (or conduction band) of the doped TiO₂ [10]. Nevertheless, theoretical studies claim that true narrowing of the original E_g of the metal-oxide semiconductor would necessitate heavy doping, which would require high concentrations of the dopants [29,30]. In the latter case, it is questionable whether the metal oxide will retain its original integrity.

Recently, an alternative explanation was proposed. It argues that the red-shift of the absorption edge is in fact due to formation of the color centers [31]. In pure TiO₂ specimens these color centers implicate defects associated with oxygen vacancies [32]. In doped TiO₂ these defects can be associated with visible light excitable radicals in the titania lattice which facilitate the electron transfer through the entire material. Their presence would imply an enhanced visible light absorption by the display of additional bands and not an E_g narrowing.

In the present work chromium-doped titania samples (0.1, 0.5, 1.0 and 5.0 wt. %) were prepared by sol-gel process, looking for a homogeneous incorporation of the dopant in the titania lattice [33,34], using a Cr(III) salt as dopant precursor. Dynamic light scattering was used to determine the particle size. X-ray diffraction and Raman spectroscopy was used for the identification of the crystalline phase composition and as analytical probe of substitutional doping. X-ray photoelectron spectroscopy reveals the presence of Cr(III) and Cr(VI) in all doped samples. UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy was used to estimate the optical properties of the prepared nanomaterials. The results show a red shift in the absorption edge although the E_g is maintained almost constant in all the preparations.

Experimental

Materials

The following reagents were used as received without additional purification: titanium(IV) butoxide (Aldrich, 97%), 1-butanol (Aldrich, 99.4%), Cr(NO₃)₃·9H₂O (Aldrich, 99%), HNO₃ (J.T. Baker, ACS Reagent) and distilled-deionized water ($\rho > 1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

Preparations

TiO₂ and TiO₂-Cr materials were synthesized by a sol-gel method. In the preparation of TiO₂ nanoparticles, 44 mL of 1-butanol and 18 mL of distilled-deionized water were mixed together and a few drops of HNO₃ were added in order to obtain pH = 2. The solution was heated under reflux at 70 °C and then 44 mL of titanium(IV) butoxide were added dropwise during about 4 h under vigorous magnetic stirring. The water/alkoxide molar ratio was 8. The resulting sol was stirred in the dark at the same temperature during 24 h until the formation of the gel was completed. Afterward, the product was dried at 70 °C during 24 h and the remaining solid was ground to a fine powder in an agate mortar. The xerogel obtained was annealed at 500 °C during 4h in static air atmosphere by using a heating rate of 2 °C/min and finally the product was ground again.

TiO₂-Cr samples with dopant content of 0.1, 0.5, 1.0 and 5.0 wt. % were prepared following analogous procedures in which the corresponding amount of Cr(NO₃)₃·9H₂O were added to the water in the initial mixture.

Particle sizing

The average particle size of the prepared materials were estimated by dynamic light scattering (DLS) using a Nicomp 380/ZLS analyzer.

X-ray powder diffraction

X-ray diffraction (XRD) patterns were collected with a Siemens D-500 diffractometer. Specimens were prepared by packing sample powder in a glass holder. The D-500 goniometer was set up in the Bragg-Brentano geometry and used a θ -2 θ drive. The X-ray generator was a Kristalloflex model with a solid-state scintillation detector attached to the 2 θ drive. The X-ray sources employed were copper and molybdenum anode tubes operated at 35 kV and 25 mA. All the measurements were performed at room temperature in a continuous scan mode.

XRD patterns obtained with Cu K α radiation ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$), selected with a nickel filter and a secondary-beam graphite monochromator, were used to identify the crystalline phase composition of the prepared materials. The diffraction intensity as a function of the diffraction angle (2 θ) was measured between 4 and 70°, with a step of 0.03° and a counting time of 0.3 s per step.

XRD patterns were also obtained with Mo K α radiation ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$), selected with a zirconium filter, and these were used to calculate the radial distribution function. The intensity values were acquired in the 2 θ range from 4 to 130°, with a step of 0.125° at a scan rate of 1° per min. In this way, it was possible to reach the high values of the angular parameter ($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, where θ is the Bragg angle and λ is the Mo K α wavelength), which are recommended to estimate the average interatomic distances in nanocrystalline materials [35,36]. The radial distribution function was obtained by inputting the experimental data in software based on the Fortran IV program developed by Magini and Cabrini [37], and it was interpreted in terms of the reported ionic radii (r_i).

