



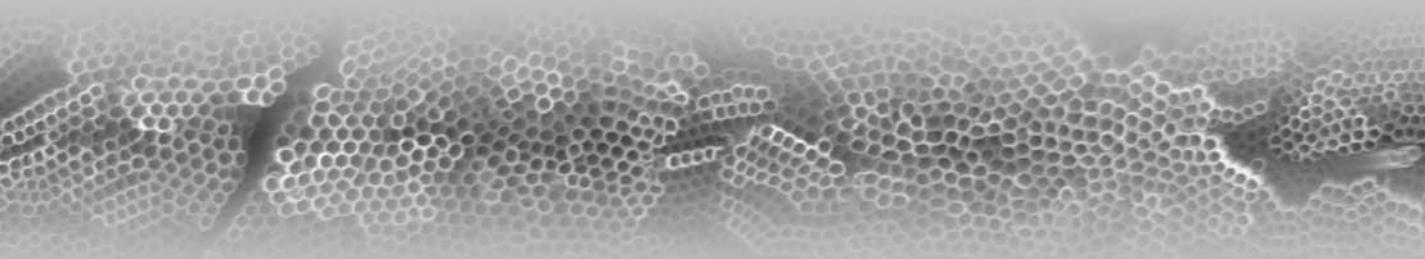
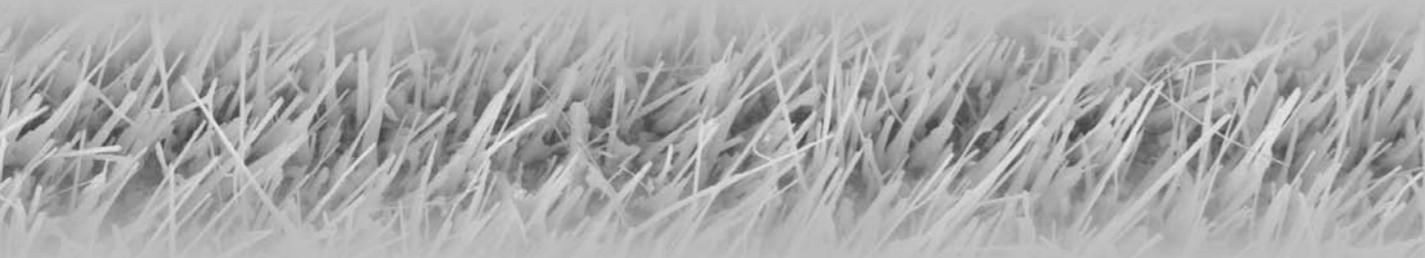
Síntesi i caracterització d'òxid de titani nanoestructurat per aplicacions energètiques

Cristian Fàbrega Gallego

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

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

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Síntesi d'òxid de titani nanoestructurat per aplicacions energètiques C. Fàbrega

Síntesi d'òxid de titani nanoestructurat per aplicacions energètiques



Cristian Fàbrega Gallego
Prof. Joan Ramon Morante
Dra. Teresa Andreu

Programa de doctorat de nanociències

Síntesi i caracterització d'òxid de titani nanoestructurat per aplicacions energètiques.

Tesi presentada per **Cristian Fàbrega Gallego**
per optar al títol de **Doctor per la Universitat de Barcelona**

Directors de Tesi:

Dr. Prof. Joan Ramón Morante

Dra. Teresa Andreu

Departament d'electrònica
Grup de Materials Electrònics i Energia (M-2E)
Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC)



UNIVERSITAT DE BARCELONA



*A la Mercé,
la Victòria
i la Emi.*

Agraïments

En principi hom podria pensar que els agraïments haurien d'estar emplaçats al final de la tesi perquè es poden entendre com el final d'una etapa, que en el meu cas, va començar ara fa ja més de cinc anys. Personalment, opino que probablement seria més just que estiguessin en el propi cos de la tesi, com per exemple, en la secció experimental, les discussions o fins hi tot, a les conclusions. Darrera de cada experiment, de cada mesura, de cada paràgraf escrit o de cada idea hi ha una o més persones que directament o indirectament han contribuït de molt diverses maneres. Malgrat tot, i com no podia ser d'una altra manera, he optat per l'ortodòxia.

Aquesta aventura, o més ben dit, epopeia es remunta al primer grup de recerca al qual vaig pertànyer, *els dolphins*. Allà va acabar de germinar la llavor de la ciència que ja duia dintre meu des de ben petit i on vaig conèixer la persona que em va posar amb contacte amb el principal responsable de que tot això comencés, en Joan Ramon Morante. Amb ell li haig d'agrair que diposés la seva confiança en mi per iniciar una nova línia de recerca i que finalment, aquesta tesi arribés a bon port tot i les múltiples dificultats aparegudes durant aquest temps.

M'agradaria fer una menció especial a una persona que, a part de ser també directora de la meva tesi, va fer possible que gràcies a la seva empenta, els seus ànims i recolzament, jo estigui finalment escrivint aquestes paraules. Gràcies Teresa.

La meva integració va ser molt fàcil gràcies a tots els membres del ja mític i llegendari grup de Florensa. Amb alguns hi vaig coincidir només a les acaballes de la seva etapa Florensa (Tarancón, Morata, Eva, Anna i Paco), però suficient per a compartir grans moments i molts cafès i tallats.

Amb la resta, he compartit, si no tot, gran part del camí recorregut fins ara i han estat responsables, en bona mesura, que el vaixell arribés a bon port: gràcies a l'Olga per esdevenir la referència i per aportar les paraules sempre necessàries per a la meva autoestima. A la Marta, per compartir totes aquelles estones mentre contribuïem a la quota per càpita d'emissió de gasos. Al Luisi, per la seva particular visió del món (des d'un altre angle) i per deixar-se estimar. Al Román, per fer possibles les mini Campus Party i compartir

amb mi el seu coneixement culinari. Al Daniel, per haver compartit amb mi uns *tiritus* i estones hilarants pels passadissos del departament. A en Xilli, amb qui, tot i haver treballat en disciplines molt llunyanes, he compartit tota mena d'inquietuds i sessions de bricolatge en divendres. I en Pablo, per les eternes xerrades i confidències compartides.

Amb el temps, l'esperit Florensa s'extingí i varen aterrar una nova generació d'estudiants i investigadors amb els que espero continuar treballant en la meva propera etapa: Andreu, Maria, Fan, Feng, Wen Hua, Alexey, Laura, Bibiana, Andrés, Eleonora, Sarangya, Dolors, Doris, Raquel, Àlex, Cristina, Javier, Marcel, Edgardo, Diouldé i un llarg etcètera que inclou a tots els membres de l'IREC.

No voldria oblidar-me de la resta de gent que formen o han format part del departament d'electrònica i en especial la Sònia, l'Anna Vilà, el Romano, l'Alejandro el Mauri, l'Anna, la Idoia, el Cornet, el Cyrus i l'Erik.

Gràcies també a tots els tècnics dels SCT-UB amb els qui he treballat i més particularment a l'Eva i l'Anna del servei de microscòpia electrònica de rastreig; el Xavier i el Pep de raigs-X; el Lorenzo d'anàlisi superficial; la Núria del servei d'EPR i el Manel del taller mecànic.

Tampoc voldria deixar de banda, ja en l'àmbit no professional, a tots els amics que per fi obtindran resposta a què nassos he estat fent durant tots aquests anys: Edu, Jose, Mari, Abel, Sílvia, Mesq, Albert, Sandra, Noe, Alfred, Rocío, Sònia, Ori, Víctor, Martín, Jordi, Graciela, Hector i suposo que algú més...

I finalment, agrair a la meva mare tot el sacrifici i la dedicació que ha invertit en mi, a la meva sogra per aportar l'entusiasme i la il·lusió en tot el que he aconseguit i a la Mercè per ser la meva font de motivació i per aguantar malgrat les dificultats.

ÍNDEX

1. Introducció.	13
1.1 Context actual de l'energia.	15
1.2 L'economia de l'hidrogen.	18
1.2.1 Producció d'hidrogen.	19
1.2.2 Emmagatzematge d'hidrogen.	22
1.2.3 Piles de combustible.	25
1.2.4 Conclusions.	26
1.3 Producció d'hidrogen solar mitjançant la fotocàlisi de l'aigua.	30
1.4 Òxids metàl·lics per a la generació d'hidrogen solar mitjançant el trencament fotoelectroquímic de l'aigua.	35
2. Òxid de titani nanoestructurat.	45
2.1 Síntesi sol-gel.	47
2.2 Anodització de titani.	56
2.2.1 Electròlit d'etilenglicol i fluorur d'amoni.	61
2.2.2 Electròlit de dimetil sulfòxid i àcid fluorhídric.	69
Conclusions.	78
3. Enginyeria de bandes.	83
3.1 Additius catiònics.	85
3.2 Additius aniònics.	99
3.2.1 Incorporació de nitrogen en TiO ₂ sol-gel.	101
3.2.2 Incorporació de nitrogen en nanotubs de TiO ₂ (etilenglicol).	106
Conclusions	113
4. Heteroestructures.	117
4.1 Composició de semiconductors o sensibilització amb punts quàntics.	119
4.2 Nanotubs de TiO ₂ sensibilitzats amb CdS (deposició per bany químic).	123
4.3 Nanofils de TiO ₂ verticalment orientats i transparents.	132
4.3.1 Deposició de CdS sobre nanofils de TiO ₂ per CBD.	139
4.3.2 Deposició de CdS sobre nanofils de TiO ₂ pel mètode SILAR.	147
Conclusions	155

5. Conclusions i perspectives futures.	157
5.1 Conclusions.	158
5.2 Perspectives futures.	163
Apèndix A. Tècniques experimentals.	167
Apèndix B. Detalls experimentals.	177
Apèndix C. Articles publicats.	183
Apèndix D. Currículum científic.	203

Capítol 1

Introducció

En aquest primer capítol tractarem de contextualitzar el treball realitzat en aquesta tesi. En primer lloc es posarà en relleu la situació actual en que es troba la conjuntura energètica. Seguidament, s'exposarà una de les estratègies que es contempen de cara a la seguretat energètica del futur, l'economia de l'hidrogen. I finalment, ens centrarem en una de les àrees funcionals d'aquesta estratègia, la producció d'hidrogen, i més concretament, l'hidrogen solar. Presentarem l'estat actual de la tecnologia i els principals materials amb els que es treballa en l'actualitat.

1.1 Context actual de l'energia

El sistema mundial d'energia es troba en un dilema. Les tendències actuals del subministrament i el consum d'energia són clarament insostenibles. No és exagerat dir que el futur de la prosperitat de la humanitat depèn de la manera en què responguem als dos principals reptes que se'ns plantegen en l'actualitat en matèria d'energia: assegurar un subministrament d'energia fiable i assequible, i passar ràpidament a un nou sistema de subministrament de l'energia amb baixes emissions de carbó, eficient i respectuós amb el medi ambient. El que fa falta, doncs, no és altra cosa que una revolució energètica.

El petroli és la font vital d'energia del planeta i continuarà sent-ho durant molts anys, tot i prenent la hipòtesi més optimista en quant al ritme de desenvolupament i implantació d'altres opcions tecnològiques. Però existeix una extrema incertesa pel que fa a les fonts que proporcionaran el petroli necessari per a satisfer la creixent demanda, sobre el seu cost de producció i sobre els preus que els consumidors hauran de pagar-ne. Per a minimitzar els efectes del canvi climàtic es requereix en última instància una important descarbonització de les fonts d'energia del món. De mantenir-se les tendències actuals, les

emissions de diòxid de carboni relacionades amb l'energia i d'altres gasos d'efecte hivernacle augmentaran inexorablement, causant un augment de la temperatura mitjana mundial a llarg termini de fins a 6 °C. Per a refrenar aquestes tendències es requereixen urgentment mesures enèrgiques.

El sector energètic esdevindrà clau en la reducció de les emissions, mitjançant millores importants en la eficiència energètica i l'adopció accelerada de tecnologies basades en recursos renovables i de baixa emissió de carboni, tals com la captura i l'emmagatzematge.

Assegurar el subministrament d'energia i accelerar la transició a un sistema energètic de baixa emissió de carboni exigeix una acció radical dels governs en el pla nacional i local i la seva participació en mecanismes internacionals coordinats. Les llars, les empreses i els automobilistes hauran de modificar la manera en què utilitzen l'energia, mentre que els subministradors hauran d'invertir en el desenvolupament i comercialització de tecnologies de baixa emissió de carboni. La demora en emprendre aquestes mesures no farà més que augmentar el cost final de qualsevol objectiu relacionat amb el clima mundial.

La demanda energètica mundial, estimada en uns 11.000 milions de tones equivalents de petroli (BP, 2009), està principalment coberta en més d'un 87% per combustibles fòssils com el carbó, el petroli i el gas natural. Aquesta dependència té importants repercussions tant econòmiques com ambientals. Des del punt de vista ambiental, la utilització de combustibles fòssils constitueix el principal causant de l'emissió de gas d'efecte hivernacle (diòxid de carboni), responsables de l'escalfament global que pateix el nostre planeta.

Pel costat econòmic cal destacar que la seva producció està centralitzada en determinades zones del món i governada per factors essencialment polítics, la qual cosa resulta en preus volàtils i elevats. Així doncs, en absència d'alternatives viables, l'esgotament de les reserves de petroli, estimades en unes poques desenes d'anys, resultarà en un encariment progressiu fins assolir nivells que afectin el desenvolupament econòmic global.

Existeixen diverses organitzacions, com ara, la Associació Internacional de L'Energia (AIE) o *Alternative World Energy Outlook (AWEQ)*, que anualment publiquen informes sobre

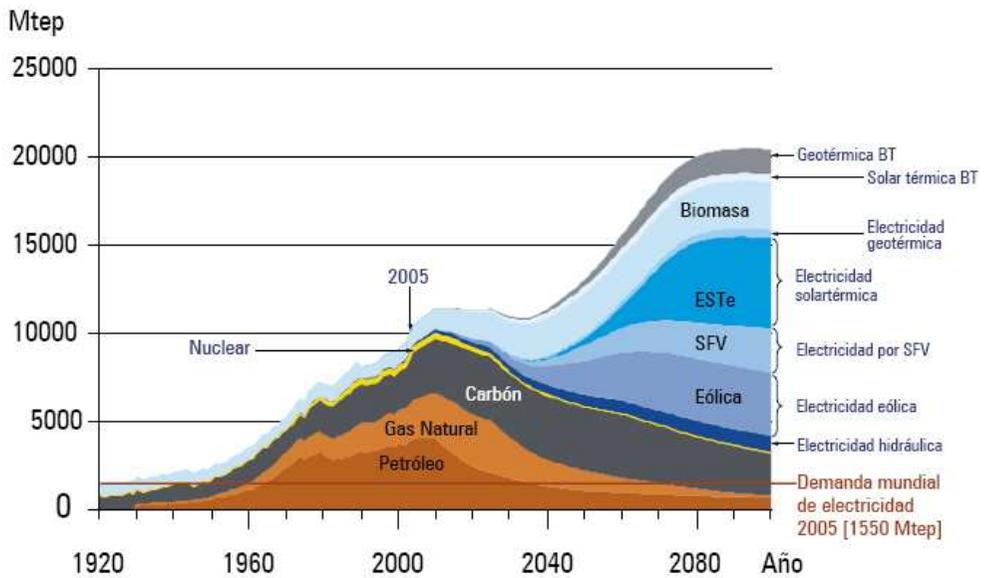


Figura 1.1 Prospectiva mundial (AWE0 2005). Font: LBST-“Prospectiva Alternativa Mundial de Energía 2005”.

l'estat global de l'energia i les perspectives futures de l'evolució d'aquesta. A la figura 1.1 es mostra el possible escenari mundial de l'energia (AWE0 2005). Amb major o menor discrepància totes les perspectives futures que es poden trobar posen com a data límit de caducitat de l'economia dels hidrocarburs al voltant del 2040-2050, tot i que, aquests començaran a perdre pes pels voltants del 2020. L'excepció serà el carbó, del qual s'estima que existeixen reserves per un o dos segles dintre del ritme actual de consum. A partir d'aquest llindar, s'espera que les regnes de la demanda d'energia l'agafin un grup molt divers de fonts d'energies renovables (geotèrmica, eòlica, solar tèrmica, etc). Ara bé, totes aquestes prediccions obvien el fet que aquestes fonts d'energia alternatives no poden ser emmagatzemades eficientment i que per tant són de difícil gestió i distribució. Aleshores, cal trobar vectors energètics que emmagatzemin energia. Ara per ara, les bateries i les piles no són capaces d'assumir aquest rol, sobretot per a grans concentracions d'energia (com ara la necessària per als vehicles de motor). L'alternativa més viable és l'emmagatzematge químic en H_2 . L'anomenada economia de l'hidrogen suposaria una xarxa de distribució equivalent a la existent actualment per a la benzina.

1.2 L'economia de l'hidrogen

L'economia de l'hidrogen representa una estratègia visionària per la seguretat energètica del futur. Però abans d'assolir la seva implementació cal superar importants reptes científics i tècnics. L'economia de l'hidrogen abasta tres àrees funcionals: producció, emmagatzematge i ús; cada àrea té el seu conjunt de grans desafiaments tècnics. Els recents avenços en ciència de materials, química, física, biologia, computació i nanociència proporcionen una bona oportunitat de trencar les actuals barreres. Aquests avenços sustenten aquesta visió i proporcionen confiança en que l'economia de l'hidrogen és assolible.

Abans que l'economia de l'hidrogen esdevingui una realitat s'han de superar, principalment, dues barreres. Primer, els passos tècnics individuals que componen l'economia de l'hidrogen han d'estar connectats per una infraestructura que proporcioni transicions suaus des de la producció fins a l'emmagatzematge i l'ús. Aquesta infraestructura ha d'enllaçar una sèrie de funcions i tindrà una varietat de formes que encara no han estat analitzats per a la seva viabilitat tècnica o comercial. La infraestructura

necessària per implementar l'hidrogen com a vector energia primari és equivalent a la que s'utilitza actualment per a la producció i ús de combustibles fòssils i electricitat. L'hidrogen pot explotar part de les infraestructures existents per aquestes energies mitjançant la seva producció amb gas natural reformat i la seva reacció amb oxigen en cel·les de combustible per produir electricitat.

La segona barrera per a implantar l'economia de l'hidrogen és la demostració que l'hidrogen, com a vector energètic, és econòmicament competitiu. Encara que l'hidrogen pot ser utilitzat per a la generació estacionària d'energia, pel transport d'automòbils i com a substitució de la bateria de l'electrònica personal, està lluny de ser prou atractiu en quant al cost, rendiment i fiabilitat per a desplaçar a la tecnologia convencional existent en aquestes àrees. Per a que l'hidrogen pugui aconseguir una penetració significativa en el mercat, els mètodes de producció, emmagatzematge i ús han de ser millorats de forma dramàtica més enllà del seu cos actual, rendiment i nivells de fiabilitat.

A continuació introduiré l'estat actual de les àrees funcionals bàsiques de l'anomenada economia de l'hidrogen i els reptes de la recerca bàsica a la qual s'enfronten.

1.2.1 Producció d'hidrogen.

L'hidrogen pot ser produït utilitzant una gran varietat de fonts que inclouen combustibles fòssil, tals com el carbó (amb segrest de CO₂) i gas natural; nuclear; i biomassa i altres tecnologies d'energies renovables, com la eòlica, solar, geotèrmica, i energia hidroelèctrica.

La producció d'hidrogen mitjançant *combustibles fòssils* és la principal font actual d'obtenció d'aquest gas. Actualment, l'hidrogen es produeix a escala industrial mitjançant el reformat amb vapor de gas natural. Altres reserves de carboni, com ara el carbó i la biomassa, poden ser utilitzats per a generar hidrogen a través de processos de reforma. En relació amb el gas natural, però, aquests recursos generen aproximadament el doble de CO₂ per quantitat d'hidrogen produït.

Tot i la disponibilitat de la tecnologia per generar hidrogen en quantitat via el reformat de gas natural o possiblement altres reserves de carboni, l'hidrogen produït no és

de puresa suficient per l'ús directe en cel·les de combustible de baixa temperatura que estan en desenvolupament per aplicacions del transport.

L'*hidrogen solar*, produït mitjançant l'electròlisi de l'aigua amb cel·les solars, per separació d'aigua en oxigen i hidrogen amb fotocàtòlisi directa, per separació d'aigua fotobiològica, o per processos tèrmics solars, representen una font d'hidrogen altament desitjable, neta i abundant. L'hidrogen produït d'aquesta manera és apte per l'ús, sense necessitat de purificar, en cel·les de combustible de baixa temperatura i fins hi tot en cel·les de combustible alcalines, que són més eficients però més intolerants al carboni.

Malgrat que la conversió d'energia solar a elèctrica es un tecnologia ben establerta, les actuals cel·les solars són o massa cares o massa ineficients per aplicacions de llarg abast. Tot i així, el potencial per a la tecnologia d'hidrogen solar és elevat.

Les fonts d'electricitat solar per a l'electròlisi de l'aigua més eficients i també les més costoses són els equips fotovoltaics d'estat sòlid (PV). Fotovoltaics comercialment disponibles inclouen silici i GaAs monocristal·lí, silici amorf, i materials de capa prima policristal·lins, tals com CdTe i $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, que tenen unes eficiències de conversió compreses entre el 12% i el 25% sota llum solar.

Tàndem de fotovoltaics, que són sistemes compostats per dos materials de bandes prohibides diferents (per exemple, GaAs i GaInP_2) que utilitzen una gran fracció de l'espectre solar, són més eficients, però també més costoses, i estan previstes per l'ús especial en sistemes de concentració solar i aplicacions espacials.

Els actuals sistemes d'electròlisi de l'aigua que produeixen hidrogen operen a una eficiència energètica del 75% , donant una eficiència combinada de producció d'hidrogen a partir d'energia solar via PV/electròlisi de $\sim 15\%$. La baixa eficiència de generació de hidrogen en aquesta cas sorgeix de les pèrdues en l'electròlisi, on el problema més significatiu és la catàlisi de la reacció d'oxidació de l'aigua. Aquesta reacció és particularment exigent degut a que es tracta d'un procés que involucra quatre electrons i quatre protons.

Una altra de les fonts d'hidrogen solar són els sistemes basats en la captura de l'energia solar mitjançant la *fotosíntesis*. Aquest tipus de sistemes poden seguir dues rutes diferents: (1) emmagatzematge d'energia per la fixació del CO_2 (biomassa), seguida per la

producció d'hidrogen mitjançant el reformat o la fermentació, o (2) separació d'aigua per via directa en hidrogen i oxigen (per exemple, utilitzant algues blaves-verdes o verdes [biofotòlisi]). Els sistemes de conversió d'energia biològica utilitzen materials fàcilment disponibles per a la conversió i la catàlisi, i aquests sistemes són, a més, autosuficients. Per aquests motius, aquests sistemes podrien ser capaços de competir en costos amb altres sistemes de producció d'hidrogen. Les eficiències de conversió d'energia solar a química dels actuals cultius de biomassa ronden el 0.4% de la irradiància solar total i les pèrdues addicionals que incorreria en la conversió de l'hidrogen. És plausible que la investigació genètica pogués duplicar o triplicar el rendiment, però hi ha limitacions fonamentals que impedeixen que es pugui assolir el rang de unes poques unitats percentils, de manera que es requeririen l'ús de grans àrees de terres cultivades per contribuir significativament a l'economia de l'hidrogen. En contrast, la biofotòlisi en poblacions d'algues naturals tenen actualment uns pics de rendiment d'hidrogen en el rang del 5% d'eficiència de conversió solar, tot i que únicament a baixes intensitats de llum. S'obtenen eficiències més baixes en nivells més alts d'intensitat. Així, la investigació en aquest camp és necessària per a fer aquests rendiments sostenibles i trobar nous organismes o dissenyar fotosistemes d'organismes ja existents que puguin proporcionar eficiències similars a ple sol.

La *producció d'hidrogen a partir de fonts d'energia tèrmica* és una tecnologia convencional que mitjançant una ruta de múltiples passos converteix l'energia tèrmica en electricitat, i aquesta en hidrogen i oxigen per electròlisi de l'aigua. La calor necessària pot ser alliberada mitjançant una font convencional d'energia fòssil, un reactor nuclear o un concentrador/receptor solar. L'eficiència neta (energia tèrmica a hidrogen) ronda el 26%. En principi, l'hidrogen pot ser produït també utilitzant energia tèrmica provinent de concentradors solars o reactors nuclears per induir el cicle termoquímic de l'electròlisi sense la mediació i la intervenció d'electricitat. Aquests cicles necessiten temperatures de 500 °C o superiors. La temperatura de funcionament del reactor és un factor clau, ja que majors temperatures permeten una ràpida reacció química i una major eficiència, a expenses d'un entorn més sever per als materials tèrmics i químics.

Més de 100 cicles termoquímics diferents s'han proposat per a la realització de la reacció global de la divisió de l'aigua en reactors d'alta temperatura. En l'actualitat, els

cicles d'alta temperatura més prometedors semblen ser el cicle òxid de ferro - bromur de calci, el cicle iodur d'hidrogen – àcid sulfúric i el cicle de *Westinghouse*. A més, un important cicle de baixa temperatura (coure – clorur), podria produir hidrogen utilitzant la calor dels reactors actuals i dels d'un futur proper.

1.2.2 Emmagatzematge d'hidrogen.

L'emmagatzematge i la distribució efectiva d'hidrogen – a partir de fonts diverses i destinat a diversos usos – són elements claus de l'economia de l'hidrogen. Per a una flexibilització de l'ús de l'hidrogen com a portador d'energia es requereix un mitjà per emmagatzemar l'excés de producte per al seu ús posterior, per al transport d'aquest des del punt de producció fins al punt d'ús, i per a càrrega i descàrrega de l'hidrogen des del contenidor segons les necessitats. A més de la necessària interfície que suposa l'emmagatzematge entre la producció i l'ús de l'hidrogen, també proporciona un mecanisme d'anivellament per a la producció cíclica d'energies renovables com la eòlica o la solar.

Per a l'economia de l'hidrogen són necessaris dos tipus de funcions d'emmagatzematge amb diferents requeriments. Sistemes d'emmagatzematge d'hidrogen que s'utilitzen per aplicacions estacionàries com ara, calefacció i aire condicionat residencial, producció d'electricitat en veïnats, i moltes aplicacions industrials que poden ocupar una gran àrea, emprar cicles de càrrega/descàrrega química que operen a alta temperatura i pressió, i compensar així la cinètica lenta amb capacitat extra. L'emmagatzematge d'hidrogen per al transport, per contra, ha d'operar dins les especificacions d'un volum i un pes mínim, subministrar hidrogen suficient per a proporcionar autonomia en els vehicles d'almenys 480 Km, càrrega/descàrrega a temperatura propera a l'ambient, i proporcionar hidrogen a un ritme prou ràpid per a les cel·les de combustible de cotxes, camions i autobusos. Els requeriments per a l'emmagatzematge d'hidrogen en aplicacions per al transport són més estrictes i difícils d'assolir que no pas el d'aplicacions estacionàries. Trobar solucions d'emmagatzematge a

bord per aplicacions del transport és un dels principals reptes per implantar l'economia de l'hidrogen.

A continuació es descriuen els mètodes actuals d'emmagatzematge d'hidrogen, juntament amb els de recerca fonamental que són necessaris per assolir els objectius requerits per fer viable la tecnologia.

L'*emmagatzematge d'hidrogen en forma de gas* al interior de tancs és la tecnologia més madura en l'actualitat. Tancs d'emmagatzematge de gas compost ja estan disponibles a una pressió de 5000 *psi*. Aquests tancs d'alta pressió utilitzen nous materials lleugers, tals com compostos de carboni reforçats amb fibra. El major inconvenient de l'emmagatzematge en forma de gas per aplicacions del transport és la petita quantitat d'hidrogen que pot ser emmagatzemat en un volum raonable. Fins i tot a pressions de 10000 *psi* el contingut d'energia és significativament menor que la energia continguda en el mateix volum de benzina (4.4 MJ/L a 10000 *psi* per l'hidrogen comparat amb 31.6 MJ/L per a la benzina). L'energia utilitzada en la compressió del gas, que depèn tant de la pressió inicial com de la final, és una altra consideració, com és la gran caiguda de pressió durant l'ús.

El desenvolupament de nous materials més forts, fiables i de baix cost per a millorar l'emmagatzematge de gas comprimit és una de les principals necessitats de recerca. Per exemple, compostos reforçats amb fibra per a contenidors requereixen noves tècniques de síntesi de fibres que produeixin de manera fiable fibres d'alta qualitat i nous fixadors més forts i impermeables a l'hidrogen. També és necessària una millor comprensió dels mecanismes responsables del fracàs dels materials per als contenidors. Degut a que moltes de les peces del sistema exposades a l'hidrogen seran metàl·liques, els investigadors necessiten una millor comprensió dels processos a nivell atòmic responsables de la fragilització del material candidat amb l'objectiu de desenvolupar estratègies per prevenir el fracàs resultant de la llarga exposició a l'hidrogen. A més a més, els sensors intel·ligents que poden detectar fugues d'hidrogen i els corresponents sistemes de seguretat han d'estar completament desenvolupats per garantir la implementació segura de l'emmagatzematge d'hidrogen en forma gasosa.

L'*emmagatzematge d'hidrogen líquid* en recipients criogènics ofereix una avantatge significativa: donat un volum, es possible emmagatzemar més hidrogen en forma

líquida que no pas en forma gasosa. Per a hidrogen líquid, els investigadors prediuen una densitat d'energia de 8.4 MJ/L comparada amb els 4.4 MJ/L per a gas comprimit (a 10000 psi). La densitat de l'hidrogen es de 70.8 Kg/m^3 a temperatura i pressions estàndard. El principal desavantatge de l'emmagatzematge líquid és la gran quantitat d'energia necessària per a la liqüefacció – en l'actualitat al voltant d'un terç de l'energia de l'hidrogen emmagatzemat. Un altre inconvenient és la pèrdua d'hidrogen per evaporació, sobretot en tancs petits.

La investigació bàsica relacionada amb les necessitats d'emmagatzematge d'hidrogen líquid inclou el descobriment de nous materials de poc volum i baix cost que tinguin una transferència de calor molt baixa. Aquests materials han de demostrar força, integritat (sense fuites), i durabilitat. Hi ha també la necessitat de nous materials resistent, desenvolupats a través d'experiments i simulacions per ordinador, que minimitzin la transferència de calor i que siguin susceptibles a la producció en massa. Els investigadors han d'identificar mètodes falsables per manipular amb seguretat l'hidrogen evaporat i abordar els problemes de seguretat associats amb l'hidrogen líquid. També són necessaris nous enfocaments que permetin reduir el cost de la liqüefacció i augmentar la seva eficiència energètica.

Per últim, *l'emmagatzematge d'estat sòlid* fa referència a l'emmagatzematge d'hidrogen en hidrurs metàl·lics, en materials d'emmagatzematge químic i en materials nanoestructurats. Aquest mètode d'emmagatzematge d'hidrogen ofereix, pot ser, la millor alternativa per a satisfer les necessitats d'emmagatzematge a bord. En aquest tipus de materials l'hidrogen pot ser emmagatzematge tant reversible com irreversiblement. Emmagatzematge reversible significa que l'hidrogen és alliberat pujant la temperatura de, per exemple, un hidrur metàl·lic a una pressió adequada; l'hidrogen es restaura (emmagatzema) contínuament mitjançant el control de la pressió i la temperatura. Encara que la temperatura i la pressió són els dos paràmetres termodinàmics controlats, altres tipus d'energia (per exemple, mecànica i acústica) poden ser emprades per controlar tant l'alliberament com l'absorció de l'hidrogen. Idealment, l'emmagatzematge i alliberament de l'hidrogen ha de tenir lloc a temperatures de entre 0° C i 100° C i pressions de 1-10 bar i en escales de temps adequades per a aplicacions del transport. Alguns materials contenen

hidrogen fortament lligat químicament que no és fàcilment recuperable. Només l'hidrogen que pot ser fàcilment accessible, compleix amb els requisits d'emmagatzematge per a aplicacions de transport.

1.2.3 Piles de combustible.

Les piles de combustible són l'última etapa en una economia basada en l'hidrogen, en la que l'energia química suportada pel combustible hidrogen es transformada en energia elèctrica. Les piles de combustible estan especialment ben situades per a fer aquesta tasca perquè treballen amb molt alta eficiència, no contaminen i l'energia elèctrica que proporcionen es fàcilment adaptable a una ampla varietat d'aplicacions, des de grans plantes d'energia estacionàries a vehicles de transport o dispositius de consum com telèfons mòbils o ordinadors personals. Les piles de combustible enllacen l'hidrogen i l'electricitat, dos portadors d'energia altament compatibles, que encarnen els ideals d'una economia energètica sostenible: són netes, abundants i s'adapten de manera flexible a moltes fonts de producció de combustible i per a molts usos. La mateixa electroquímica que fa possible la conversió d'hidrogen en electricitat en les piles de combustible també fa possible la producció d'hidrogen per electròlisi de l'aigua. Així doncs, els avenços en materials, electròlits, catalitzadors i el disseny en la nano escala que beneficiïn un d'aquests processos automàticament beneficia l'altre.

Les piles de combustible converteixen l'energia química emmagatzemada en l'hidrogen molecular en energia elèctrica. Com que aquesta conversió electroquímica no es basa en la calor de combustió, algunes piles de combustible poden tenir una major eficiència que la del cicle de Carnot, que regeix el límit dels motors de calor convencionals de les plantes d'energia. Tot i que les piles de combustible ofereixen molts avantatges per a diverses aplicacions, fins ara, només han estat introduïdes en una escala limitada i a un cost elevat. La promesa d'una alta eficiència i les baixes emissions de contaminants continua impulsant la seva investigació i desenvolupament. Mentre que diverses tecnologies de piles han estat desenvolupades i han demostrat la seva utilitat comercial i de consum, cal

superar reptes importants, alguns des de fa molt temps, si es vol assolir la implantació de les piles de combustible a gran escala.

Les piles de combustible actualment en desenvolupament consisteixen en una gran varietat de materials, dissenys i tecnologies que venen determinades principalment per la temperatura de funcionament, des de ambient fins un màxim de 1000°C. No obstant això, hi ha seriosos obstacles i dificultats per a l'aplicació generalitzada de la tecnologia de pila de combustible. La majoria de problemes sorgeixen de la necessitat d'ús de materials barats, més duradors que també tinguin millors característiques de funcionament, especialment en el cas d'electrocatalitzadors, membranes (conductors iònics) i catalitzadors per a "reforming". El sistema de "reforming" ofereixen la possibilitat d'operar les piles de combustible utilitzant una gamma de combustibles primaris. Aquest sistema capaç d'utilitzar combustibles diferents de l'hidrogen poden servir com a tecnologies de transició en el camí cap a l'economia de l'hidrogen. Aquestes piles de combustible basades en hidrocarburs poden ser importants en l'augment de l'eficiència de l'ús del combustible i la disminució de les emissions o del soroll. De fet, alguns dels problemes fonamentals en la tecnologia de les piles de combustible són independents de la font de combustible.

1.2.4 Conclusions

L'economia de l'hidrogen ofereix una gran visió per a la gestió de l'energia del futur. Els seus beneficis són innumbrables, incloent un subministrament ampli i sostenible, intercanvi flexible amb els medis d'energia existents, diversitat d'usos finals per produir electricitat mitjançant piles de combustible o la calor mitjançant la combustió controlada, lliure de contaminants ambientals nocius. Aquests beneficis serveixen de motivació de pes per a esmerçar grans esforços en investigació, desenvolupament, enginyeria i sectors industrials per a l'aplicació de l'hidrogen com a combustible del futur. Els reptes per assolir una economia de l'hidrogen, però, són enormes, tenint en compte l'estat actual de coneixements i capacitats tècniques. L'economia de l'hidrogen consta de molts processos físics i químics vinculats a una xarxa d'interdependència que uneix la producció, distribució, emmagatzematge i ús. Molts dels processos en la xarxa han estat demostrats en laboratori

o en test de prototips a cert nivell, però gairebé tots aquests processos encara no s'han provat en entorns competitiu enfront de la tecnologia existent pel seu cost, rendiment i fiabilitat.

1.3 Producció d'hidrogen solar mitjançant la fotocàlisi de l'aigua

Les plantes poden convertir i emmagatzemar energia solar en forma de molècules complexes, com ara els carbohidrats i altres biomasses. Però, la fotosíntesi no es gaire eficient i l'energia emmagatzemada en plantes i la gran quantitat de terres cultivables que es necessiten competeixen amb altres necessitats com ara la producció d'aliment.

L'emmagatzematge d'energia solar mitjançant el trencament de la molècula d'aigua en hidrogen i oxigen ha estat sempre considerada una idea prometedora. Tot i així, fins ara, no existeixen mètodes econòmics per a satisfer aquesta predicció, degut, en part, als problemes d'un emmagatzematge eficient i la manipulació del hidrogen.

El cost per watt de l'electricitat solar fotovoltaica ha anat disminuint de manera progressiva, i la tecnologia actual permet acoblar cel·les solars amb unitats convencionals d'electròlisi d'aigua per a produir hidrogen. Si el cost no fos un problema, es podria generar hidrogen amb llum solar i aigua amb eficiències molt altes, però, les cel·les solars tàndem d'alta eficiència i un electrolitzador operant a altes eficiències de corrents faràdiques seria extremadament costós. El que cal son materials semiconductors que

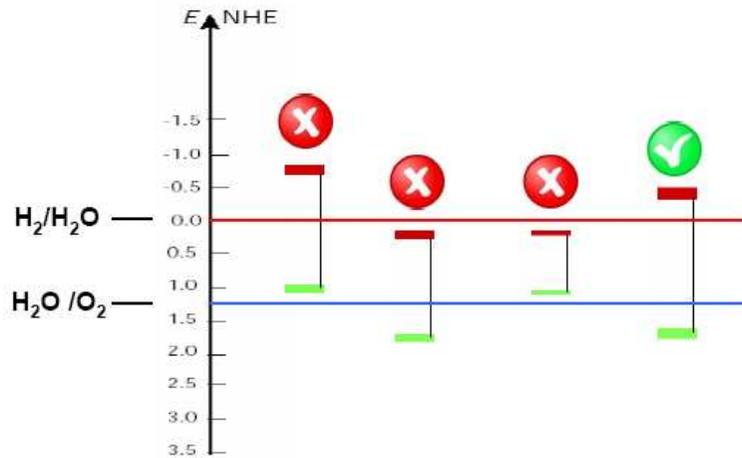


Figura 1.2 Esquema de la posició requerida de les bandes de conducció i de valència d'un semiconductor respecte el parell redox de l'aigua (pH = 7).

puguin complir alhora l'absorció de llum, la separació dels portadors de càrrega foto-generats i la transferència eficient dels portadors cap a l'electròlit per a produir hidrogen i oxigen directament de l'aigua en un únic dispositiu de baix cost. Aquests semiconductors han de ser molt estables, a fi de no degradar-se en 20 o més anys d'exposició a llum solar i a un electròlit; han de tenir les energies de la banda de conducció i de valència de tal manera que els electrons foto-generats siguin suficientment reductors per produir hidrogen, i els forats suficientment oxidants per a produir oxigen (figura 1.2). A més a més, i com no pot ser d'una altra manera, han de ser de baix cost. El problema és que no hi ha cap material, o combinació de materials, que compleixi tots aquests requeriments.

Un dels enfocaments més atractius per a la generació d'hidrogen és la divisió o trencament solar de la molècula d'aigua que utilitza llum solar com a font d'energia i aigua com a font d'hidrogen, via processos com la fotocatàlisi o la fotoelectroquímica.

Trencament fotoelectroquímic de l'aigua

Tot i que l'evolució d'oxigen vas ser observada ja en 1968 per il·luminació d'un elèctrode de TiO_2 en fase rútil [1], Fujishima i Honda varen ser els primers en senyalar l'aplicació d'aquest concepte a la fotoelectròlisi de l'aigua en una sèrie d'experiments on

utilitzaven un cristall de rútil tipus *n* [2-6] com a part d'una cel·la fotoelectroquímica (figura 1.3a). Aquí, la interacció de la llum amb el TiO₂ produeix parells electró-forat. Els forats oxiden l'aigua a la superfície del TiO₂ per formar oxigen, mentre que els electrons migren cap el contraelèctrode de Pt, reduint l'aigua per formar hidrogen. En treballs posteriors, utilitzant heterojuncions de materials III-V molt costosos i no gaire estables, tals com junctons de GaInP₂ i *n-p*-GaAs en sèrie i un contraelèctrode de Pt, van demostrar eficiències de fotoconversió de 12.4% [7]. El principal avantatge d'aquesta configuració tàndem (figura 1.3b) és que cada semiconductor només ha de proporcionar part del fotovoltatge requerit per a electrolitzar l'aigua. Per tant, materials amb energies de banda prohibida inferiors poden ser utilitzats per absorbir més llum a la regió del visible i infraroig proper de l'espectre solar. Un sistema de dos semiconductors es pot configurar de diverses maneres. O bé, els dos materials es situen un al costat de l'altre de manera que ambdós estan exposats a tot l'espectre de llum solar, o, alternativament, els semiconductors es col·loquen en sèrie, amb el semiconductor de banda prohibida més gran per davant del material amb una banda prohibida menor. En ambdós casos, els dos materials han d'absorbir gairebé el mateix nombre de fotons solars, ja que la corrent a través de cada semiconductor ha de coincidir a la recombinació en els contactes òhmics que proporcionen la suma dels dos

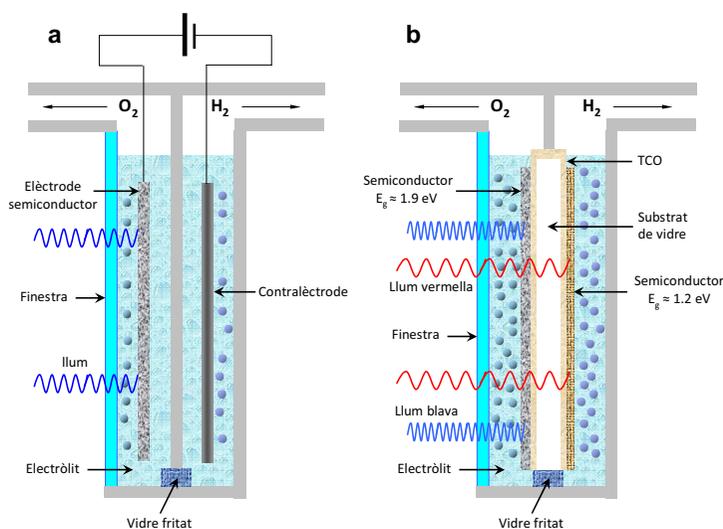


Figura 1.3 a) Cel·la fotoelectroquímica amb un únic material **b)** cel·la tàndem amb dos materials amb diferent banda prohibida. TCO, òxid transparent conductor.

fotovoltagés. Degut a que un sistema tàndem requereix el doble de fotons per dividir l'aigua, el rendiment quàntic és la meitat que en el cas d'un sistema amb un sol fotoelèctrode. L'avantatge de disposar els semiconductors en sèrie és que un sol substrat de vidre, amb una capa conductora transparent en ambdues cares, pot ser utilitzat per als dos materials, reduint el cost total del sistema (figura 1.3b). Per a la configuració en paral·lel, es requeririen dos substrats, però, aquests no cal que siguin transparents i per tant es poden utilitzar materials més econòmics i abundants.