Raman spectroscopy

Fourier-transform Raman spectroscopic measurements in the visible region were performed on a Thermo Nicolet ALMEGA dispersive Raman spectrometer equipped with a diode-pumped solid-state (DPSS) Nd:YVO₄ laser with an emission wavelength of 532 nm and a nominal power of 25 mW. The beam was doubly focused on a sample mounted in a capillary tube. The light scattered at 90° to the sample was focused on the entrance slit of a double monochromator and collected by a charge coupled device (CCD) detector connected to a PC for data acquisition. High-resolution gratings were used to give a spectral resolution of 2 cm⁻¹. The spectra were recorded at room temperature from 4250 to 100 cm⁻¹ using 16 scans with an exposure time of 1 s per scan.

X-ray photoelectron spectroscopy

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies were carried out on a Thermo VG Scientific ESCALAB 250 electron spectrometer equipped with hemispherical analyzer. The spectrometer was operated in a constant pass energy mode at 10 mA and 15 kV using a monochromatized Al K α X-ray source ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$). Titanium, chromium and oxygen peaks were deconvoluted into several components by fitting the experimental data to Gaussian-Lorentzian curves. Their intensities were estimated by integrating the curves after background subtraction using Origin 7.0 software

(OriginLab, Northampton, MA). The binding energies (BE) were referenced to the C 1s peak at 284.6 eV from adventitious carbon.

UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy

UV-VIS spectra of the solids were obtained on a Varian Cary 100 Scan spectrophotometer, equipped with an integrating sphere (Labsphere DRA-CA-30I) for diffuse reflectance studies, using a calibrated Spectralon standard (Labsphere SRS-99-010) as reference (99% reflectance). Experimental data were taken in both absorbance (Abs) and percent reflectance (%R) modes between 800 and 200 nm using a scan rate of 600 nm per min, a step of 1 nm and an integration time of 0.1 s.

The UV-VIS diffuse reflectance spectra in absorbance mode were used to estimate the average light absorption of the samples by integrating the curves in different intervals. The experimental data of UV-VIS diffuse reflectance spectra in percent reflectance mode were transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient through the Kubelka-Munk function ($F(R) = (1-R)^2/2R$, where R is the diffuse reflectance) and the E_g were determined from the corresponding Tauc plots ($(F(R) \times E)^{1/2}$ vs. E) by extrapolation of the straight line to the abscissa using Origin 7.0 software (OriginLab, Northampton, MA) [38,39].

Results and discussion

Particle sizing

The prepared materials exhibit an average primary particle size of the same order 16-20 nm. This result is due to that the gelling conditions that determine the particle size (temperature, pH and water/alkoxide molar ratio) were maintained constant in all syntheses.

X-ray diffraction

All samples were polycrystalline with anatase structure. The diffraction patterns show a sharp peak at $2\theta = 25.4^\circ$ which corresponds to the anatase (101) reflection [40]. There are not indications of brookite or rutile. Even at the highest dopant content there are not reflections corresponding to chromium oxides or titanates. Neither there are evidences of metallic deposits (Fig. 1).

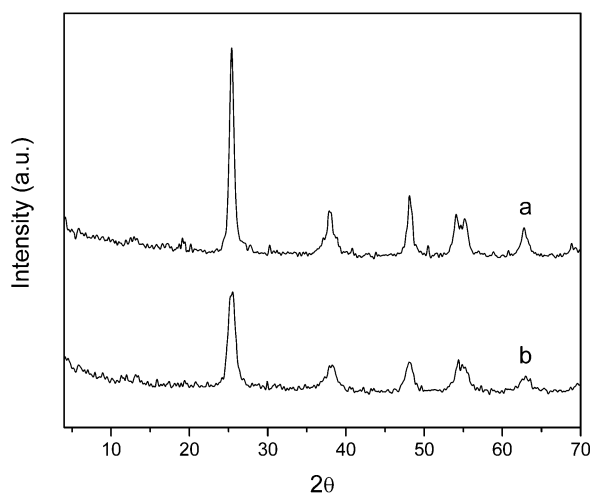


Figure 1. XRD patterns of (a) TiO_2 and (b) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (5.0 wt. %).