Partícules i col·loides semiconductors

Poc després del descobriment de les cel·les fotoelectroquímiques, es va poder demostrar que també és possible trencar la molècula d'aigua en hidrogen i oxigen utilitzant fotocatalitzadors auto-suportats (figura 1.4). Aquestes cel·les fotoelectroquímiques en miniatura consisteixen en un semiconductor en forma de pols o col·loide al qual s'ha fusionat un metall noble (Pt, Au, Pd...). En aquesta configuració, el catalitzador absorbeix llum i separa la parell electró-forat a la interfície metall/semiconductor. Aleshores, l'electró redueix l'aigua en el metall noble, mentre el forat oxida l'aigua a la superfície del semiconductor.

Comparat amb les cel·les fotoelectroquímiques, els fotocatalitzadors col·loïdals

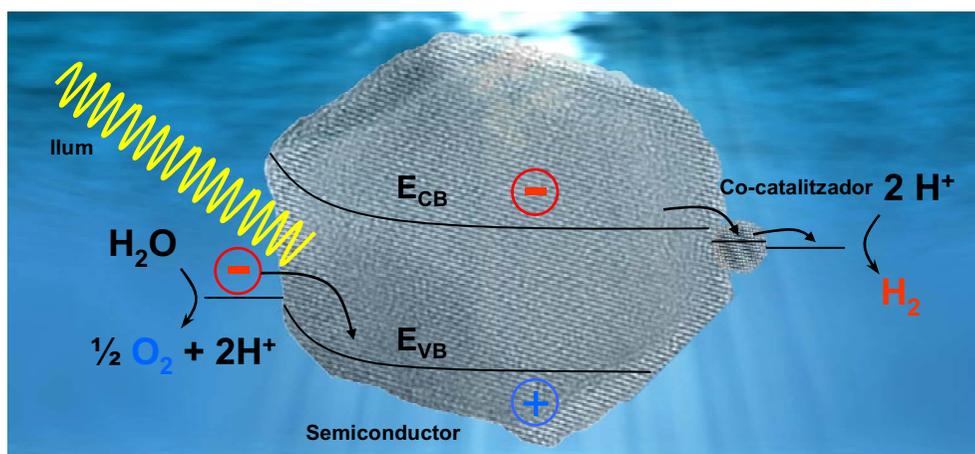


Figura 1.4 Fotocatalitzador heterogeni suspès en aigua. Cada partícula catalitzadora consisteix en un material semiconductor lligat a un co-catalitzador.

tenen l'avantatge que la fotòlisi pot tenir lloc en fase homogènia sense el requeriment d'elèctrodes transparents molt costosos i sense la necessitat d'una il·luminació direccional. Per altra banda, cal separar les barreges explosives de hidrogen i oxigen immediatament després de formar-se, i aquest procés de separació consumiria energia addicional, reduint l'eficiència total del sistema. També, com que els catalitzadors per a la producció d'hidrogen i oxigen són, sovint, també bons catalitzadors per a la seva recombinació. La il·luminació d'aquests tipus de sistemes sense una ràpida retirada dels productes donaria lloc a un estat fotoestacionari, on les ràtios de les reaccions en un sentit i l'altre esdevindrien iguals.

Actualment, existeix una necessitat premiant per nous materials catalitzadors que no utilitzin metalls preciosos. Una aproximació diferent implica la síntesi de catalitzadors moleculars [8-11] fets de metalls més abundants i menys costosos que també ofereixen la flexibilitat d'ajustar les seves propietats per un control racional de la síntesi de la seva estructura.

Eficiència màxima teòrica

L'eficiència màxima d'un dispositiu fotovoltaic està governada per la fracció de l'energia solar que es capaç d'absorbir i el fotovoltatge que pot generar, els quals estan directament relacionats amb la banda prohibida dels materials utilitzats. Tots els dispositius convencionals tenen pèrdues per termalització dels portadors creats a energies superiors a la de la banda prohibida. Aquestes pèrdues restringeixen l'eficiència de l'anomenada eficiència límit de Shockley Queisser per a cel·les fotovoltaïques [12], on la banda prohibida òptima per a un dispositiu fotovoltaic d'una sola junció està al voltant dels 1.4 eV, i la màxima eficiència entorn el 30% amb una il·luminació d'1 sol. La necessitat de generar un fotovoltatge superior als 1.23 V, el potencial termodinàmic necessari per electrolitzar aigua, afegeix consideracions addicionals en l'eficiència òptima per a dispositius de fotoelectròlisi. El voltatge addicional que es necessita generar per a mantenir l'oxidació i la reducció electroquímica de l'aigua a densitats de corrent que es generarien a una intensitat d'un sol ($15\text{-}25\text{ mA/cm}^2$) afegeix almenys 0.6 V al fotopotencial necessari. Per tant, si es fa servir un

únic absorbent semiconductor per el trencament de l'aigua i fent servir la regla d'or, que diu que un bon dispositiu fotovoltaic genera com a molt les dues terceres parts de la seva banda prohibida en fotovoltatge a un sol, redueix la màxima eficiència assolible de manera pràctica a menys del 10%.

Quan s'utilitza un sistema de fotoelectròlisi *p-n* o tàndem, els fotovoltatges en els dos semiconductors es poden sumar a expenses de la recombinació dels portadors majoritaris al contacte entre els dos materials. Això permet emprar materials de banda prohibida inferior que puguin absorbir fotons, fins hi tot estenen-ho fins a l'infraroig proper, on podem obtenir un flux considerable de fotons. La contrapartida és que degut a la recombinació, el rendiment quàntic es veu reduït per un factor dos, per ara es requereixen dos fotons per a generar un parell electró-forat de suficient energia per a dividir l'aigua. El resultat és que eficiències considerablement elevades poden ser assolides en aquests sistemes multijunció. Per a dispositiu tàndem amb dues bandes prohibides al voltant dels 1.9 i 1.2 eV, s'aconsegueix una eficiència pràctica d'un 15% [13-15].

Materials nanoestructurats

En els últims anys, els nanomaterials han aparegut també com a components eficients de cel·les fotoelectroquímiques i fotocatalitzadors. Degut a la seva mida, els portadors fotogenerats en nanocristalls es creen sempre a prop de la superfície, on les reaccions tenen lloc. Per exemple, un monocristall de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) té una activitat molt baixa com a fotocatalitzador degut a que el seu paramagnetisme redueix els temps de vida i la longitud de difusió (2-20nm) dels seus portadors fotogenerats [16], recombinant en el si del material abans no assoleixin la interfície de l'electròlit. En canvi, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocristal·lí pot fotocatalitzar l'oxidació de l'aigua amb més eficiència perquè les petites dimensions dels cristallets (10-20 nm) permeten els portadors fotogenerats difondre a la interfície de l'electròlit i reaccionar amb l'aigua. A més a més, optimitzar la nanoestructura de la capa pot resultar in l'absorció de tots els fotons amb energies superiors a la banda prohibida [17]. En cel·les fotoelectrolítiques, aquests efectes nanoscòpics han donat lloc a un guany en l'eficiència de entre el 50 i 90% [16, 18, 19].

Per a molts altres semiconductors, els efectes quàntics derivats de la mida de les partícules poden ser utilitzats per a incrementar el rendiment de la divisió de l'aigua amb llum solar. Modificant la mida i la forma dels nanocristalls semiconductors, les bandes d'energia poden ser modificades, així com els potencials redox dels electrons i els forats. Frame et al. varen demostrar, per primera vegada, que nano-CdSe ($E_g = 2.7$ eV) esdevé actiu per a la l'evolució fotocatalítica de H_2 en aigua amb sulfat/sulfit com a material de sacrifici donador d'electrons, mentre que CdSe màsic ($E_g = 1.7$ eV) no era actiu [20, 21]. L'activació es deguda a una elevació del nivell de la banda de conducció (-0.55 V, elèctrode normal d'hidrogen, NHE, pH = 7) causat per el confinament quàntic. Com a resultat d'això, els electrons són al voltant de 0.45 V mes reductors que no pas els del CdSe màssic (-0.10 V, NHE, pH =7).

1.4 Òxids metàl·lics per a la generació d'hidrogen solar mitjançant el trencament fotoelectroquímic de l'aigua

Es podria dir que, degut principalment a la seva estabilitat, els òxids metàl·lics semiconductors són els materials més prometedors per a la construcció de sistemes estables de fotoelectròlisi.

Els materials nanoestructurats ofereixen avantatges úniques per aplicacions potencials en PEC [22]. En primer lloc, les mides nanoscòpiques són comparables a les longituds de dispersió dels portadors, reduint significativament la ràtio de dispersió i incrementant l'eficiència de col·lecció dels portadors. En segon lloc, els nanomaterials tenen un coeficient d'absorció degut a increment de la força d'oscil·lador, de tal manera que permet grans eficiències de conversió. Tercer, la banda prohibida dels nanomaterials pot ser ajustada per absorbir en una longitud d'ona particular tot variant la mida de partícula i, en principi, cobrir l'espectre solar en la seva totalitat. Finalment, l'estructura de bandes electrònica pot ser controlada amb dopatge.

En aquesta secció ens centrarem en alguns dels progressos recents en l'estudi de nanomaterials d'òxid metàl·lics per a la generació PEC d'hidrogen.

Principis de la generació d'hidrogen fotoelectroquímic.

Tot i que el principi bàsic de la generació d'hidrogen PEC es relativament simple, els processos fonamentals subjacents són complexos i encara no són completament resolts sobretot a nivell molecular. Un dispositiu PEC consisteix d'un fotoànode i d'un càtode immers en aigua amb un electròlit suport per assegurar la conductivitat iònica. El fotoànode és típicament un semiconductor que absorbeix llum i genera excitons [23, 24] o un parell electró-forat [25]. Els electrons són transportats a un càtode metàl·lic (ex. Pt), sovint ajudat per un camp elèctric extern. La generació d'hidrogen ocorre al càtode a causa de la reducció de protons a ma dels electrons. Al fotocàtode, els forats oxiden molècules d'aigua format oxigen i protons. Aleshores, els protons generats al fotoànode migren cap el càtode, tancant el cycle. Existeixen moltes altres complicades variacions dels dispositius PEC [26], però els principis bàsics subjacents són molt similars.

Durant l'estat estacionari d'operació d'un dispositiu PEC, la corrent fotoinduida està directament relacionada al rendiment de generació d'hidrogen, l'eficiència de generació d'hidrogen-fotó (η) és la ràtio entre l'energia utilitzada per a la divisió de l'aigua i la potència de llum aplicada [26]. Assumint que tots els electrons-forats són consumits en la reacció redox de l'aigua, η es pot calcular amb l'equació,

$$\eta = I(1.23 - V_{app}) / (J_{lum} \times A), \quad (1)$$

on I és la fotocorrent (en ampers), 1.23 V es el potencial teòric requerit per a la divisió de l'aigua, V_{app} (en volts) és el potencial extern aplicat, J_{lum} (W/m^2) la irradiància de llum, i A l'àrea irradiada (m^2). L'eficiència d'un dispositiu PEC pot ser avaluada, també, per l'anomenada *eficiència de conversió de fotons incidents a corrent* (IPCE), que és la quantitat de electrons fotogenerats col·lectats al contacte per fotó irradiat a la superfície de la cel·la PEC:

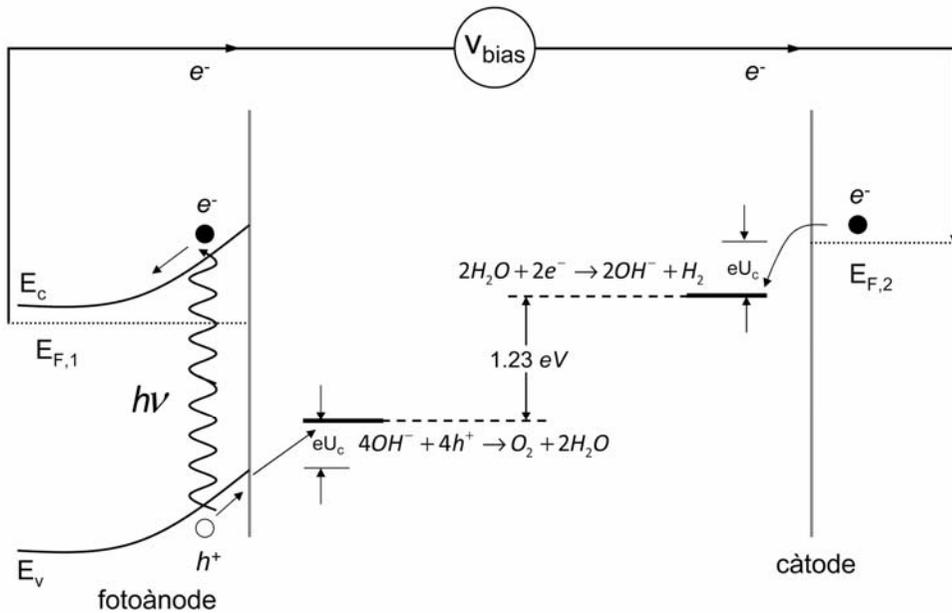


Figura 1.5 Diagrama d'energies dels components fotoelectroquímics; fotoànode (semiconductor tipus *n*), càtode (metall), E_f (nivell de fermi), U_c (sobrepotencial) i les reaccions redox que tenen lloc.

$$IPCE = (1240 \times I_{ph}) / (\lambda \times P_{lum}) \quad (2)$$

I_{ph} és la densitat de fotocorrent generada (A/m^2), λ és la longitud d'ona incident (nm), P_{lum} es el flux de fotons (W/m^2), i 1240 és el factor de correcció d'unitats. L'IPCE mostra la fotoresposta del fotoànode semiconductor en funció de la longitud d'ona incident.

La figura 1.5 il·lustra els nivells energètics implicats en un fotoànode semiconductor tipus *n*. La flexió de les bandes a l'interfície sòlid líquid és crítica per a l'inici de la separació de càrrega foto induïda. La subseqüent transport de càrrega depèn en gran mesura en els detalls en la morfologia i l'estructura del fotoànode [27, 26]. Associat a cada etapa, existeixen mecanismes indesitjables on es produeixen pèrdues com ara recombinació, captura, reacció lenta a causa del sobrepotencial i afectacions al transport de massa [26]. Així doncs, l'objectiu principal en la recerca de cel·les PEC està en la millora de les propietats dels materials del fotoànode i minimitzar els processos no desitjats.

Sistemes per a la generació fotoelectroquímica d'H₂ amb un únic component.

Com que la majoria dels òxids metàl·lics no tenen absorció en el visible, el seu ús per a generació d'hidrogen solar és limitat. Tot i així, s'han realitzat nombrosos estudis fonamentals basats en cel·les PEC d'un sol component. Per exemple, materials semiconductors d'òxids metàl·lics nanoestructurats que han estat estudiats per a cel·les PEC inclouen WO₃ [28-31], ZnO [32-34], Fe₂O₃ [35-37], i més habitualment, TiO₂ [38-50].

L'òxid metàl·lic més àmpliament estudiat és l'òxid de titani (TiO₂), que habitualment es troba en les fases anatasa (3.2 eV de banda prohibida) i rútil (3 eV). Com la majoria dels òxids metàl·lics, el TiO₂ és abundant i estable i les seves bandes de conducció i de valència són les apropiades per a aplicacions fotovoltaïques (PV) i PEC. La major limitació és la seva baixa absorció a l'espectre visible. En general, es requereix d'il·luminació UV, i per tant, l'eficiència PEC és molt baixa, menor a l'1%.

D'igual manera que el TiO₂, el ZnO és un altre òxid metàl·lic que ha rebut una atenció considerable per a diverses finalitats, incloent-hi cel·les PEC. L'estructura cristal·logràfica més comuna i estable és la wurtzita hexagonal amb una banda prohibida de 3.2 eV, similar a la del TiO₂. Com a inconvenient, el ZnO té algunes diferències subtils respecte a les propietats fotoelectroquímiques del TiO₂, que donen lloc a una menor eficiència. Aquesta diferència sembla ser que rau en l'ocupació dels orbitals *d* respecte del TiO₂ [51].

L'òxid de ferro, en la seva fase α (α -Fe₂O₃ o hematita), és representatiu dels pocs sistemes d'òxids metàl·lics que tenen una gran absorció en l'espectre visible. L'absorció visible fa del Fe₂O₃ un material molt atractiu per a PEC i altres aplicacions. Desafortunadament, Fe₂O₃ sovint mostra rendiments PEC molt baixos [52, 53], principalment degut als temps de vida tant curts dels portadors de càrrega causats per l'alta densitat de defectes i trampes [54, 26].

L'òxid de titani com a material de referència.

L'òxid de titani és el material per excel·lència en fotocatàlisi. Això és degut principalment a la seva gran estabilitat en tot tipus de medis i a la gran varietat de rutes de síntesi que es poden utilitzar per a la seva obtenció (sol-gel [55-81], hidrotermal [82-90], solvotermal [91-95], oxidació directa [96-100], deposició química en fase vapor [101-105], deposició física en fase vapor [106-108], electrodeposició [109, 110], mètode sonoquímimic [111-122], anodització [123-151], etc).

A la naturalesa el podem trobar en diverses formes: rútil (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) i brookita (estructura ortoròmbica). La més comú i estable de les estructures és la rútil, i l'anatasa i la brookita es converteixen en rútil mitjançant temperatura. Totes tres fases contenen sis titanis coordinats (figura 1.6).

De les tres formes en què es pot trobar l'òxid de titani, només dos, l'anatasa i el rútil, tenen aplicacions en fotocatàlisi. En general, l'anatasa és considerada molt més fotoactiva que no pas el rútil [152-154], mentre que una barreja d'ambdues fases, com en el cas del Degussa P25, sembla repercutir en una major activitat [155-161]. Tot i així, no és gens senzill correlacionar de manera fiable la estructura i la fotoactivitat del TiO_2 , ja que les propietats físiques sòlides sovint afecten unes a les altres. Per exemple, i com veurem en capítols posteriors, la mida del domini cristal·logràfic en el cas de l'anatasa és sempre

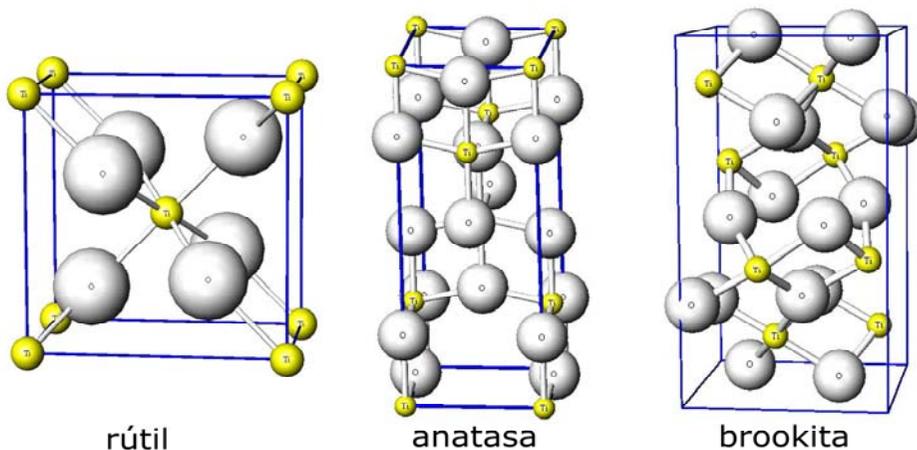


Figura 1.6 Les tres fases en las que es pot trobar a la naturalesa l'òxid de titani: rútil, anatasa i brookita.

inferior que el rútil. A més a més, recentment hi hagut certa controvèrsia entre diferents grups d'investigació sobre el substrat utilitzat per a l'avaluació de l'activitat del fotocatalitzador [162-164].