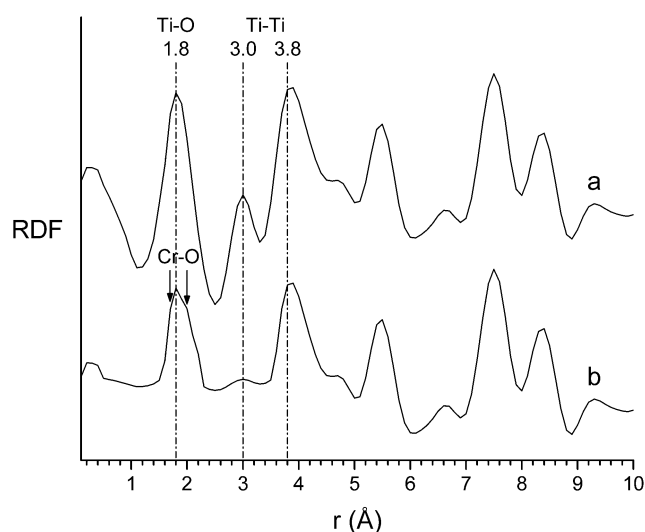
It is worth mentioning Cr(III) oxide ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) is a green solid which adopts the corundum structure [41], Cr(IV) oxide (CrO_2) has a rutile structure [41] but it is a metastable phase (decomposing at $T > 288^\circ\text{C}$ and $p\text{O}_2 = 1\text{ atm}$) [42], and Cr(VI) oxide (CrO_3) is a red-orange solid

whose structure consists of chains of CrO_4 tetrahedra that share vertices [41]. The color of $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ nanomaterials was yellow-orange and their intensity was augmented progressively as the dopant content was increased.

Radial distribution function

Chromium doping introduces slight distortions in the TiO_2 lattice (Fig. 2). These are especially important for the peak corresponding to Ti-O interatomic distance. The two shoulders that appear for this bond in $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (1.0 wt. %) sample can be attributed to Cr-O distortions induced by Cr(III) ($r_i = 75.5$ pm) and Cr(VI) ($r_i = 58$ pm), whose presence were indicated by the XPS results shown below. They could be substituting Ti(IV) ($r_i = 74.5$ pm) in the titania lattice, with the same octahedral coordination [43].

Figure 2. Radial distribution function of (a) TiO_2 and (b) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (1.0 wt. %).



Raman spectroscopy

The Raman spectra confirm that anatase is the unique crystalline phase in the $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ nanomaterials (Fig. 3) [44]. Vibrations corresponding to chromium oxides were not found in the $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ region [45,46]. The slight shifts in the peak positions, as well as the dramatic decrease in the intensity as the dopant content was increased, constitutes an additional evidence of substitutional doping.

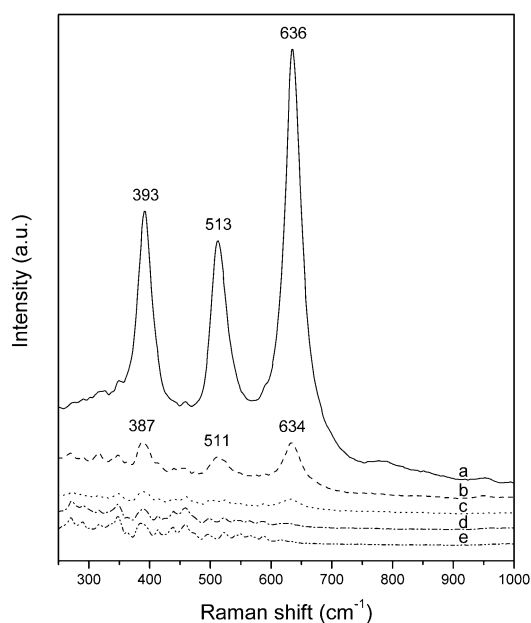


Figure 3. Raman spectra of (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (0.1 wt. %), (c) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (0.5 wt. %), (d) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (1.0 wt. %) and (e) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (5.0 wt. %).