L'any 1942, Earle, va publicar un article on demostrava que el TiO_2 , tant anatasa com rútil, són semiconductors de tipus n quan estan en forma de pols i que la conductivitat disminueix en augmentar la pressió parcial d'oxigen a temperatures per sobre de 600°C [165]. Aquest efecte de O_2 es va explicar en base a un equilibri que involucra l'alliberació d' O_2 de la xarxa.

Pel que fa a les propietats òptiques, les fases anatasa i rútil també presenten certes diferències. La principal és l'energia de banda prohibida, 3.2 eV per a l'anatasa i 3.0 eV per el rútil. El principal mecanisme d'absorció de llum en semiconductors purs són les transicions directes d'electrons entre les bandes de valència i de conducció. Aquesta absorció és especialment baixa en semiconductors indirectes, com ara el TiO_2 , on la transmissió directa d'electrons entre el centre de les bandes estan prohibides per la simetria de la xarxa cristal·lina. Braginsky and Shlover van mostra la millora en l'absorció de llum en petits cristallets de TiO_2 degut a transicions d'electrons directes sense conservació del moment a la interfície [166]. Aquest efecte es veu incrementat en interfícies rugoses on la participació dels àtoms superficials es major. Aquestes transicions a la interfície son permeses degut a la gran densitat d'estats d'electrons a la banda de valència. Per tant, es d'esperar una millora considerable en l'absorció en nanopartícules de TiO_2 , així com en semiconductros porosos i nanocristal·lins.

Totes aquestes propietats fan de l'òxid de titani el material de referència per aplicacions en fotocatalisi i en particular com a fotoànode per a la producció d'hidrogen solar.

Referències

- [1] Boddy P J 1968 *J. Electrochem. Soc.* **115** 199-203
- [2] Fujishima A and Honda K 1972 *Nature* **238** 37-8
- [3] Fujishima A, Honda K and Kikuchi S 1969 *J. Chem. Soc. Japan* **72** 108-
- [4] Fujishima A and Honda K 1971 *J. Chem. Soc. Japan* **74** 355-
- [5] Fujishima A and Honda K 1970 *J. Institute of Industrial Science, University of Tokyo (Seisan Kenkyu)* **22** 478-
- [6] Fujishima A, Sugiyama E and Honda K 1971 *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 304-
- [7] Khaselev O and Turner J A 1998 *Science* **280** 425-7
- [8] Frey M 2002 *ChemBioChem* **3** 153-60
- [9] Peters J W, Lanzilotta W N, Lemon B J and Seefeldt L C 1998 *Science* **282** 1853-8
- [10] Nicolet Y, de Lacey A L, Vern   de X, Fernandez V M, Hatchikian E C and Fontecilla-Camps J C 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 1596-601
- [11] Fontecilla-Camps J C, Volbeda A, Cavazza C and Nicolet Y 2007 *Chem. Rev.* **107** 4273-303
- [12] William S and Hans J Q 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510-9
- [13] Bolton J R, Strickler S J and Connolly J S 1985 *Nature* **316** 495-500
- [14] Varghese O K and Grimes C A 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 374-84
- [15] Weber M F and Dignam M J 1986 *Int. J. Hydrogen Energy* **11** 225-32
- [16] Kay A, Cesar I and Graetzel M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 15714-21
- [17] Cesar I, Sivula K, Kay A, Zboril R and Graetzel M 2008 *The Journal of Physical Chemistry C* **113** 772-82
- [18] Duret A and Gr  tzel M 2005 *The Journal of Physical Chemistry B* **109** 17184-91
- [19] Zhong D K, Sun J, Inumaru H and Gamelin D R 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6086-7
- [20] Andrew Frame F, Carroll E C, Larsen D S, Sarahan M, Browning N D and Osterloh F E 2008 *Chem. Commun.* 2206-8
- [21] Frame F A and Osterloh F E *The Journal of Physical Chemistry C* **114** 10628-33
- [22] Li Y and Zhang J Z *Laser & Photonics Reviews* **4** 517-28
- [23] Frenkel J 1931 *Physical Review* **37** 17
- [24] Wannier G H 1937 *Physical Review* **52** 191
- [25] Zhang Z and Yates J T *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1** 2185-8
- [26] Miller E L 2009 *On the solar hydrogen and nanotechnology* (Singapore: Willey)
- [27] Bak T, Nowotny J, Rekas M and Sorrell C C 2002 Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. In: *Int. J. Hydrogen Energy*, pp 991-1022
- [28] Bedja I, Hotchandani S, Carpentier R, Vinodgopal K and Kamat P V 1994 *Thin Solid Films* **247** 195-200
- [29] Wang H, Lindgren T r, He J, Hagfeldt A and Lindquist S-E 2000 *The Journal of Physical Chemistry B* **104** 5686-96
- [30] Krašovec U, Topi   M, Georg A, Georg A and Drazi   G 2005 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **36** 45-52
- [31] Ramana C V, Utsunomiya S, Ewing R C, Julien C M and Becker U 2006 *The Journal of Physical Chemistry B* **110** 10430-5
- [32] Ahn K S, Shet S, Deutsch T, Jiang C S, Yan Y, Al-Jassim M and Turner J 2008 *J. Power Sources* **176** 392
- [33] Ahn K S, Yan Y, Lee S H, Deutsch T, Turner J, Tracy C E, Perkins C L and Al-Jassim M 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154**
- [34] Yan Y, Ahn K S, Shet S, Deutsch T, Huda M, Wei S H, Turner J and Al-Jassim M M 2007 *Solar Hydrogen and Nanotechnology II Proc. SPIE* **6650**
- [35] Lindgren T, Wang H L, Beermann N, Vayssieres L, Hagfeldt A and Lindquist S E 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71**
- [36] Satsangi V R, Kumari S, Singh A P, Shrivastav R and Dass S 2008 *Int. J. Hydrogen Energy* **6650** 312
- [37] Saremi-Yarahmadi S, Wijayantha K G U, Tahir A A and Vaidhyanathan B 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 4778
- [38] Mishra P R, Shukla P K and Srivastava O N 2007 *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 1685
- [39] Zhao H, Jiang D, Zhang S and Wen W 2007 *J. Catal.* **250** 109
- [40] Chen D, Gao Y, Wang G, Zhang H, Lu W and Li J 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13169
- [41] Lin C J, Lu Y T, Hsieh C H and Chien S H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 113102
- [42] Hwang Y J, Boukai A and Yang P D 2009 *Nano Lett.* **9** 410-5
- [43] Eder D, Motta M and Windle A H 2009 *Nanotechnol.* **20**
- [44] Wolcott A, Smith W A, Kuykendall T R, Zhao Y P and Zhang J Z 2009 *Small* **5** 104-11
- [45] Mor G K, Varghese O K, Wilke R H T, Sharma S, Shankar K, Latempa T J, Choi K S and Grimes C A 2008 *Small* **8** 1911
- [46] Cui X, Ma M, Zhang W, Yang Y and Zhang Z 2008 *Electrochem. Commun.* **10** 371

- [47] Ni M, Leung M K H, Leung D Y C and Sumathy K 2007 *Renewable sustainable energy review* **11** 425
- [48] Park J H, Kim S and Bard A J 2006 *Nano Lett.* **6** 24-8
- [49] Takabayashi S, Nakamura R and Nakato Y 2004 *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **166** 113
- [50] Khan S U M and Sultana T 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **76** 211
- [51] Anderson N A and Lian T 2005 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **56** 491-519
- [52] Tahir A A, Wijayantha K G U, Saremi-Yarahmadi S, Mazhar M and McKee V 2009 *Chem. Mater.* **21** 3763-72
- [53] Boumaza S, Boudjemaa A, Omeiri S, Bouarab R, Bouguelia A and Trari M *Solar Energy* **84** 715-21
- [54] Cherepy N J, Liston D B, Lovejoy J A, Deng H and Zhang J Z 1998 *The Journal of Physical Chemistry B* **102** 770-6
- [55] Bessekhouad Y, Robert D and Weber J V 2003 *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **157** 47-53
- [56] Chemseddine A and Moritz T 1999 *Eur. J. Inorg. Chem.* 235-45
- [57] Kim K D and Kim H T 2001 *Powder Technol.* **119** 164-72
- [58] Kim K D and Kim H T 2002 *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **207** 263-9
- [59] Kuznetsova I N, Blaskov V, Stambolova I, Znaidi L and Kanaev A 2005 *Mater. Lett.* **59** 3820-3
- [60] Lee J H and Yang Y S 2005 *Mater. Chem. Phys.* **93** 237-42
- [61] Lee J H and Yang Y S 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 3573-8
- [62] Li Y, White T J and Lim S H 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 1372-81
- [63] Liu P, Bandara J, Lin Y, Elgin D, Allard L F and Sun Y P 2002 *Langmuir* **18** 10398-401
- [64] Madhusudan Reddy K, Gopal Reddy C V and Manorama S V 2001 *J. Solid State Chem.* **158** 180-6
- [65] Manorama S V, Madhusudan Reddy K, Gopal Reddy C V, Narayanan S, Rajesh Raja P and Chatterji P R 2002 *J. Phys. Chem. Solids* **63** 135-43
- [66] Moritz T, Reiss J, Diesner K, Su D and Chemseddine A 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 8052-3
- [67] Oskam G, Nellore A, Penn R L and Seanson P C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 1734-8
- [68] Chen X and Mao S S 2007 *Chem. Rev.* **107** 2891-959
- [69] Pottier A, Cassaignon S, Chanac C, Villain F, Tronc E and Jolivet J P 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 877-82
- [70] Sugimoto T 1987 *Adv. Colloid Interface Sci.* **28** 65-108
- [71] Sugimoto T, Okada K and Itoh H 1997 *J. Colloid Interface Sci.* **193** 140-3
- [72] Sugimoto T and Zhou X 2002 *J. Colloid Interface Sci.* **252** 347-53
- [73] Sugimoto T, Zhou X and Muramatsu A 2002 *J. Colloid Interface Sci.* **252** 339-46
- [74] Sugimoto T, Zhou X and Muramatsu A 2003 *J. Colloid Interface Sci.* **259** 53-61
- [75] Sugimoto T, Zhou X and Muramatsu A 2003 *J. Colloid Interface Sci.* **259** 43-52
- [76] Uekawa N, Kajiwara J, Kakegawa K and Sasaki Y 2002 *J. Colloid Interface Sci.* **250** 285-90
- [77] Zhang H and Banfield J F 1998 *J. Mater. Chem.* **8** 2073-6
- [78] Zhang H and Banfield J F 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 3481-7
- [79] Zhang H, Finnegan M and Banfield J F 2001 *Nano Lett.* **1** 81-5
- [80] Zhang H and Banfield J F 2002 *Chem. Mater.* **14** 4145-54
- [81] Zhang H and Banfield J F 2005 *Chem. Mater.* **17** 3421-5
- [82] Chae S Y, Park M K, Lee S K, Kim T Y, Kim S K and Lee W I 2003 *Chem. Mater.* **15** 3326-31
- [83] Cot F, Larbot A, Nabias G and Cot L 1998 *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** 2175-81
- [84] Yang J, Mei S and Ferreira J M F 2001 *Materials Science and Engineering C* **15** 183-5
- [85] Yang J, Mei S and Ferreira J M F 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 1361-8
- [86] Yang J, Mei S and Ferreira J M F 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 1696-702
- [87] Yang J, Mei S and Ferreira J M F 2002 *J. Mater. Res.* **17** 2197-200
- [88] Yang J, Mei S and Ferreira J M F 2003 *J. Colloid Interface Sci.* **260** 82-8
- [89] Yang J, Mei S and Ferreira J M F 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 335-9
- [90] Yang J, Mei S and Ferreira J M F 2004 *Mater. Sci. Forum* **455-456** 556-9
- [91] Wen B, Liu C and Liu Y 2005 *Inorg. Chem.* **44** 6503-5
- [92] Wen B M, Liu C Y and Liu Y 2005 *New J. Chem.* **29** 969-71
- [93] Wen B, Liu C and Liu Y 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 12372-5
- [94] Kim C S, Moon B K, Park J H, Chung S T and Son S M 2003 *J. Cryst. Growth* **254** 405-10
- [95] Kim D H, Woo S I, Moon S H, Kim H D, Kim B Y, Cho J H, Joh Y G and Kim E C 2005 *Solid State Commun.* **136** 554-8
- [96] Wu J M 2004 *J. Cryst. Growth* **269** 347-55
- [97] Wu J M, Hayakawa S, Tsuru K and Osaka A 2002 *Crystal Growth and Design* **2** 147-9
- [98] Wu J M, Hayakawa S, Tsuru K and Osaka A 2002 *Scr. Mater.* **46** 101-6

- [99] Wu J M, Hayakawa S, Tsuru K and Osaka A 2002 *Scr. Mater.* **46** 705-9
- [100] Wu J M and Zhang T W 2004 *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **162** 171-7
- [101] Seifried S, Winterer M and Hahn H 2000 *Chem. Vap. Deposition* **6** 239-44
- [102] Ayllón J A, Figueras A, Garelik S, Spirkova L, Durand J and Cot L 1999 *J. Mater. Sci. Lett.* **18** 1319-21
- [103] Pradhan S K, Reucroft P J, Yang F and Dozier A 2003 *J. Cryst. Growth* **256** 83-8
- [104] Wu J J and Yu C C 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 3377-9
- [105] Park D G and Burlitch J M 1992 *Chem. Mater.* **4** 500-2
- [106] Wu J M, Shih H C and Wu W T 2005 *Chem. Phys. Lett.* **413** 490-4
- [107] Wu J M, Shih H C, Wu W T, Tseng Y K and Chen I C 2005 *J. Cryst. Growth* **281** 384-90
- [108] Xiang B, Zhang Y, Wang Z, Luo X H, Zhu Y W, Zhang H Z and Yu D P 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1152-5
- [109] Lei Y, Zhang L D and Fan J C 2001 *Chem. Phys. Lett.* **338** 231-6
- [110] Liu S and Huang K 2005 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **85** 125-31
- [111] Huang W, Tang X, Wang Y, Koltypin Y and Gedanken A 2000 *Chem. Commun.* 1415-6
- [112] Li J, Tang Z and Zhang Z 2005 *Key Eng. Mater.* **280-283** 651-4
- [113] Meskin P E, Ivanov V K, Barantchikov A E, Churagulov B R and Tretyakov Y D 2006 *Ultrason. Sonochem.* **13** 47-53
- [114] Xia H and Wang Q 2002 *Chem. Mater.* **14** 2158-65
- [115] Yu J C, Yu J, Ho W and Zhang L 2001 *Chem. Commun.* 1942-3
- [116] Yu J C, Zhang L and Yu J 2002 *Chem. Mater.* **14** 4647-53
- [117] Yu J C, Zhang L and Yu J 2002 *New J. Chem.* **26** 416-20
- [118] Yu J C, Yu J, Zhang L and Ho W 2002 *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **148** 263-71
- [119] Yu J C, Zhang L, Li Q, Kwong K W, Xu A W and Lin J 2003 *Langmuir* **19** 7673-5
- [120] Yu J C, Wang X, Wu L, Ho W, Zhang L and Zhou G 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 1178-83
- [121] Yun C Y, Chah S, Kang S K and Yi J 2004 *Korean J. Chem. Eng.* **21** 1062-5
- [122] Zhu Y, Li H, Koltypin Y, Hacoheh Y R and Gedanken A 2001 *Chem. Commun.* 2616-7
- [123] Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, David D, Perrin M Y and Aucouturier M 1999 *Surf. Interface Anal.* **27** 629-37
- [124] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, Hu W C, Singh R S, Chen Z and Dickey E C 2001 *J. Mater. Res.* **16** 3331-4
- [125] Macák J M, Tsuchiya H and Schmuki P 2005 *Angewandte Chemie - International Edition* **44** 2100-2
- [126] Macák J M, Tsuchiya H and Schmuki P 2005 *Angewandte Chemie-International Edition* **44** 2100-2
- [127] Mor G K, Shankar K, Paulose M, Varghese O K and Grimes C A 2005 *Nano Lett.* **5** 191-5
- [128] Mor G K, Varghese O K, Paulose M and Grimes C A 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1291-6
- [129] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, Shankar K and Grimes C A 2005 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **836** 29-34
- [130] Ruan C, Paulose M, Varghese O K, Mor G K and Grimes C A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 15754-9
- [131] Taveira L V, Macak J M, Tsuchiya H, Dick L F P and Schmuki P 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** B405-B10
- [132] Tsuchiya H, Macak J M, Taveira L, Balaur E, Ghicov A, Sirotna K and Schmuki P 2005 *Electrochem. Commun.* **7** 576-80
- [133] Macak J, Taveira L, Tsuchiya H, Sirotna K, Macak J and Schmuki P 2006 *Journal of Electroceramics* **16** 29-34
- [134] Macak J M, Tsuchiya H, Berger S, Bauer S, Fujimoto S and Schmuki P 2006 *Chem. Phys. Lett.* **428** 421-5
- [135] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, Shankar K and Grimes C A 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 2011-75
- [136] Paulose M, Mor G K, Varghese O K, Shankar K and Grimes C A 2006 *J. Photochem. Photobiol., A* **178** 8-15
- [137] Paulose M, Shankar K, Yoriya S, Prakasam H E, Varghese O K, Mor G K, Latempa T A, Fitzgerald A and Grimes C A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16179-84
- [138] Ruan C, Paulose M, Varghese O K and Grimes C A 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 1283-95
- [139] Paulose M, Prakasam H E, Varghese O K, Peng L, Popat K C, Mor G K, Desai T A and Grimes C A 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 14992-7
- [140] Shankar K, Mor G K, Prakasam H E, Yoriya S, Paulose M, Varghese O K and Grimes C A 2007 *Nanotechnol.* **18**
- [141] Yoriya S, Paulose M, Varghese O K, Mor G K and Grimes C A 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13770-6
- [142] Zhang G, Huang H, Zhang Y, Chan H L W and Zhou L 2007 *Electrochem. Commun.* **9** 2854-8
- [143] Das P P, Mohapatra S K and Misra M 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**
- [144] Fang D, Huang K L, Liu S Q and Huang J H 2008 *J. Braz. Chem. Soc.* **19** 1059-64
- [145] Shin Y and Lee S 2008 *Nano Lett.* **8** 3171-3
- [146] Chen Q and Xu D 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 6310-4
- [147] Kontos A G, Kontos A I, Tsoukleris D S, Likodimos V, Kunze J, Schmuki P and Falaras P 2009 *Nanotechnol.* **20**
- [148] Rangaraju R R, Panday A, Raja K S and Misra M 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**

- [149] Sharma R, Das P P, Misra M, Mahajan V, Bock J P, Trigwell S, Biris A S and Mazumder M K 2009 *Nanotechnol.* **20**
- [150] Shin Y and Lee S 2009 *Nanotechnol.* **20**
- [151] Tang X and Li D 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 7107-13
- [152] Tanaka K, Capule M F V and Hisanaga T 1991 *Chem. Phys. Lett.* **187** 73-6
- [153] Ohno T, Sarukawa K and Matsumura M 2002 *New J. Chem.* **26** 1167-70
- [154] Prieto-Mahaney O-O, Murakami N, Abe R and Ohtani B 2009 *Chem. Lett.* **38** 238-9
- [155] Kawahara T, Konishi Y, Tada H, Tohge N, Nishii J and Ito S 2002 *Angewandte Chemie International Edition* **41** 2811-3
- [156] Hurum D C, Agrios A G, Gray K A, Rajh T and Thurnauer M C 2003 *The Journal of Physical Chemistry B* **107** 4545-9
- [157] Hurum D C, Gray K A, Rajh T and Thurnauer M C 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 977-80
- [158] Li G and Gray K A 2007 *Chem. Phys.* **339** 173-87
- [159] Zhang J, Xu Q, Feng Z, Li M and Li C 2008 *Angewandte Chemie International Edition* **47** 1766-9
- [160] Zachariah A, Baiju K V, Shukla S, Deepa K S, James J and Warriier K G K 2008 *The Journal of Physical Chemistry C* **112** 11345-56
- [161] Baiju K, Zachariah A, Shukla S, Biju S, Reddy M and Warriier K 2009 *Catal. Lett.* **130** 130-6
- [162] Agrios A G and Pichat P 2006 *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **180** 130-5
- [163] Hathway T and Jenks W S 2008 *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **200** 216-24
- [164] Ryu J and Choi W 2007 *Environ. Sci. Technol.* **42** 294-300
- [165] Earle M D 1942 *Physical Review* **61** 56
- [166] Braginsky L and Shklover V 1999 *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* **9** 627-30

Capítol 2

Òxid de titani nanoestructurat

En aquest capítol es presenta les diferents rutes de síntesi que es varen emprar en l'obtenció d'òxid de titani nanoestructurat. En la primera part del capítol ens centrarem en la síntesi d'òxid de titani per la via sol-gel. A la segona part, en l'anodització de titani en dos medis ben diferenciats i, finalment, a la tercera part en la síntesi de nanorods d'òxid de titani per un procés hidrotèrmic. Es discutiran les propietats i les característiques dels materials obtinguts i s'avaluaran els avantatges i inconvenients de cadascun d'ells. També s'avaluarà el rendiment fotoelectroquímic dels materials i finalment es discutirà sobre les limitacions d'aquests i les millores que es poden implementar mitjançant l'enginyeria de materials.