X-ray photoelectron spectroscopy

The XPS spectra corresponding to Cr 2p, Ti 2p and O 1s of TiO₂-Cr (0.1 wt. %) and TiO₂-Cr (5.0 wt. %) samples are shown in Fig. 4.

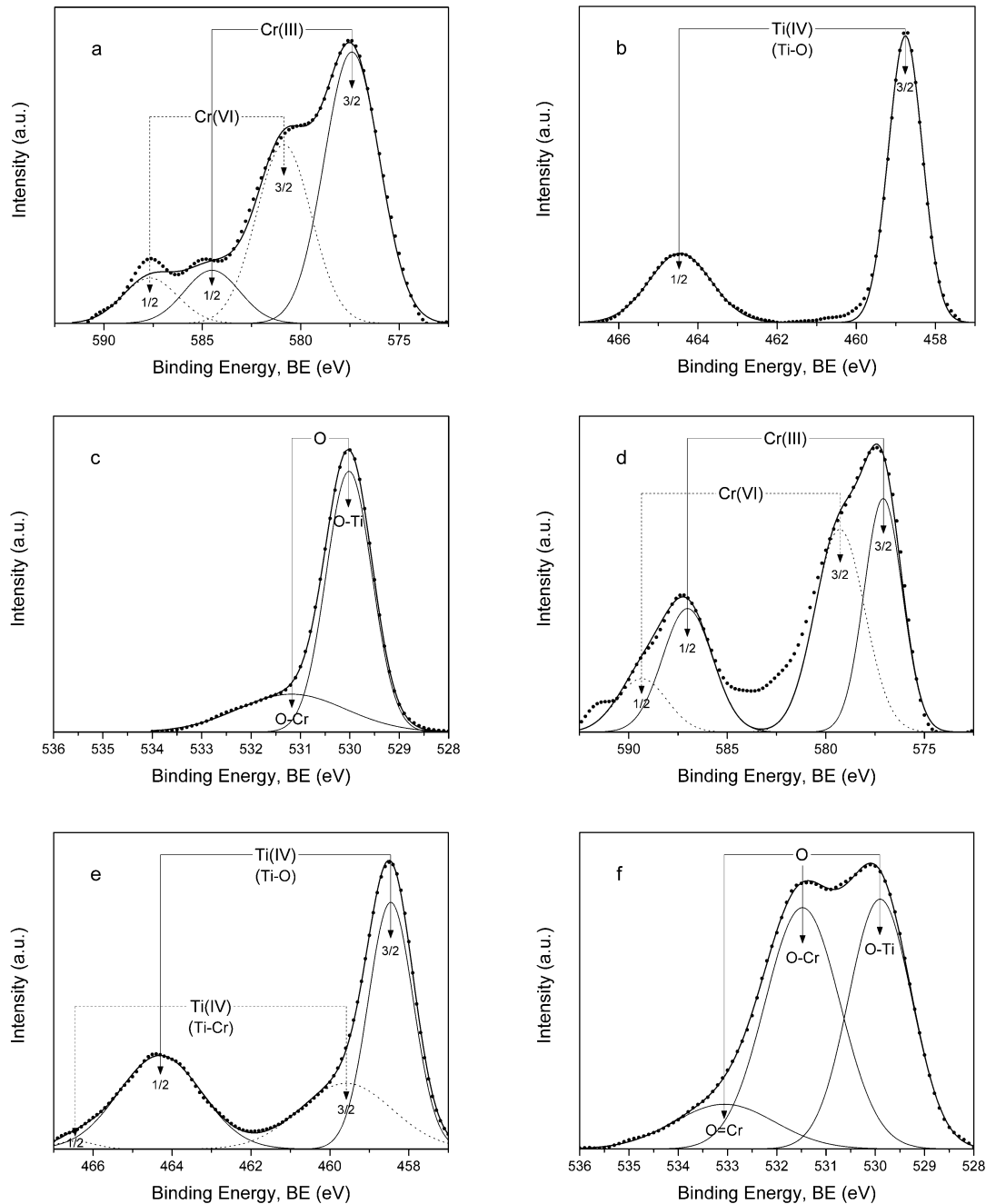


Figure 4. XPS spectra corresponding to (a) Cr 2p of TiO₂-Cr (0.1 wt. %), (b) Ti 2p of TiO₂-Cr (0.1 wt. %), (c) O 1s of TiO₂-Cr (0.1 wt. %), (d) Cr 2p of TiO₂-Cr (5.0 wt. %), (e) Ti 2p of TiO₂-Cr (5.0 wt. %) and (f) O 1s of TiO₂-Cr (5.0 wt. %).