2.1 Síntesi Sol-gel

El procés sol-gel és un mètode molt versàtil per a la fabricació de materials avançats, com les ceràmiques i els híbrids orgànics-inorgànics [1]. En aquest procés químic, el “sol” evoluciona cap la formació d’un sistema difàsic gelatinós que conté una fase sòlida i una de líquida. Utilitzant el procés sol-gel, és possible fabricar materials avançats en una àmplia varietat de formes: pols ultrafins o esfèrics, recobriments de capa fina, fibres, materials porosos o densos, i materials de aerogel molt porós. Una visió general dels diversos processos sol-gel s’ il·lustra a la figura 2.1.

Els alcòxids són precursors químics adients per a la síntesi sol-gel, ja que reaccionen fàcilment amb l’aigua. Els alcòxids metàl·lics són cadenes orgàniques (típicament alcohols, R-OH), on un metall, M, substitueix l’hidrogen H del grup hidroxil (R-O-M).

En un procés típic sol-gel, el precursor se sotmet a una sèrie de reaccions d’hidròlisi i polimerització per formar una suspensió col·loïdal. El tractament posterior de la fase “sol” fa possible la creació de materials en diferents formes.

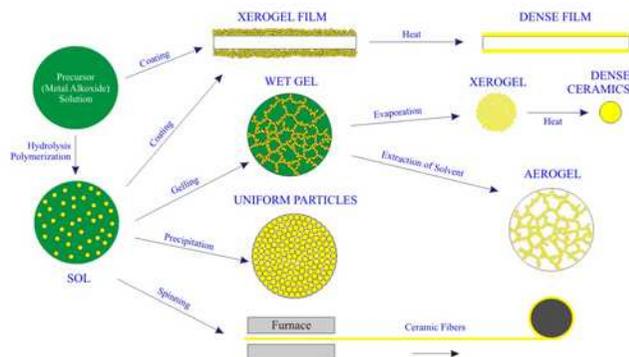
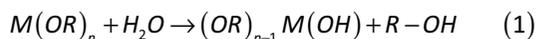
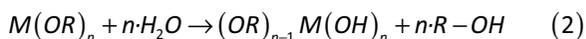


Figura 2.1 Esquema dels diferents processos del sol-gel.

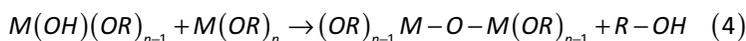
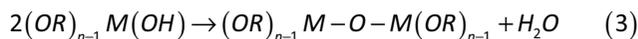
La reacció d'hidròlisi consisteix en l'atac nucleofílic de l'aigua sobre els àtoms metàl·lics que resulta en la substitució d'uns dels radicals orgànics per un ió hidroxil (eq. 1),



Depenen de la quantitat d'aigua i catalitzador presents, la hidròlisi pot esdevenir completa, de manera que tots els radicals orgànics queden reemplaçats per grups OH, de la següent manera:



Qualsevol espècie intermèdia seria considerada el resultat d'un hidròlisi parcial. Dues molècules parcialment hidrolitzades poden enllaçar-se per la via de l'olificació (eliminació preferencial de l'aigua, eq. 3) o oxalació (eliminació preferencial de l'alcohol, eq. 4),



Aquest procés de condensació en forma de xarxes 1,2 o 3-dimensionals acompanyat de la producció d'espècies H-O-H i R-O-H s'anomena polimerització.

Un cop finalitzat el procés de polimerització, el tractament posterior serà el que determinarà les característiques finals del material. La gelificació del "sol" donarà lloc a

xarxes tridimensionals altament poroses, la precipitació permetrà obtenir partícules uniformes, etc.

Síntesis TiO₂ sol-gel.

En el cas particular que ens ocupa, s'ha escollit l'isopropòxid de titani (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) com a precursor metàl·lic. Típicament, a una solució 0.5M d'isopropòxid de titani en isopropanol s'afegeix aigua, prèviament acidificada amb HNO₃ i fixada a un PH 3, mentre es manté l'agitació. La composició final dels constituents es va fixar per a satisfer la relació molar [Ti]:[HNO₃]:[H₂O] = 1:1:100. Nagpal et al. [2] mostrà que el principal factor en la influència sobre la mida de partícula en la síntesi sol-gel és l'efecte de la concentració d'aigua. Un augment en la concentració inicial d'aigua te com a resultat una major velocitat de nucleació, i per tant, una reducció en la mida de partícula promig. En base a aquest treball, vàrem optar per una relació [H₂O]/[Ti] de 100. El resultat final és un "sol" blanquinós, el qual es deixa agitar durant 24 hores per assolir una hidròlisis completa. Posteriorment, es filtra i neteja diverses vegades amb aigua doblement desionitzada amb l'objectiu d'eliminar el màxim d'orgànic possible. La pasta humida resultant es deixa assecar durant 24h a uns 50 ó 60 °C i es procedeix a realitzar el tractament tèrmic per a la cristal·lització final del nostre material.

Caracterització estructural.

Amb l'objectiu de determinar la temperatura adequada per a obtenir la fase anatasa en el nostre material, vàrem sotmetre a la pols de TiO₂ a un tractament tèrmic a diferents temperatures (400, 500, 600, 700°C) durant 5 hores sota una atmosfera d'oxigen pur. A la figura 2.2 es mostra l'evolució en temperatura dels espectres de difracció de raigs X (XRD) i els patrons de difracció de les diferents fases en que podem trobar el TiO₂. A 400°C ja es pot apreciar un cert grau de cristal·lització, tot i que consisteix en una barreja de la fase anatasa i la fase brookita. A la temperatura de 500°C aconseguim fer desaparèixer la fase brookita i tenir exclusivament la fase anatasa. La fase rútil comença a aparèixer lleugerament a la temperatura de 600°C i a 700°C és equiparable

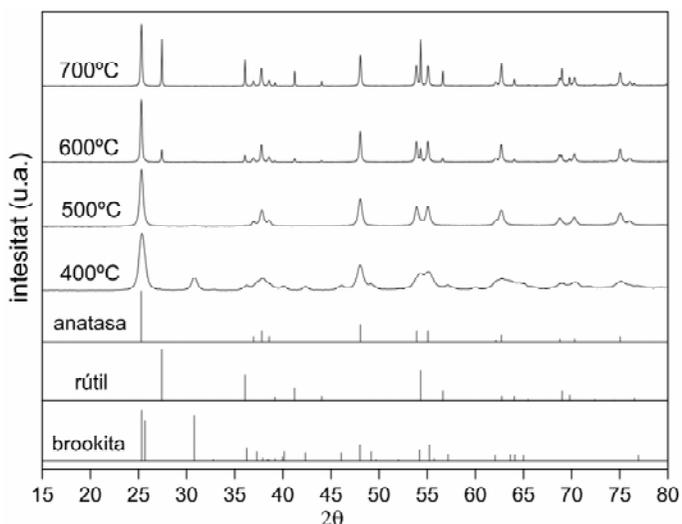


Figura 2.2 Espectre de XRD de les mostres tractades a diferents temperatures

a la fase anatasa. Aquesta conversió de la fase anatasa a la fase rútil amb la temperatura ve, alhora, acompanyada d'un estretament dels pics de difracció.

A la taula 2.1 estan recollides les dades corresponents a la ràtio entre les concentracions de les diferents fases cristal·logràfiques en que pot aparèixer el TiO₂⁽¹⁾ i l'estimació de la mida del domini cristal·logràfic d'aquestes fases⁽²⁾. Com es pot apreciar, la mida del domini cristal·logràfic de la fase anatasa augmenta amb la temperatura i és la fase rútil la que presenta un major grau de cristal·lització fins hi tot des de el moment de la seva aparició a partir dels 600°C.

TAULA 2.1: Composició de fase⁽¹⁾ i mida domini cristal·lí⁽²⁾ de les mostres de TiO₂ en funció de la temperatura.

	Composició de fase	Mida domini cristal·logràfic (diametre en nm)		
		Anatasa	Brookita	Rútil
TiO ₂ -400	B/A (40 %)	14	15	-
TiO ₂ -500	A (100 %)	23	-	-
TiO ₂ -600	R/A (20 %)	47	-	80
TiO ₂ 700	R/A (75%)	55	-	110

⁽¹⁾ Apèndix A: Càlcul de la ràtio entre fases cristal·logràfiques.

⁽²⁾ Apèndix A: Càlcul de la mida de gra (fórmula de Scherrer).

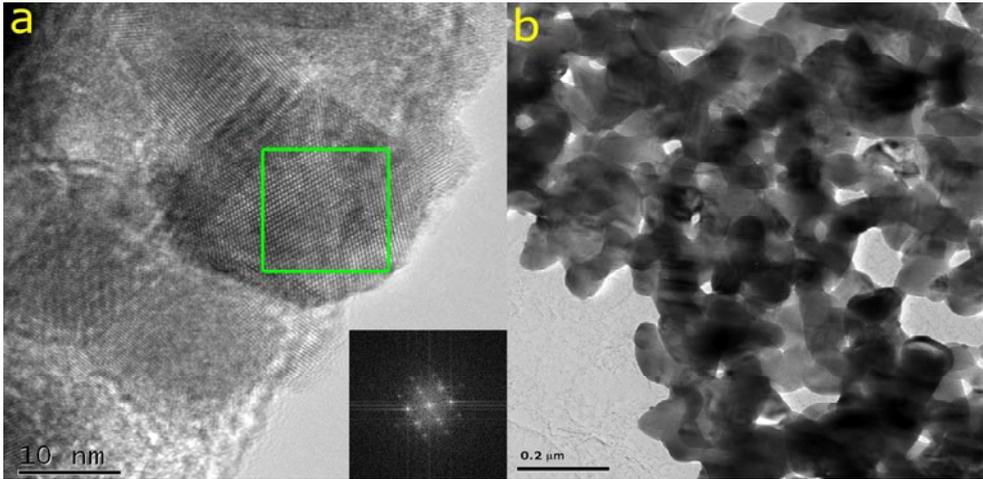


Figura 2.3 a) HRTEM de la mostra tractada a 500°C. FFT del nanocristall (quadrat verd) i b) HRTEM de la xarxa.

Per a corroborar la mida del domini cristal·logràfic i la porositat de les mostres vàrem estudiar mitjançant microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (HRTEM) la mostra tractada a 500°C. A la figura 2.3a es pot observar com la mida del domini cristal·logràfic està en concordança amb la determinada mitjançant XRD. A més a més, un anàlisi més acurat mitjançant la transformada de Fourier de la regió seleccionada a la imatge (verd) es van poder analitzar els plans i la distància interplanar corresponents (taula 2.2), que corroboren que efectivament es tracta de la fase anatasa. Les mostres estan constituïdes per grans aglomerats de partícules amb una certa porositat (figura 2.3b) que li confereixen una gran superfície activa.

TAULA 2.2
PLANS ATÒMICS I DISTÀNCIES
INTERPLANARS DETERMINADES PER FFT.

Fase	TiO ₂	
	Distància interplanar (nm)	Pla
Anatase	0.3478	(101)
	0.3500	
	0.3471	
	0.3475	
Anatase	0.2338	(004)
	0.2388	

Caracterització òptica.

Per a caracteritzar òpticament el nostre material es varen obtenir els espectres de reflectància difosa (figura 2.4) de les mostres tractades a 500, 600 i 700°C (la mostra a 400°C no es mostra degut a la seva baixa cristal·linitat). Mitjançant l'anàlisi d'aquests espectres es poden determinar, en primer grau d'aproximació, l'energia de la banda prohibida extrapolant el pendent de la banda d'absorció fins a la intersecció amb l'eix d'energies (o l'equivalent en longituds d'ona). Les energies estimades d'aquesta manera s'ajusten a les reportades a la literatura [3, 4]. Per al cas de mostra tractada a 500°C, la qual és purament anatasa, es va estimar una energia aproximada de ~ 3.25 eV (~ 382 nm). A les mostres on la fase rútil començava a aparèixer (600 i 700°C) es pot apreciar fàcilment un desplaçament cap el blau degut a la contribució de la menor banda d'energia (3.0eV) de la fase rútil. De fet, en el cas de la mostra tractada a 600°C, es poden diferenciar clarament ambdues contribucions, anatasa i rútil, en el canvi de pendent que es produeix a la banda d'absorció. D'aquests dos pendents es va estimar una energia de ~ 3.24 eV (anatasa) i ~ 3.06 eV (rútil). Finalment, a la mostra tractada a 700°C només es pot apreciar la contribució de la fase rútil (~ 3.02 eV).

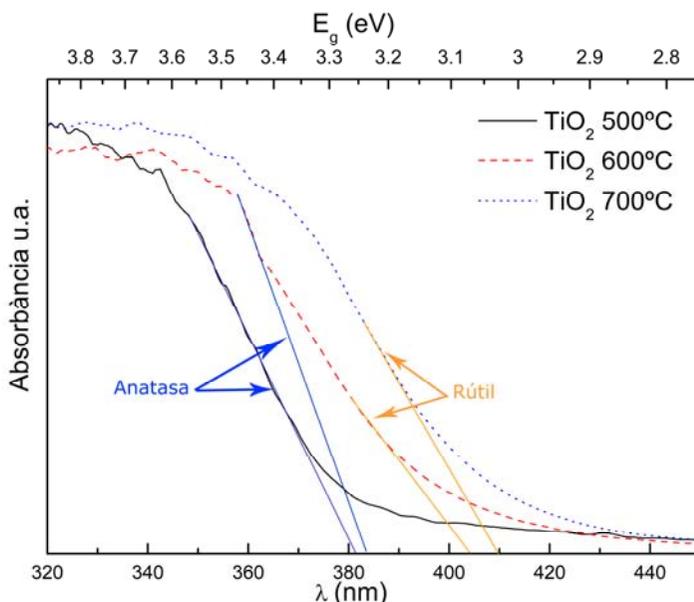


Figura 2.4 UV-vis DRS de les mostres tractades a 500, 600 i 700°C.

Mesures fotoelectroquímiques (PEC).

Per a la preparació dels elèctrodes a partir de la pols de TiO_2 resultant de la síntesi sol-gel vàrem escollir la deposició mitjançant l'aerografia. L'aerografia és una tècnica d'obtenció de recobriments en la qual es fa servir una pistola a pressió anomenada aerògraf (figura 2.5), el funcionament de la qual consisteix en la polvorització de la pintura mitjançant aire comprimit. En el nostre cas particular, la pintura consisteix en una suspensió de les pols de TiO_2 en etanol. Aquesta és aerografiada sobre un substrat de vidre amb un recobriments transparent i conductor d'òxid d'estany fluorat (FTO). Aquest substrat s'ha de mantenir a una certa temperatura ($\sim 100^\circ\text{C}$) per tal d'evaporar ràpidament l'etanol i així evitar la formació "d'aigües". La temperatura tampoc pot ser gaire elevada per evitar l'evaporació de l'etanol abans d'arribar al substrat, impossibilitant la deposició del material.

Els substrats de FTO es varen tallar per a obtenir rectangles de $1 \times 2.5 \text{ cm}$ (figura 2.5) amb l'objectiu de fer un dipòsit de 1 cm^2 d'àrea i protegint amb cinta adhesiva la resta per a poder realitzar el contacte elèctric. Per a la suspensió es van utilitzar 25-100 mg de pols de TiO_2 en 20 ml d'etanol per obtenir dos gruixos de capes diferents (figura 2.5). El gruix de les capes es determinà mitjançant perfilometria. Posteriorment, els elèctrodes es van sotmetre a un tractament tèrmic a 200°C per tal de millorar el contacte elèctric entre la capa i el substrat conductor i per a eliminar les possibles restes d'etanol.

Les propietats fotoelectroquímiques de la mostra tractada a 500°C es varen determinar amb el procediment descrit a l'apèndix B. A la figura 2.6 hem representat

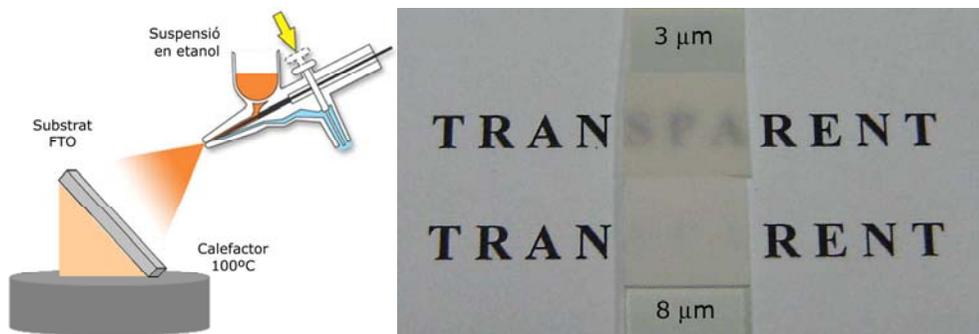


Figura 2.5 Esquema del muntatge experimental per a la deposició per aerografia i imatge de dues mostres aerografiades amb diferents gruixos de capa.

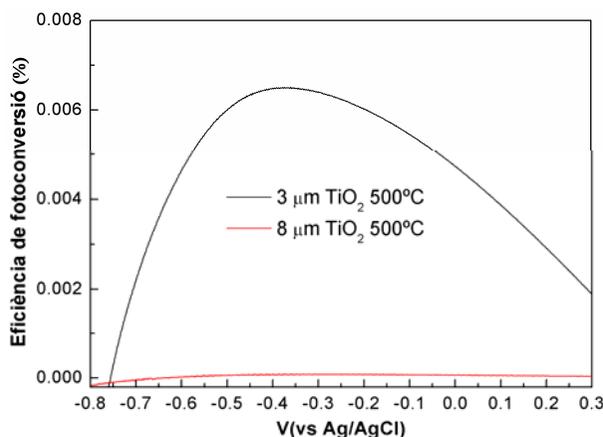


Figura 2.6 Mesures PEC per a dues mostres aerografiades amb dos gruixos diferents (3 i 8 μm) en un electròlit de NaOH 1M i sota una il·luminació solar simulada de 100 mW/cm².

l'eficiència obtinguda per a dos gruixos diferents sota les mateixes condicions d'il·luminació. El primer que caldria destacar és la baixíssima eficiència que obtenim en ambdues mostres, amb un màxim de 0.006% per a la mostra més prima. De fet, per a la mostra més gruixuda és pot considerar una eficiència pràcticament zero. El motiu pel qual vàrem obtenir tals eficiències radica precisament en la raó per la que la capa més gruixuda presenta unes prestacions molt inferiors a la capa més prima.

El transport d'electrons en semiconductors mesoporosos és un dels factors principals que determinen la seva eficiència [5]. En el cas de cel·les PEC el parell creat en incidir radiació amb la suficient energia ($> E_g$) té una probabilitat no nul·la de recombinar abans de poder col·lectar l'electró en el substrat conductor. Aquesta probabilitat es pot entendre, també, com una longitud de difusió (la longitud promig que recorre un electró en el si d'un semiconductor abans de recombinar). En el cas de la configuració de cel·la PEC, quan generem un parell electró-forat, l'electró és arrossegat pel camp elèctric aplicat cap el substrat conductor. Per a que això passi, l'electró ha de recórrer la xarxa policristal·lina de TiO₂. En primera aproximació, es pot considerar que els parells es creen en la seva totalitat a la superfície de la capa de TiO₂, ja que podem considerar que l'absorció de llum en un semiconductor té lloc en les primeres desenes de nanòmetres de la superfície (figura 2.7). Així doncs, l'electró ha de recórrer la totalitat de la capa abans de ser col·lectat. Per tant, i donat que les característiques del nostre material (porositat i policristal·linitat) limiten la

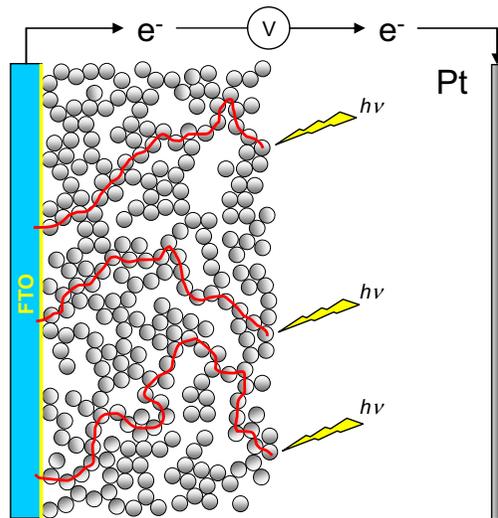


Figura 2.7 Percolació dels electrons en un elèctrode de pols de TiO_2 sobre un substrat de FTO en una configuració de cel·la PEC.

difusió dels electrons [6, 7], un gruix excessiu de la capa redunda en una pobre percolació dels electrons a través de la xarxa. Per altra banda, una capa massa prima pot limitar en gran mesura la superfície activa disponible. Així doncs, cal arribar a un compromís entre ambdues limitacions.