In Fig. 4(a) and Fig. 4(d) can be seen that the chromium was found as Cr(III) and Cr(VI), in accordance with other reports of chromium doped titania [47]. It is important to highlight that Cr(III) in the dopant precursor was partially oxidized to Cr(VI) in the TiO₂-doped materials. This is attributed to the oxidative gelling conditions (pH = 2, HNO₃) used in the sol-gel process.

Cr(III) has a d^3 configuration and is the most stable oxidation state of chromium. It may be present in aqueous solutions as octahedral coordinated hexaquo ion, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Cr(VI) has a d^0 configuration, its ions are mostly tetrahedrally coordinated and tend to form polyoxoanions. It may be present in aqueous solutions at $\text{pH} > 6$ as chromate (CrO_4^{2-}), in the pH range between 2 and 6 as hydrogen chromate (HCrO_4^-) and dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) in equilibrium, at $\text{pH} < 1$ dihydrogen chromate (H_2CrO_4) is the predominant specie, and at $\text{pH} < 0$ or at Cr(VI) concentrations greater than 1 M, hydrogen dichromate ($\text{HCr}_2\text{O}_7^{2-}$), trichromate ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) and tetrachromate ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) have been detected [41,45]. It is known that the green chromic ion (Cr^{3+}) can be oxidized to orange chromic acid ($\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{HCrO}_4^-$) in acid medium by boiling chromic solutions with nitric acid or potassium chlorate [48].

It is worth mentioning that XPS spectra of $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (0.5 wt. %) and $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (1.0 wt. %) were deconvoluted into the same components than $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (0.1 wt. %). In Table 1 can be observed that the Cr(III):Cr(VI) ratio is about 60:40 until 1.0 wt. %. At high chromium content (5.0 wt. %) this ratio becomes 47:53. This change could evidence the segregation of the dopant in $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (5.0 wt. %) sample, as well as it was indicated in other reports for the incorporation of Mo ions into TiO_2 particles [49].

Table 1. Relative abundance of Cr species in the $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ materials.

Sample	Cr(III)* (%)	Cr(VI)* (%)
$\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (0.1 wt. %)	61	39
$\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (0.5 wt. %)	62	38
$\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (1.0 wt. %)	58	42
$\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (5.0 wt. %)	47	53

*Estimated from the corresponding intensities of Cr $2p_{3/2}$ peaks.

Comparing Fig. 4(b) and Fig. 4(e) it can be seen that Ti 2p peak of $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (5.0 wt. %) were deconvoluted in two additional components. They were attributed to traces of chromium titanate, $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+y}$, at the surface of the material [50].

Comparing Fig. 4(c) and Fig. 4(f) it can be seen that O 1s peak of $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (5.0 wt. %) were deconvoluted in another additional component. It was attributed to monochromate species anchored at the hydroxylated TiO_2 surface [45,46].

UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy

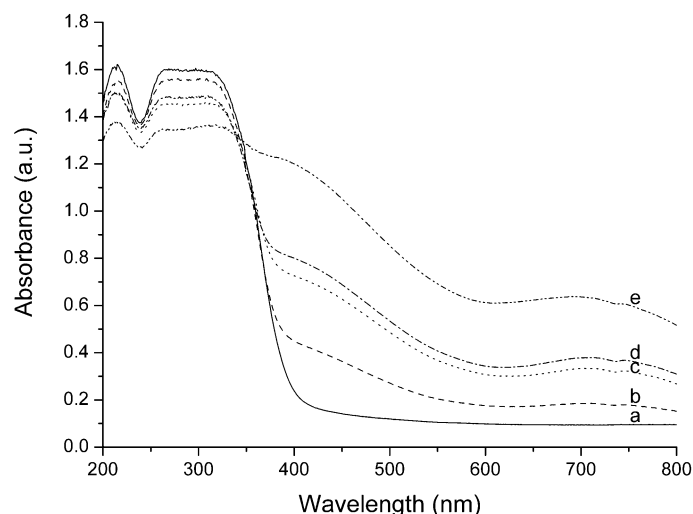


Figure 5. UV-VIS diffuse reflectance spectra of (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (0.1 wt. %), (c) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (0.5 wt. %), (d) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (1.0 wt. %) and (e) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ (5.0 wt. %).

Fig. 5 shows the modification in the UV-VIS diffuse reflectance spectra of TiO₂ induced by chromium doping. For TiO₂-Cr nanomaterials with dopant content of 0.1, 0.5 and 1.0 wt. % a similar absorption behavior is observed. In the UV region the absorbance feature correspond to the TiO₂ anatase phase while in the VIS region two additional peaks emerge at about 430 and 710 nm, which increases as the dopant content was increased. For TiO₂-Cr (5.0 wt. %) sample the absorption features between 330 and 400 nm change significantly, indicating that TiO₂ lost its original integrity.

This can be observed more clearly in Fig. 6 where the corresponding Tauc plots are presented. For the 0.1, 0.5 and 1.0 wt. % doped nanomaterials, the E_g were maintained almost equal than pure TiO₂, while for high dopant content (5.0 wt. %) it was truly narrowed.

Table 2 summarizes the calculated E_g values and the light absorption features. These results indicate an increased absorption in the visible region as the dopant content was increased, even if the E_g was not significantly modified. This supports the statement that chromium doping introduces color centers in the synthesized nanomaterials.

Figure 6. Tauc plots of (a) TiO₂, (b) TiO₂-Cr (0.1 wt. %), (c) TiO₂-Cr (0.5 wt. %), (d) TiO₂-Cr (1.0 wt. %), and (e) TiO₂-Cr (5.0 wt. %).

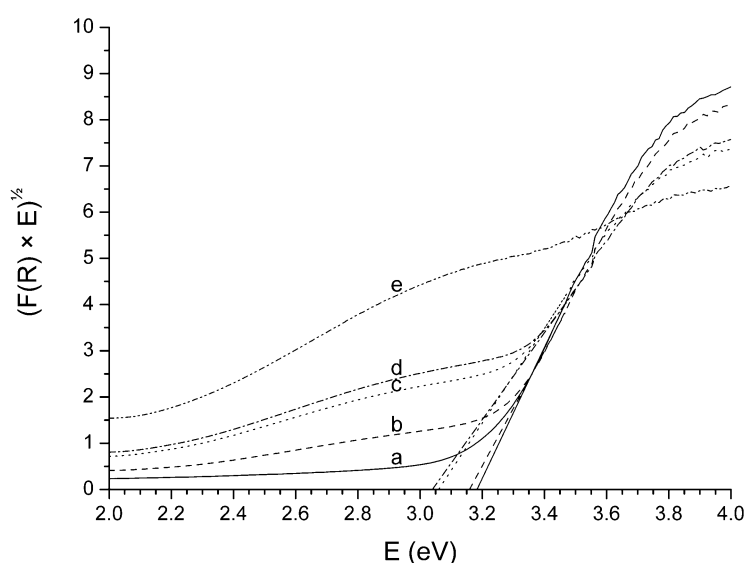


Table 2. Optical properties of the prepared materials.

Sample	Band-gap energy, E_g (eV)	Integral of spectrum between 200-800 nm (nm × a.u.)	Integral of spectrum between 400-700 nm (nm × a.u.)	Percentage of visible light absorption* (%)
TiO ₂	3.18	305.9	35.2	12
TiO ₂ -Cr (0.1 wt. %)	3.16	350.6	74.9	21
TiO ₂ -Cr (0.5 wt. %)	3.06	418.9	130.9	31
TiO ₂ -Cr (1.0 wt. %)	3.04	441.1	145.2	33
TiO ₂ -Cr (5.0 wt. %)	1.78	558.6	237.2	42

* Calculated from the corresponding integrals in the ranges of 200-800 nm and 400-700 nm.