2.2 Anodització de titani

Com vàrem poder comprovar en l'apartat anterior, la síntesi sol-gel permet l'obtenció de materials d'òxid de titani amb una gran superfície efectiva gràcies al seu caràcter porós. Per altra banda, degut a la policristal·linitat del material i l'aleatorietat dels camins de conducció, els parells electró-forat generats a la superfície en incidir radiació tenen una gran probabilitat de recombinar. Això sumat a que el contacte entre la pols dipositada i el substrat conductor no és prou eficient, redunda en una lenta percolació d'electrons a través de la xarxa i una pobre col·lecció d'aquests en el substrat conductor que suporta el material. Així doncs, ens calen materials en els que puguem controlar la seva morfologia i reduir la recombinació, proporcionant uns bons camins de conducció i eficient extracció d'electrons a través dels contactes.

L'anodització de titani és un procés de passivació electrolítica molt utilitzat a la indústria per augmentar el gruix de la capa natural d'òxid que es forma a la superfície del titani, ja que augmenta la resistència a la corrosió i al desgast. També s'utilitza molt com a element decoratiu, ja que depenent del gruix de la capa d'òxid formada es pot obtenir una

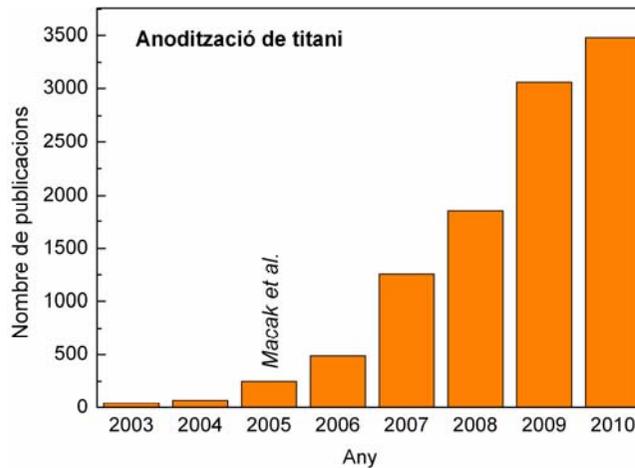


Figura 2.8 Publicacions anuals relacionades amb nanotubs de titani sintetitzats per oxidació anòdica (Font: Scopus)

gran gama de colors. Això es degut a la interferència que es produeix entre la llum que es reflecta a la superfície de l'òxid i la llum que ha travessat aquesta capa i és reflectida pel metall subjacent.

Tot i que l'anodització de titani és una tècnica coneguda i emprada des de fa dècades a la indústria, no va ser fins que *Gong et al* [8] publicaren el seu article sobre l'obtenció de nanotubs d'òxid de titani per oxidació anòdica, que aquest mètode va focalitzar l'atenció de molts grups de recerca. Des d'aleshores, aquest camp de recerca ha mostrat tenir aplicacions potencials en camps tan diversos com el de sensor de gasos [9], fotovoltaics [10, 11], hidrogen solar [12, 13] i fotoreducció de CO₂ [14, 15]. Encara que els primers nanotubs d'òxid de titani sintetitzats utilitzant electròlits aquosos tenien parets desordenades i en el millor dels casos, capes amb un gruix d'uns pocs nanòmetres [16], la innovació introduïda per *Macak et al.* [17-19] per a millorar la morfologia dels nanotubs tot utilitzant electròlits neutrals i no aquosos va permetre el creixement de nanomaterials 1-dimensionals de TiO₂ més ordenats i llargs. Des de llavors, el nombre de publicacions en aquest tema va incrementar exponencialment (figura 2.8).

En general, en l'anodització, una de les principals variables és precisament l'electròlit utilitzat. En el cas particular de l'anodització de titani la presència de l'anió fluor (F) es fa imprescindible ja que per a la obtenció de nanoestructures no només intervé la oxidació del titani si no que cal un agent corrosiu que ataqüi aquest òxid. Els processos

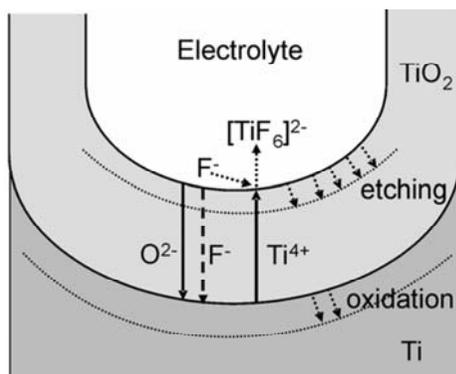
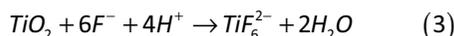
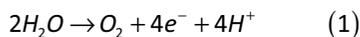


Figura 2.9 Esquema del procés d'anodització en medis fluorats

responsables per a la formació de nanotubs de TiO_2 semblen ser els mateixos que per al cas de l'alúmina [20-23]. Els processos claus són els següents (figura 2.9): (1) El creixement d'òxid a la superfície del metall es produeix a causa de la interacció d'aquest amb ions O^{2-} i OH^- . Després de la formació inicial d'una capa d'òxid, aquests ions migren a través de la capa d'òxid fins assolir la interfície metall-òxid on reaccionen amb el metall [24]. (2) Migració dels ions metàl·lics (Ti^{+4}) des de el metall cap a la interfície metall-òxid; els cations Ti^{+4} serien expulsats de la interfície metall-òxid ,sota l'aplicació d'un camp elèctric, cap a la l'interfície òxid-electròlit . (3) Dissolució assistida pel camp elèctric de l'òxid a la interfície òxid-electròlit [22, 24]. A causa del camp elèctric aplicat l'enllaç Ti-O pateix una gran polarització i és debilita, facilitant la dissolució dels cations metàl·lics. Els cations Ti^{+4} es dissolen a l'electròlit, i els anions O^{2-} lliures migren cap a la interfície metall-òxid, veure procés (1), per a interaccionar amb el metall [25, 26]. (4) La dissolució química de l'òxid per l'electròlit també te lloc durant l'anodització. Aquest dissolució química juga un rol molt important en la formació de nanotubs. Les reaccions resultants de l'oxidació anòdica de titani poden ser resumides en:



En els estats inicials del procés d'anodització domina l'oxidació del titani (eq. 1 i 2), tot formant la primera capa d'òxid. Immediatament, l'òxid comença a dissoldre's (eq. 3) formant els primers petits forats. Aquests actuen com a centres de formació de porus , que

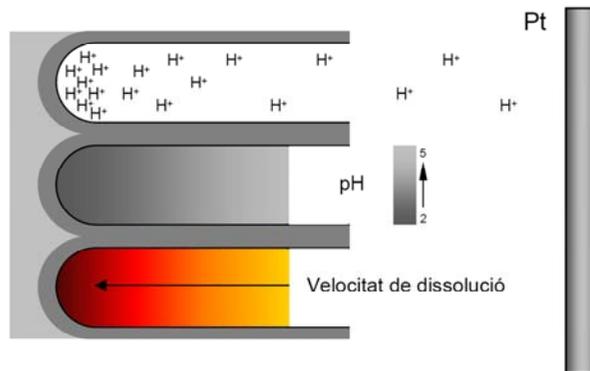


Figura 2.10 Esquema de la dependència de l'acidesa i la velocitat de dissolució al llarg d'un nanotub.

després s'escamparan uniformement sobre la superfície. El creixement dels porus es produeix a causa del moviment cap l'interior de la capa d'òxid (capa barrera) a causa dels processos (1)-(3) [25, 27]. La ràtio de creixement de l'òxid a la interfície metall-òxid i la ràtio de dissolució d'òxid a la interfície forat-electròlit, finalment, esdevenen iguals.

Finalment, un altre factor determinant per a la formació de la estructura en forma de nanotubs és l'acidesa del medi (figura 2.10). A priori, no hi ha cap motiu per pensar que el procés de dissolució de l'òxid ha de tenir lloc en forma de porus o tubs. La velocitat de dissolució de l'òxid de titani depèn en gran mesura de l'acidesa del medi. De la reacció d'oxidació del titani (eq. 1 i 2) se'n deriva la formació de ions H^+ , els quals migren cap el contra elèctrode arrossegats pel camp elèctric aplicat. Tot i així, localment es produeix un augment de l'acidesa just a la part més profunda del tub i que disminueix gradualment a mida que ens allunyem (figura 2.9). Aquest gradient de pH al llarg de la cavitat del tub, té com a conseqüència un gradient en la velocitat de dissolució de l'òxid. Com que la major velocitat de dissolució es produeix justament a la part més profunda del tub dóna lloc a la formació d'aquesta particular estructura.

De entre tots els electròlits orgànics emprats per a obtenir nanotubs més llargs i amb parets més definides [28-33], vàrem escollir per al nostre treball, el dimetil sulfòxid (DMSO)[34] i l'etilenglicol (EG) [35], amb àcid fluorhídric (HF) i fluorur d'amoni (NH_4F) com a font de fluorurs, respectivament. Tot i tractar-se del mateix procés de síntesi (només canviant l'electròlit), els materials que s'obtenen presenten una morfologia completament diferent. En el cas de l'anodització amb l'electròlit de DMSO s'obté un bosc de nanotubs perfectament definits i independents (figura 2.11a). Per contra, amb EG, els nanotubs estan

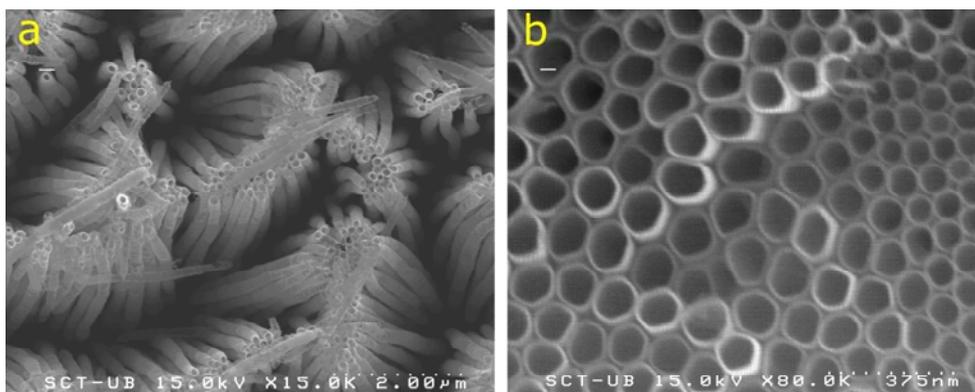


Figura 2.11 a) Imatge de FESEM dels nanotubs anoditzats en un electròlit de DMSO i HF i b) en un de EG i NH_4F

enganxats paret amb paret formant una capa relativament uniforme i ordenada (figura 2.11b). La gran diferència entre ambdues morfologies rau en el fet que l'anodització en EG és fa amb NH_4F com a font de fluorurs, i per tant, el procés de dissolució de l'òxid de titani es produeix en gran mesura en el fons dels tubs, on es produeix l'oxidació del titani i la conseqüent generació de protons H^+ . D'altra banda, en l'electròlit de DMSO, la font de fluorurs és l'HF, i per tant, intrínsecament àcid. Així doncs, tot i que la ràtio de dissolució al fons dels tubs segueix sent la més elevada, a les parets també s'hi produeix una certa dissolució que acaba per separar els nanotubs.

Aquesta diversitat en la morfologia també resulta en una gran diferència en les seves propietats. En els dos apartats següents, veurem amb més detalls les característiques, els avantatges i inconvenients que presenten aquests dos materials.

2.2.1 Electròlit d'etilenglicol i fluorur d'amoni.

Nanotubs de TiO_2 altament ordenats es varen preparar per oxidació anòdica de làmines de titani (Sigma-Aldrich, 0.25 mm de gruix, 99.7%) en una cel·la de dos elèctrodes (Apèndix B), amb una malla de platí com a contraelèctrode. L'electròlit consistia en una solució 0.25% en pes de fluorur d'amoni (NH_4F Fluka, 98%) en etilenglicol (EG Fluka, 99.5%).

El procés d'anodització es va dur a terme en tres etapes:

- 1) Un primer procés d'anodització a 40 V amb una rampa de 5V/min seguida d'una sonicació de la mostra amb l'objectiu d'eliminar la capa anoditzada.
- 2) Amb el mateix electròlit utilitzat en la primera etapa, un nou procés d'anodització a 40V durant 16-20h seguit d'un despreniment de la membrana anoditzada.
- 3) Finalment, una anodització curta de 1h a 40V amb el mateix electròlit. La mostra resultant es va netejar en etanol i aigua successives vegades per a eliminar totalment l'electròlit romanent.

Per a les etapes 2 i 3, els 40V es varen aplicar de manera instantània a l'inici de l'anodització. El corrent d'anodització es va registrar de manera continua utilitzant un multímetre digital (Agilent 34401A). Després del procés d'anodització es van sotmetre les mostres a un tractament tèrmic a 500°C durant 5h sota una atmosfera d'oxigen.

Caracterització estructural.

La primera etapa d'anodització tenia per objecte la neteja i el polit de la làmina de titani. La segona etapa, que consisteix en una llarga anodització, resulta en la formació d'una membrana de varies desenes de micres (figura 2.12a), la qual es desprengué de manera espontània després de deixar-la assecar degut a l'estrès mecànic existent entre la membrana i el substrat de titani. Aquesta membrana estava formada per nanotubs tancats en el seu extrem i enganxats paret amb paret (figura 2.12b-c). A la figura 2.12d es poden observar uns petits clotets en forma còncava a la superfície exposada del substrat de titani, que coincideixen amb la forma convexa dels extrems tancats dels nanotubs. En algunes zones localitzades, es pot observar com els clotets estan ordenats en

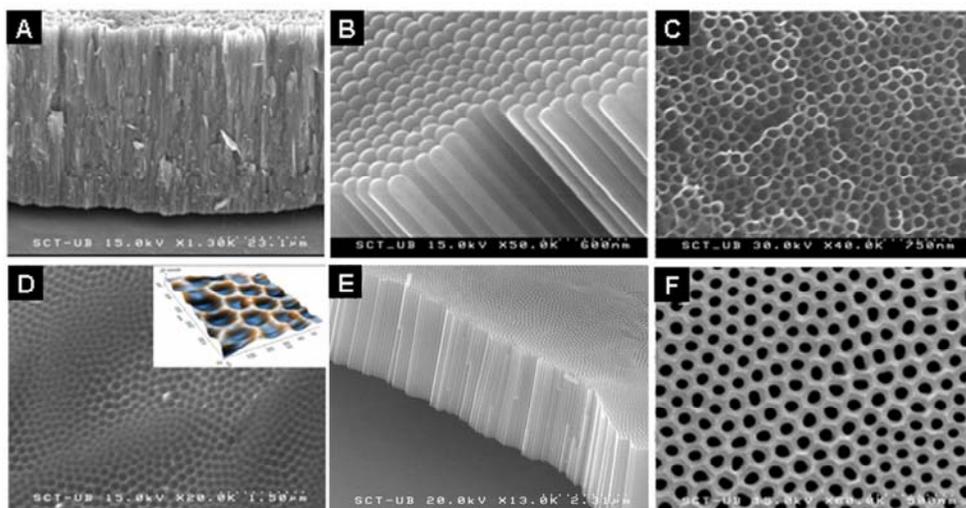


Figura 2.12 a) Imatges FESEM de la secció transversal de la membrana obtinguda després de la segona etapa d'anodització, b) i c) vista superior i inferior de la membrana, d) imatge FESEM i 3D AFM (requadre) de la superfície exposada de la làmina de titani després de la segona etapa, e) i f) visió zenital de l'estructura formada després de l'última etapa.

l'estructura hexagonal compacta (figura 2.12d, requadre). Aquesta estructura hexagonal compacta marcada a la superfície del titani, s'utilitza com a plantilla per al creixement de nanotubs a la tercera, i última, etapa .Aquest procés d'auto ordenació té com a resultat una estructura amb un alt grau d'ordenació a escales relativament grans (diverses micres) i un gruix de aproximadament 3-4 μm (figura 2.12e-f). El rang de diàmetres dels nanotubs estan entre els 70 i 80 nm amb un gruix de paret d'uns 40 nm. Tot i que l'estructura tubular es

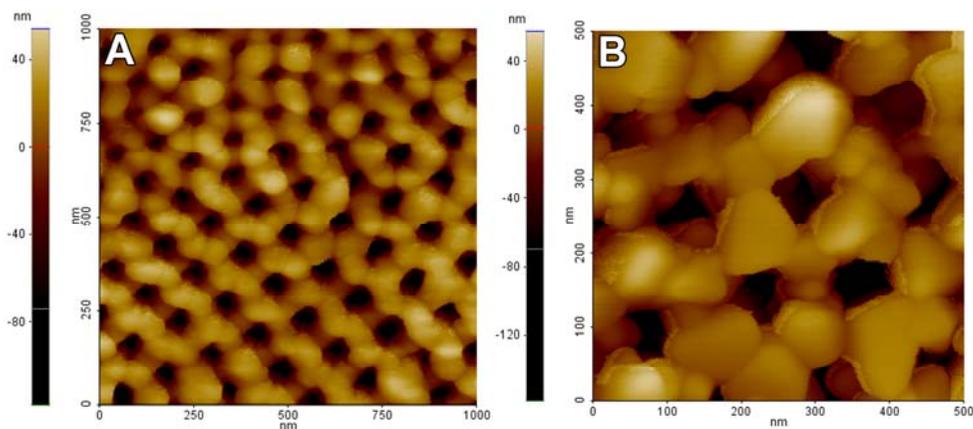


Figura 2.13 Imatges de AFM de les mostres després del tractament tèrmica en atmosfera d'oxigen.

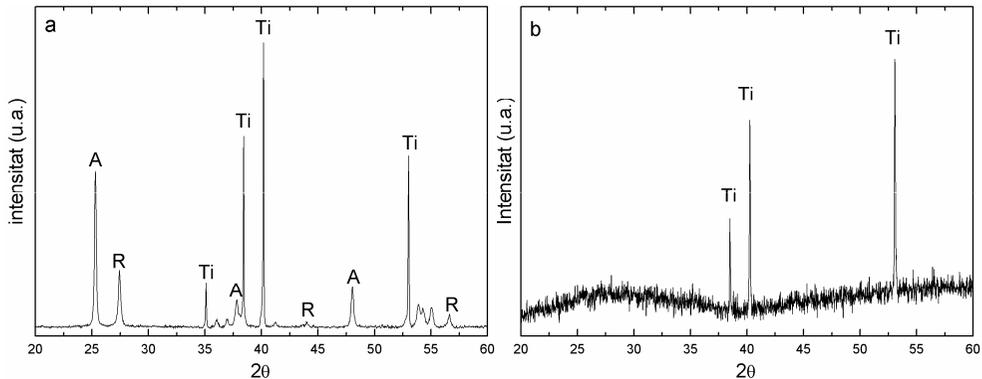


Figura 2.14 a) Espectre XRD després del tractament tèrmic a 500°C durant 5h en atmosfera d'oxigen i b) espectre XRD d'una mostra sense tractament tèrmic.

preserva fins hi tot després del tractament tèrmic sota l'atmosfera d'oxigen (figura 2.13a), les imatges de AFM⁽¹⁾ revelen que com a resultat del procés de cristallització i la conseqüent reordenació atòmica, la superfície esdevé més rugosa i les parets més gruixudes (figura 2.13b). La caracterització estructural feta amb XRD mostrà que les capes anoditzades eren amorfes sense el tractament tèrmic pertinent i només apareixien uns pics pertanyents al substrat de titani (figura 2.14b). Després del tractament tèrmic a 500°C en atmosfera d'oxigen durant 5h, l'estructura amorfa de les mostres es va transformar en una barreja de les fases anatasa i rútil (figura 2.14a). La mida del domini cristal·logràfic obtingut mitjançant

la fórmula de Scherrer és d'uns 60 nm, si fa no fa el gruix de les parets dels nanotubs. Els pics del substrat de titani encara apareixen, degut a la penetració dels raigs X en una capa tan prima i tant porosa.

Amb l'objectiu de determinar l'origen d'aquesta composició de fases, es varen dur a terme mesures difracció de raigs X en incidència rasant (GAXRD). La figura 2.15a mostra la dependència de la intensitat dels pics principals de l'anatasa (101) i del rútil (110) en funció de l'angle incident de la radiació sobre la mostra. A angles incidents molt baixos, entre 0 i 1 graus, el pic de l'anatasa comença a créixer fins que assoleix una intensitat màxima al voltant dels 2 graus d'incidència. En aquest precís moment, la fase rútil comença a aparèixer. Aquesta tendència suggeria que les nostres mostres consistien en una capa de

⁽¹⁾ Apèndix A: Microscòpia de forces atòmiques.