Conclusions

Nanosized titania homogeneously doped with chromium can be prepared through the sol-gel method. Substitutional doping can be achieved until 1.0 wt. % of chromium content.

Chromium in titania-doped materials can have other oxidation state than that exhibited in its precursor because redox reactions can take place during the synthesis. Under oxidative gelling conditions (pH = 2, HNO₃), Cr(III) is partially oxidized to Cr(VI).

Titania band-gap is maintained at low chromium content (below 1.0 wt. %) indicating the retention of its original integrity. However, chromium doped titania exhibit an enhanced visible light absorption by displaying red-shifts of the absorption edges as the dopant content was increased, probably through the formation of color centers.

At high chromium content (5.0 wt. %) the band-gap and the absorption features change abruptly, indicating the formation of a new material with a different photophysics behavior.

Acknowledgements

This work has been carried out with the financial support of UIS (DIEF Ciencias, Project 5125), COLCIENCIAS, UAM-I and CONACYT.

J.A. Pedraza-Avella thanks COLCIENCIAS for the doctoral scholarship in the frame of the program "Apoyo a la Comunidad Científica Nacional, a través de los Programas de Doctorados Nacionales, 2003".

The authors would like to thank V.H. Lara (Laboratorio de Difracción de Rayos X, UAM-I) for taking the XRD patterns, M. May-Lozano (Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México) for taking the Raman spectra, and J. Navarrete (Instituto Mexicano del Petróleo, México) for taking the XPS spectra.

References

- [1] I.N. Kholmanov, E. Barborini, S. Vinati, P. Piseri, A. Podestà, C. Ducati, C. Lenardi and P. Milani, *Nanotechnology* Vol. 14 (2003), p. 1168
- [2] S.-D. Mo and W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* Vol. 51 (1995), p. 13023
- [3] D. Beydoun, R. Amal, G. Low and S. McEvoy, *J. Nanopart. Res.* Vol. 1 (1999), p. 439
- [4] K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.* Vol. 25 (1995), p. 1067
- [5] Y.-p. Weng, F.-y. Wang, L.-m. Lin and R. Xie, in: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, edited by D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Elsevier, Amsterdam (1993), pp. 713-718
- [6] J.H. Braun, *J. Coat. Technol.* Vol. 69 (1997), p. 59
- [7] X. Chen and S.S. Mao, *J. Nanosci. Nanotechnol.* Vol. 6 (2006), p. 906
- [8] A. Fujishima and X. Zhang, *C.R. Chim.* Vol. 9 (2006), p. 750
- [9] X. Chen, Y. Lou, S. Dayal, X. Qiu, R. Krolicki, C. Burda, C. Zhao and J. Becker, *J. Nanosci. Nanotechnol.* Vol. 5 (2005), p. 1408
- [10] W. Choi, A. Termin and M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* Vol. 98 (1994), p. 13669
- [11] J.D. Bryan and D.R. Gamelin, in: *Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 54*, K.D. Karlin (Ed.), Wiley, New York, NY (2005), chapter 2, pp. 47-126
- [12] E. Borgarello, J. Kiwi, M. Grätzel, E. Pelizzetti and M. Visca, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 104 (1982), p. 2996
- [13] J.-M. Herrmann, J. Disdier and P. Pichat, *Chem. Phys. Lett.* Vol. 108 (1984), p. 618
- [14] L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani and M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* Vol. 92 (1988), p. 6710
- [15] N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier and J.-M. Herrmann, *Langmuir* Vol. 10 (1994), p. 643
- [16] M. Schiavello, V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani and A.M. Venezia, *Langmuir* Vol. 11 (1995), p. 3278
- [17] K. Wilke and H.D. Breuer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* Vol. 121 (1999), p. 49
- [18] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, S. Kishiguchi and M. Anpo, *J. Synchrotron Radiat.* Vol. 6 (1999), p. 451
- [19] A. Di Paola, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani and L. Palmisano, *Int. J. Photoenergy* Vol. 3 (2001), p. 171
- [20] A. Fuerte, M.D. Hernández-Alonso, A.J. Maira, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J.C. Conesa and J. Soria, *Chem. Commun.* Vol. 24 (2001), p. 2718

- [21] Y. Li, W. Wlodarski, K. Galatsis, S.H. Moslih, J. Cole, S. Russo and N. Rockelmann, *Sens. Actuators, B* Vol. 83 (2002), p. 160
- [22] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr and M.A. Malati, *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. 37 (2002), p. 91
- [23] A.M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimano, J.R. Morante and N. Yamazoe, *Sens. Actuators, B* Vol. 93 (2003), p. 509
- [24] Z.L. Liu, Z.L. Cui and Z.K. Zhang, *Mater. Charact.* Vol. 54 (2005), p. 123
- [25] J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang and L. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. 62 (2006), p. 329
- [26] J.C. Yu, G. Li, X. Wang, X. Hu, C.W. Leung and Z. Zhang, *Chem. Commun.* Vol. 25 (2006), p. 2717
- [27] C.-C. Pan and J.C.S. Wu, *Mater. Chem. Phys.* Vol. 100 (2006), p. 102
- [28] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* Vol. 18 (1988), p. 259
- [29] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* Vol. 61 (2000), p. 7459
- [30] H. Kamisaka, T. Adachi and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* Vol. 123 (2005), p. 084704
- [31] N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* Vol. 110 (2006), p. 24287
- [32] V.N. Kuznetsov and Nick Serpone, *J. Phys. Chem. B* Vol. 110 (2006), p. 25203
- [33] T. López and R. Gómez, in: *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, edited by L.C. Klein, Kluwer, Boston, MA (1994), chapter 16, pp. 345-371
- [34] J.A. Wang, R. Limas-Ballesteros, T. López, A. Moreno, R. Gómez, O. Novaro and X. Bokhimi, *J. Phys. Chem. B* Vol. 105 (2001) p. 9692
- [35] T. Lopez, P. Bosch, M. Asomoza and R. Gomez, *J. Catal.* Vol. 133 (1992), p. 247
- [36] P. Bosch, T. López, M. Asomoza, R. Gómez, M.A. Cauqui and J.M. Rodriguez-Izquierdo, *Langmuir* Vol. 11 (1995), p. 4328
- [37] M. Magini and A. Cabrini, *J. Appl. Cryst.* Vol. 5 (1972), p. 14
- [38] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo and J.A. Navío, *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. 67 (2006), p. 41
- [39] Q. Li, R. Xie, Y.W. Li, E.A. Mintz and J.K. Shang, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 41 (2007), p. 5050
- [40] JCPDS Powder Diffraction File (PDF), Card No. 21-1272, Joint Committee Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA (1997)
- [41] F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 4 ed., Limusa, México (2001)
- [42] K. Ramesha and J. Gopalakrishnan, *Chem. Commun.* Vol. 13 (1999), p. 1173
- [43] J.E. Huheey, E.A. Keiter and R.L. Keiter, *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, 4 ed., Oxford, México (1997)
- [44] Mineral Raman DataBase, Laboratory of Photoinduced Effects, Vibrational and X Spectroscopies - PHEVIX, Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Parma, Italy, information on <http://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.html>.
- [45] B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs and R.A. Schoonheydt, *Chem. Rev.* Vol. 96 (1996), p. 3327
- [46] B.M. Weckhuysen and I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* Vol. 101 (1997), p. 2793
- [47] A.M. Venezia, L. Palmisano, M. Schiavello, C. Martin, I. Martin and V. Rives, *J. Catal.* Vol. 147 (1994), p. 115
- [48] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon, Oxford (1966)
- [49] J.C. Vadrine, H. Praliaud, P. Meriaudeau and M. Che, *Surf. Sci.* Vol. 80 (1979), p. 101
- [50] S.C. Naisbitt, K.F.E. Pratt, D.E. Williams and I.P. Parkin, *Sens. Actuators, B* Vol. 114 (2006), p. 969

Journal of Nano Research Vol. 5

doi:10.4028/0-00000-029-9

Effect of Chromium Doping on Visible Light Absorption of Nanosized Titania Sol-Gel

doi:10.4028/0-00000-029-9.95