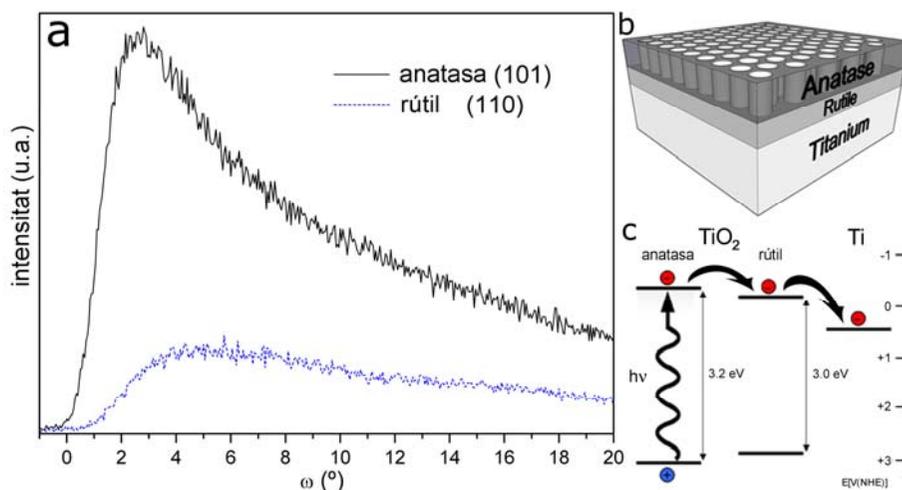


Figura 2.15 Intensitat dels pics principals de l'anatasa i del rútil en funció de l'angle d'incidència de la radiació sobre la mostra.

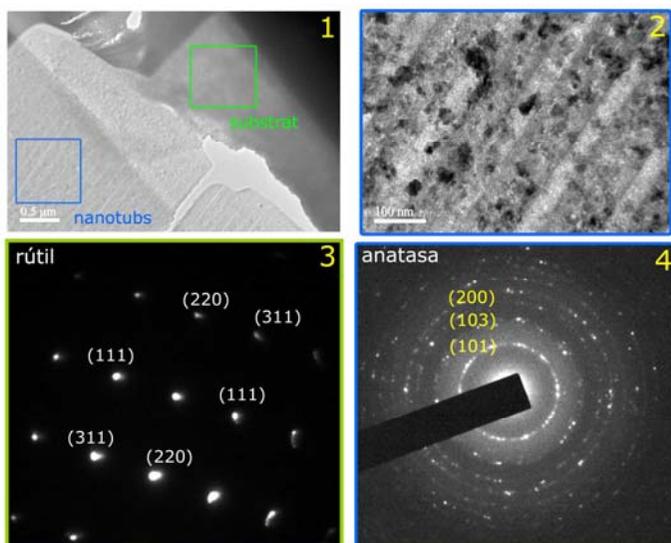


Figura 2.16 (1) Imatge d'HRTEM de la zona de transició entre la capa de nanotubs i el substrat. (2) Zoom de la zona dels nanotubs (3) Imatge de difracció del substrat indexada amb els plans de rútil (4) Imatge de difracció

nanotubs d'òxid de titani amb la fase anatasa (capa anoditzada), a sobre d'una capa de rútil formada durant el tractament tèrmic (figura 2.15b). Per a confirmar aquesta estructura en capes es van realitzar observacions TEM, per tal de desestimar una possible barreja de fases. A la figura 2.16 es pot observar la imatge de TEM realitzada just al a interfase entre la

capa de nanotubs i el substrat (figura 2.16-1). Les imatges de difracció fetes a les zones d'interès confirmen que, efectivament, la capa de nanotubs està cristal·litzada en la fase anatasa mentre que el substrat ho està en fase rútil (figura 2.16-3 i 2.16-4). És ben conegut, que una barreja de les fases anatasa i rútil, formant una heteroestructura, millora l'activitat fotocatalítica del TiO_2 [36]. Tal com es mostra a la figura 2.15c, les bandes de TiO_2 rútil estan situades entre les bandes de la fase anatasa. Aquesta disposició específica de les bandes facilita la transferència dels electrons foto excitats des de l'anatasa cap al rútil, bloquejant la seva retrodifusió i la seva recombinació [37].

Caracterització òptica

L'espectre de reflectància difosa de la mostra tractada a 500°C en atmosfera d'oxigen es mostra a la figura 2.17. Com a referència, s'ha comparat amb l'espectre obtingut amb l'òxid de titani sintetitzat per la via sol-gel i calcinat en els mateixes condicions. Com es pot veure, tot i tenir la mateixa fase (anatasa), els nanotubs de TiO_2 presenten un cert desplaçament cap el roig en la seva absorció. Aquesta millora en l'absorció pot tenir dues explicacions:

- 1) Com vàrem veure en la caracterització estructural, els nanotubs anoditzats estan formats per una capa d'anatasa superposada a sobre d'una de rútil. Donat que el gruix de la capa d'anatasa és de tan sols unes poques micres i el seu caràcter altament porós, podria donar-se el fet que no tota la llum fos absorbida per aquesta primera capa i que part d'ella finalment fos absorbida per la capa de rútil. Aquesta contribució en l'absorbància de la capa de rútil donaria lloc a un desplaçament cap el roig (recordar que la banda prohibida del rútil és menor que la de l'anatasa).
- 2) La porositat de l'estructura ordenada dels nanotubs permet als fotons incidents ser absorbits amb major efectivitat que en el cas d'un material pla [38],

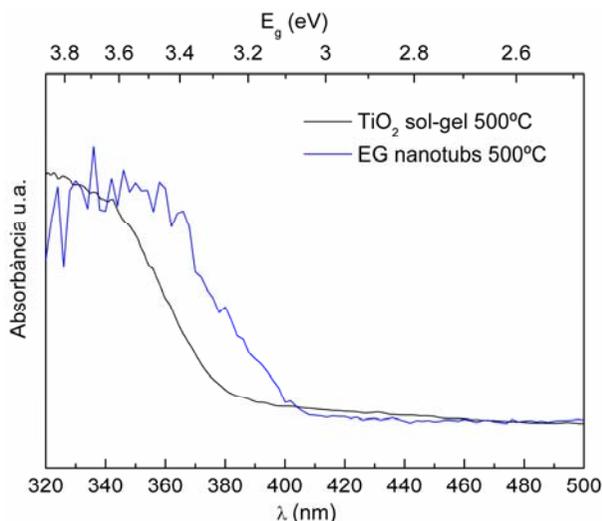


Figura 2.17 UV-vis DRS de les mostres de TiO₂ sol-gel i EG nanotubs calcinades a 500°C

degut a la dispersió òptica que té lloc quan el període de desplaçament dels porus i la longitud d'ona de la llum tenen valors comparables [39].

En qualsevol cas, la particular estructura que proporciona la síntesi de nanotubs de titani per anodització estén la finestra d'absorció de llum més enllà de la que intrínsecament es pot obtenir per a la fase anatasa.

Mesures fotoelectroquímiques (PEC)

A diferència de la síntesi per la via sol-gel, en el cas de l'anodització de nanotubs no cal cap mena de manipulació extra per a la obtenció del dispositiu. El propi substrat de titani fa la funció de material de contacte per a les connexions elèctriques (figura 2.18). A la figura 2.19 hem representat l'eficiència obtinguda pels nanotubs (apèndix A) i la obtinguda per la via sol-gel com a referència. La diferència entre ambdues és d'un ordre de magnitud. Aquesta diferència tan gran no pot ser deguda només a un efecte de superfície. És fàcil determinar, de manera geomètrica, que el factor de rugositat de les mostres anoditzades, tot i ser relativament elevat, està molt limitat pel fet que la capa només té un gruix d'unes poques micres.

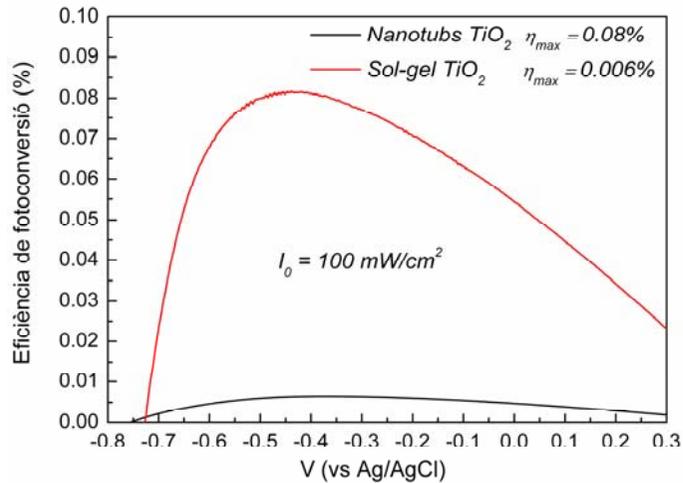


Figura 2.19 Eficiència de fotoconversió de nanotubs de TiO₂ i sol-gel TiO₂ sota llum solar simulada amb una intensitat de 100 mW/cm².

Efectivament, si considerem que idealment les capes de nanotubs consisteixen en forats cilíndrics perfectament equiespaiats amb un diàmetre constant (figura 2.20), és fàcil deduir que el factor de rugositat d'aquest tipus de mostres ve donat per la següent expressió:

$$S = \frac{2\pi dL}{\sqrt{3} \cdot D^2} \quad (1)$$

, on d és el diàmetre estimat dels forats, L la longitud dels tubs (gruix de la capa) i D la distància entre els centres de dos forats. Amb un diàmetre de 90 nm, un gruix de capa de 4 micres i una distància de 140 nm estimats de les imatges de AFM obtenim un factor de rugositat de $S = 66$ (es a dir, 66 m² per cada m² de superfície plana). En canvi, la superfície activa en el cas de la síntesi sol-gel és d'uns 20 m²/g, estimada per BET⁽¹⁾. Per a poder comparar, es va determinar els grams de material dipositat sobre un cm². De 1.5 mg de TiO₂ dipositats sobre 1 cm² resulta un factor de rugositat d'aproximadament 300. Tot i la subestimació del factor de rugositat dels nanotubs degut a que evidentment les parets dels tubs no són completament planes i la sobreestimació en el cas de la pols de TiO₂, on no tota la superfície està exposada i la tècnica BET, per defecte, sobreestima les superfícies [40, 41],

⁽¹⁾ Apèndix A: Superfície específica BET.

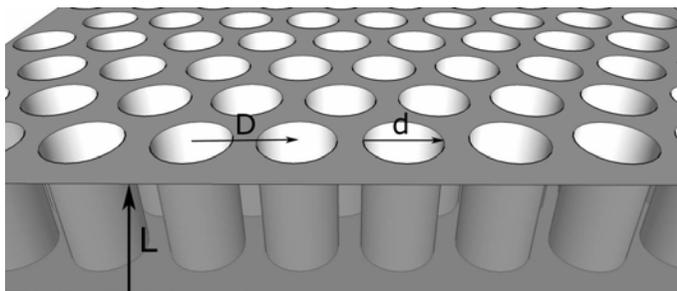


Figura 2.20 Esquema idealitzat d'una matriu de nanotubs amb els paràmetres característics. D : distància entre tubs; d : diàmetre d'un tub i L : longitud dels tubs o gruix de la capa.

ens permet afirmar que en els millor dels casos la superfície efectiva de les pols de TiO_2 és major que la dels nanotubs. Així doncs, podem descartar el factor superfície com justificació de la diferència d'eficiència entre nanotubs i sol-gel.

Un altre factor a tenir en compte és, com hem vist en l'apartat de la caracterització òptica, la finestra d'absorció. Per la particular configuració obtinguda mitjançant l'anodització de titani, la finestra d'absorció s'estén cap el vermell respecte a la síntesi sol-gel. Tot i així, no és suficient per a justificar el factor 10 de millora obtingut en la eficiència.

Un altre aspecte que hem millorat respecte a la síntesi sol-gel és el camí de percolació dels electrons a través dels materials. És evident que l'estructura tubular, a diferència de l'estructura porosa de les pols de TiO_2 , proporciona un camí de conducció ben definit, que sumat al major grau de cristal·lització que obtenim en el cas dels nanotubs resulta en una menor probabilitat de recombinació dels electrons i per tant, una major eficiència en la col·lecció d'aquests.

2.2.2 Electròlit de dimetil sulfòxid i àcid fluorhídric.

Nanotubs de TiO_2 amb una gran relació d'aspecte es varen sintetitzar per oxidació anòdica de làmines de titani (Sigma-Aldrich, 0.25 mm de gruix, 99.7%) en una cel·la de dos elèctrodes (Apèndix B), amb una malla de platí com a contraelèctrode. L'electròlit, en aquest cas, consistia en una solució al 2% de HF (40% Panreac) en dimetil sulfòxid (DMSO, 99.5% Sigma Aldrich). A diferència de l'anterior, el procés només té lloc en una sola etapa, però això sí, molt més llarga. Aquesta, consisteix en l'aplicació de 70V de manera immediata al inici de l'anodització. Per a determinar el gruix òptim de la capa vàrem realitzar quatre processos durant dos, tres, quatre i cinc dies d'anodització. Un cop finalitzada l'anodització les mostres es rentaven amb aigua diverses vegades per a retirar les restes d'electròlit. Finalment, es sotmetia a les mostres a un tractament tèrmic per a cristal·litzar a 500°C durant 5h sota un atmosfera d'oxigen.

Caracterització estructural.

A la figura 2.18 es mostra una imatge zenital d'una capa de nanotubs anoditzats sense cap mena de tractament posterior. Com es pot apreciar, els nanotubs tenen tendència a agrupar-se (figura 2.18 a) i estan formats per anelles superposades (figura 2.18 b). Per a determinar el temps d'anodització òptim vàrem dur a terme una sèrie d'experiments amb diversos temps d'anodització (2, 3, 4 i 5 dies a 70V). A la figura 2.19

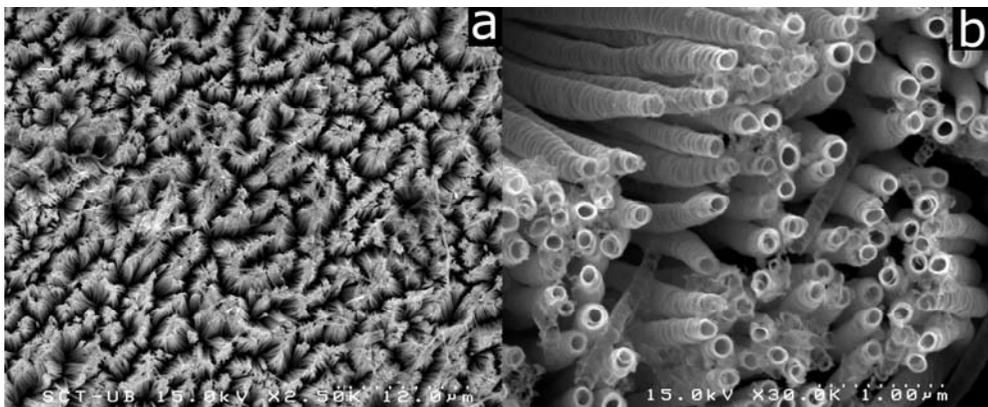


Figura 2.18 Imatge zenital de FESEM de nanotubs anoditzats en DMSO durant 72h i 70V.

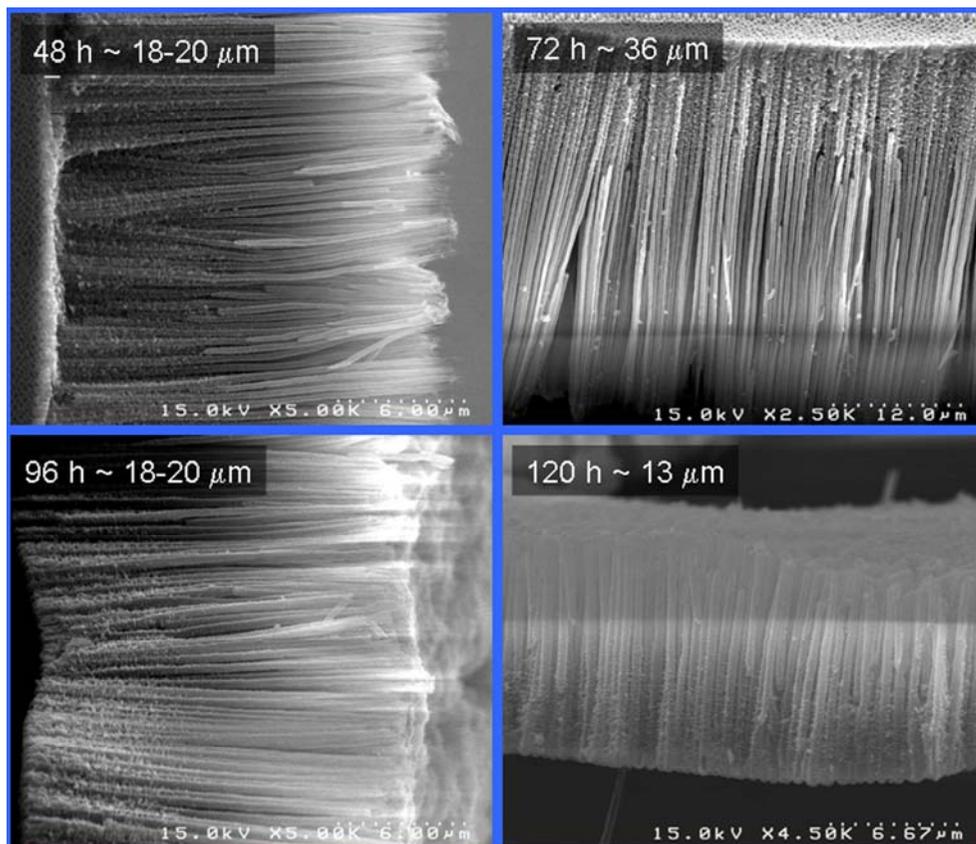


Figura 2.19 Imatges de SEM transversal de mostres amb diferents temps d'anodització (2, 3, 4 i 5 dies) a 70 V en DMSO amb 2% HF.

podem observar la secció transversal de cadascuna de les mostres. Tot i que entre dos i tres dies d'anodització observem un augment en la longitud dels nanotubs, a partir de 4 dies els nanotubs no només deixen de créixer si no que fins hi tot són més curts. Això és degut a que al cap d'un cert temps, la velocitat de creixement dels nanotubs i la velocitat d'atac dels ions fluorurs queden compensades (entre els 3 i els 4 dies), fins que finalment el creixement és fins hi tot inferior a l'atac (4-5 dies). Aleshores, el temps d'anodització òptim escollit va ser de 72h a 70V.

L'estructura cristal·lina que s'obté de l'anodització sense cap mena de tractament posterior és, com en el cas dels nanotubs anoditzats en EG, completament amorfa (figura 2.20a). Només després del tractament tèrmic a 500°C en atmosfera d'oxigen aconseguim la completa cristal·lització en fase anatasa (figura 2.20a). Aquest punt va ser confirmat

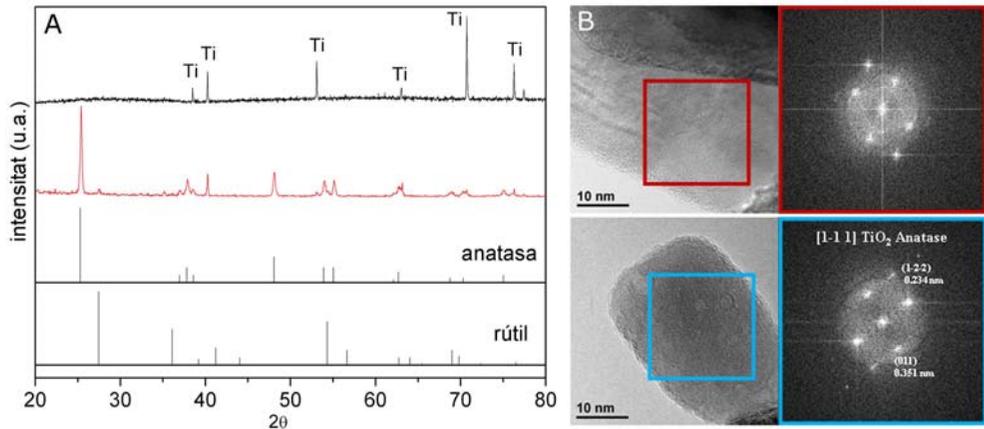


Figura 2.20 A Espectre d'XRD de la mostra no tractada (a) i la mostra calcinada a 500°C en atmosfera d'oxigen (b) juntament amb els corresponents patrons JCPDS de referència. B

mitjançant mesures d'HRTEM (figura 2.20b). La petita traça de rútil que s'observa en l'espectre de XRD té origen en la capa d'òxid de titani intermèdia que es forma entre la capa anoditzada i el substrat de titani, de la mateixa forma que en el cas de l'anodització en etilen glicol.

Tal com es pot apreciar a la figura 2.21 sembla ser que després del tractament tèrmic els nanotubs esdevenen molt rugosos. Una imatge més detallada tant de TEM (figura 2.21b) com de SEM d'alta resolució (figura 2.21c) ens va permetre confirmar, no només el seu caràcter altament rugós, si no també, que els nanotubs estan formats per parets policristal·lines.

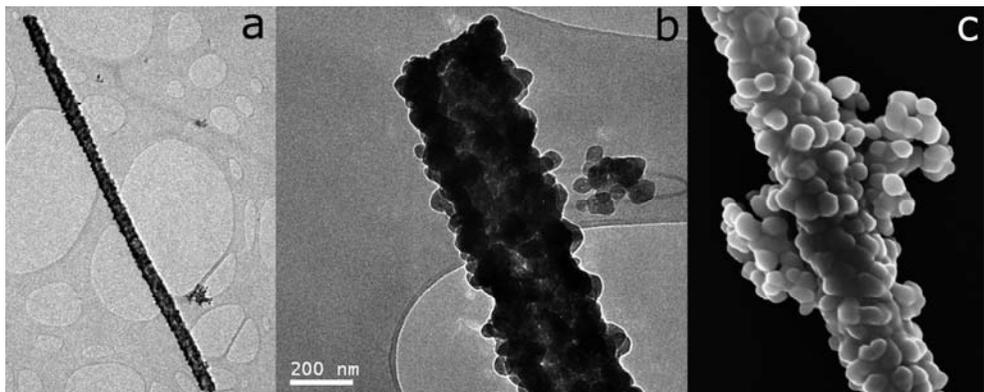


Figura 2.21 a) Imatge de TEM d'un nanotub previament calcinat a 500°C en atmosfera d'oxigen. b) Zoom d'un dels extrems del nanotub c) Imatge de SEM d'alta resolució de les parets d'un nanotub formades per petits cristallits de TiO₂.

Com ja vàrem veure en l'apartat de sol-gel la policristal·linitat del TiO_2 , tot i ser beneficiosa des de el punt de vista de la superfície activa, té com a contrapartida, que degut a les barreres de gra la conductivitat del material empitjora i augmenta la probabilitat de recombinació de càrregues. Aprofitant el fet que vàrem ser capaços d'obtenir nanotubs de manera individual, es va dur a terme la caracterització elèctrica d'un nanotub individual [42] que va donar lloc a una publicació (*Nanotechnology*. **21** 445703, apèndix C).

Els nanotubs individuals es varen connectar elèctricament en configuració de dos i quatre puntes sobre xips de silici amb una capa aïllant d'òxid de silici i microelèctrodes de Au/Ti/Ni (figura 2.22 a-b-c), utilitzant la tècnica de litografia de feix d'ions focalitzats (FIB,

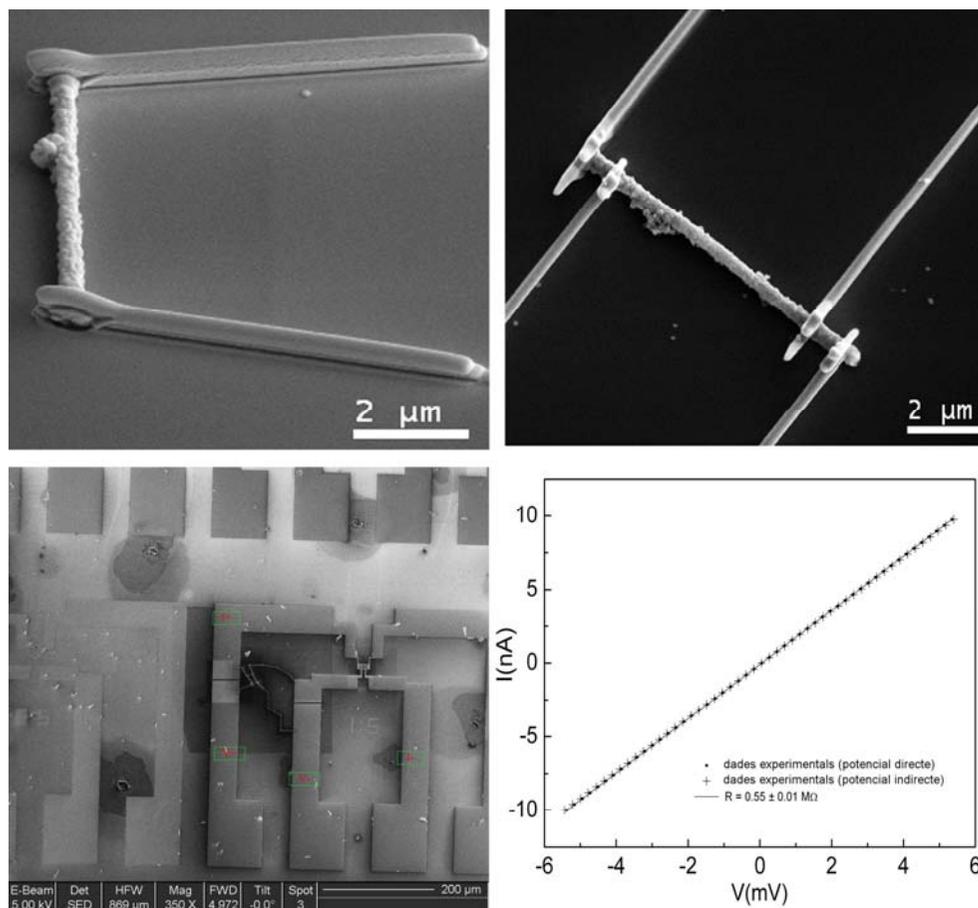


Figura 2.22 a) i b) Contacte a dos i quatre puntes d'un nanotub d'òxid de titani. **c)** Imatge de SEM del substrat de silici amb els electrodes d'or. **d)** IdV d'un nanotub i la seva resistència.

apèndix A) basats en platí [43]. Les dimensions dels nanotubs contactats eren típicament d'uns 10 micrometres de llarg i uns 400nm de gruix. Mesures a dos i quatre puntes a temperatura ambient revelaren I-V característics lineals gairebé idèntics (figura 2.22d), el que indica que (1) els nanotubs són materials òhmics; (2) es varen formar contactes poc resistius a la interfase nanotub-platí i, (3) l'efecte d'auto escalfament [44-46] era negligible en el rang de corrents aplicat. Aquest resultat difereix dels observats prèviament amb altres nanomaterials d'òxids metàl·lics (i.e. SnO₂, ZnO,...) [47, 48], ja que, en general, es troben respostes rectificadores que s'atribueixen a la formació de barreres Schottky entre contactes metall-semiconductor.

Mesures DC a quatre puntes revelaren uns valors de resistivitat notablement baixos, $\rho_{SA} = 1.09 \pm 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$. De fet, aquests valors sorprenentment baixos, són d'uns ordres de magnitud més baixos que els valors típics per a capes policristal·lins de TiO₂ anatasa ($\rho = 10^2 - 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) [49-51] reportats a la literatura, i completament comparables als estimats per monocristalls d'anatasa ($\rho = 1.5 \Omega \cdot \text{cm}$) [52].

Per a explicar aquesta sorprenent baixa resistivitat dels nanotubs de TiO₂ vàrem barallar dues possibilitats. A la primera considerarem la particular nanoestructura dels tubs. En general, els òxids metàl·lics monocristal·lins mostren una millor mobilitat dels portadors de càrrega que no pas, els seus homòlegs policristal·lins [51]. D'altra banda, l'energia de formació de vacants d'oxigen, que actuen com donadors d'electrons i proporcionen conductivitat de tipus *n* a la majoria dels òxids metàl·lics [53], és significativament més petita en nanocristalls que en materials més cristal·lins [54]. Aquest mecanisme, en general, requereix l'alliberament dels ions d'oxigen a l'ambient a través de la seva superfície, i per tant, aquesta ha d'estar exposada. Observacions amb microscòpia d'electrons dels nostres nanotubs de TiO₂ demostraren que gairebé el 100% dels nanocristalls que forment els nanotubs estan exposat a l'ambient, ja sigui per la part interna o externa del tub (figura 2.21b). Com a conseqüència d'això, podem afirmar que la formació de vacants d'oxigen era significativament més probable que no pas en el cas de mostres en capa prima. Per tant, la dificultat en la mobilitat que dóna el caràcter policristal·lí dels nanotubs, es veu compensada per una major concentració de portadors de càrrega lliures. Per a validar, la gran influència de la concentració de vacants d'oxigen en les propietats elèctriques dels

nanotubs de TiO_2 , alguns dels dispositius varen ser exposats a una atmosfera pobre en oxigen (flux d'argó amb un contingut d'oxigen de menys de 5 ppm) durant 10 hores a temperatura ambient. Després del tractament es va observar una reducció del valor de resistivitat inicial del 4% ($\rho_{Ar} = 1.05 \pm 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$).

La segona hipòtesi que contemplarem va ser el fet que en el procés d'anodització en electròlits on la font de fluorurs és l'HF, s'acostuma a observar un cert grau de penetració i contaminació dels ions F^- [20]. Efectivament, a la figura 2.23, podem observar l'espectre de XPS (apèndix A) de diverses mostres anoditzades en les mateixes condicions i amb un tractament en oxigen a 500° per eliminar les possibles restes d'electròlit. Com es pot apreciar, apareix una contribució prou important corresponent a l'energia d'enllaç del nivell F1s. Tot i haver tractat les mostres en les mateixes condicions, veiem com el contingut de fluorurs en cadascuna de les mostres és significativament diferent. També podem apreciar com a mida que augmenta el contingut de fluor disminueix la concentració d'oxigen. Com alguns autors demostraren [55, 56] la presència d'ions fluor en el si de la matriu de TiO_2 estimula l'aparició de vacants d'oxigen provocant un efecte similar al de la primera hipòtesi.

Així doncs, probablement, sigui una combinació d'ambdues, la particular nanoestructura i la incorporació de fluor, el que atorgui aquesta baixa resistivitat als

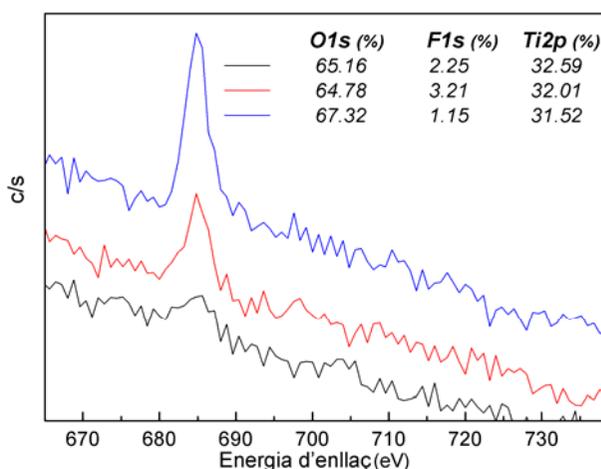


Figura 2.23 Espectre XPS de la zona d'energia d'enllaç de F1s de tres mostres diferents anoditzades en les mateixes condicions. A la taula resum, es pot veure el contingut relatiu de cadascun dels elements que s'han quantificat.

nanotubs de TiO₂ tot i la seva policristal·linitat.

Caracterització òptica.

L'espectre de reflectància difosa d'una de les mostres tractades a 500°C en atmosfera d'oxigen es mostra a la figura 2.24, juntament amb els corresponents a les mostres de sol-gel i etilenglicol. A diferència del cas dels nanotubs anoditzats amb etilenglicol, l'espectre d'absorció dels nanotubs de DMSO és gairebé idèntic a l'obtingut amb TiO₂ sol-gel. A diferència del primer, el gruix de la capa anoditzada és considerablement superior, ~ 3 μm en el cas de l'anodització en EG i ~ 36 μm en el cas de l'anodització en DMSO. Aquest fet, descarta l'opció que la fase rútil que es forma entre la capa anoditzada i el substrat de titani tingui cap influència sobre les propietats òptiques d'aquest tipus de nanotubs. D'altra banda, tenint en compte la policristal·linitat dels nanotubs anoditzats en DMSO sembla lògic pensar que, tot i l'estructura tubular, les seves característiques òptiques han de ser molt similars a les mostres de pols policristal·lines de TiO₂ sol-gel.

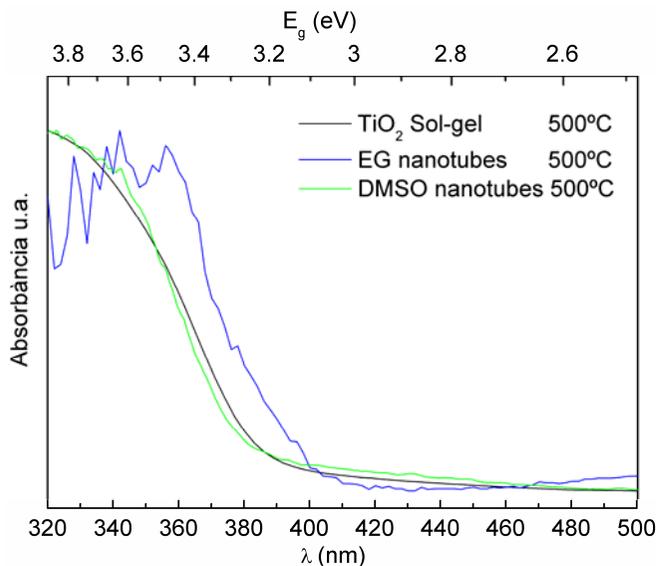


Figura 2.24 Uv-vis DRS de les mostres de TiO₂ sol-gel, nanotubs d'etilen glicol i nanotubs de dimetil sulfòxid. Totes tractades a 500°C.

Mesures fotoelectroquímiques (PEC)

A la figura 2.25 hem representat l'eficiència de fotoconversió d'una mostra de nanotubs de TiO₂ anoditzada en DMSO juntament amb les obtingudes per nanotubs de TiO₂ anoditzats en EG i TiO₂ sol-gel. La millora en la eficiència màxima del 40% respecte al cas de l'anodització en EG es atribueix a la major superfície dels nanotubs de DMSO donada per la longitud dels nanotubs (36 μm de DMSO davant de 4μm de EG) i per la policristal·linitat d'aquests. Com en el cas dels nanotubs obtingut per anodització en EG, podem estimar geomètricament la superfície efectiva dels nanotubs obtinguts en electròlit DMSO.

En primer lloc assumirem que els nanotubs són perfectament llisos per tal de facilitar els càlculs. En segon lloc, i a diferència del cas dels nanotubs d'EG, donat que la distribució dels nanotubs de DMSO és molt arbitrària vàrem optar per eliminar la capa de nanotubs i observar les marques que deixen aquests sobre el substrat de titani. D'aquesta manera, vàrem poder determinar la distribució promig per unitat de superfície dels nanotubs (figura 2.26). Si considerem una distància promig entre nanotubs de 0.7 μm i tenint en compte que la gran part de la superfície vindrà donada per les parets internes i externes d'aquest, l'expressió que ens determina la superfície específica és,

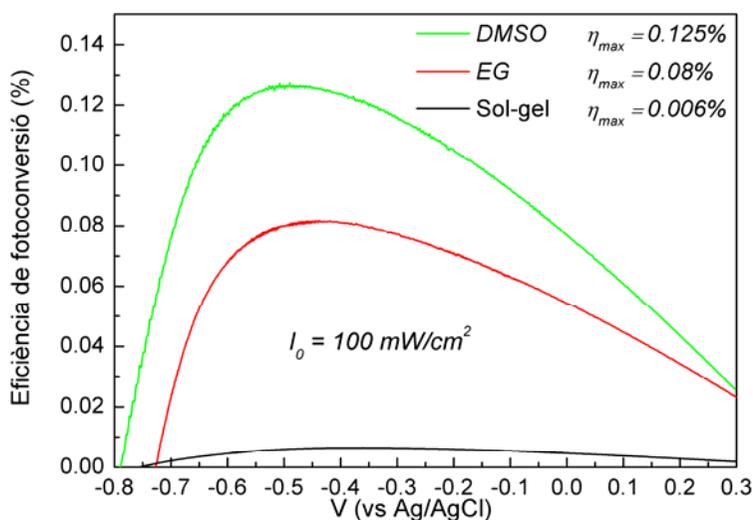


Figura 2.25 Eficiència de fotoconversió dels nanotubs de TiO₂ anoditzats en DMSO, juntament amb les eficiències obtingudes amb nanotubs en EG i TiO₂ sol-gel, sota llum solar simulada amb una intensitat de 100 mW/cm².

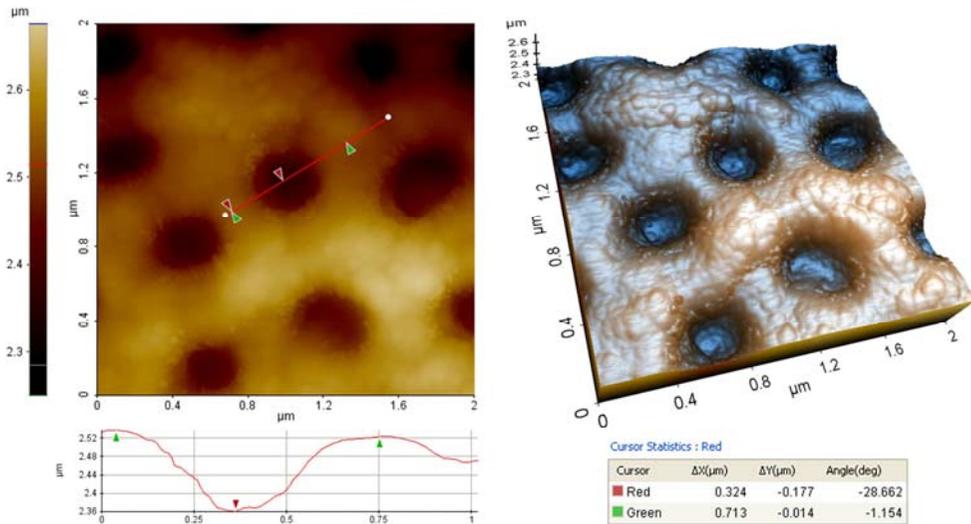


Figura 2.26 Imatge topogràfica i 3D d'AFM de la superfície del titani metàl·lic després de fer saltar la capa anoditzada.

$$\frac{2\pi L(r+R)}{\sqrt{3}D^2} \quad (2)$$

, on L és la longitud dels nanotubs ($36 \mu m$), r i R els radis intern i extern dels nanotubs ($r = 0.150 \mu m$ i $R = 0.365 \mu m$) i D la distància promig entre nanotubs ($D = 0.7 \mu m$). El factor de rugositat obtingut és de $S = 137.2$, és a dir, unes dues vegades el factor obtingut en el cas dels nanotubs anoditzats amb etilenglicol ($S = 66$). Tot i que l'eficiència dels nanotubs de DMSO no duplica la obtinguda amb els nanotubs de EG, la diferència de superfície entre ambdós pot explicar el millor comportament que hem obtingut amb els nanotubs de DMSO.

Conclusions

En aquest capítol hem analitzat diverses de les rutes de síntesi que permeten obtenir nanoestructures de TiO_2 amb característiques ben diferents. La síntesi sol-gel permet l'obtenció de pols de TiO_2 amb certa estructura porosa i amb una gran superfície activa d'una manera senzilla i poc costosa. És tracta d'una tècnica fàcilment escalable, però té l'inconvenient que per a certes aplicacions, com ara en l'ús de fotoànodes, cal dipositar el material sobre un substrat conductor. En el nostre cas, vàrem utilitzar vidre ITO com a substrat i la tècnica d'aerografia per dipositar el material. Aquesta tècnica, tot i que permet la formació de capes força uniformes i primes, té com a contrapartida la pèrdua de grans quantitats de material durant el procés. Pel que fa a les propietats fotocatalítiques, el rendiment obtingut amb aquest tipus de mostres en la foto generació d'hidrogen amb llum solar era molt baix. Degut a l'aleatorietat de la nanoestructura formada, els camins de percolació dels electrons fotogenerats a la superfície esdevenen molt llargs i amb un gran nombre de centres de recombinació que eviten que els electrons puguin ser extrets cap el circuit extern abans no recombinin.

Amb l'objectiu d'obtenir nanoestructures més ordenades que permetin la bona conducció dels electrons a través de la nanoestructura es va optar per l'anodització de titani. Aquesta mena de síntesi, a part de proporcionar nanoestructures altament ordenades com els nanotubs, també tenia l'avantatge que aquestes nanoestructures com es feien créixer directament sobre un material conductor (titani metàl·lic) no els hi calia cap mena de tractament posterior per a formar el fotoànode. El propi substrat de titani metàl·lic servia de contacte elèctric. Variant l'electròlit utilitzat durant l'anodització vàrem poder obtenir dues estructures formades per nanotubs però amb característiques ben diferents. Amb dimetil sulfòxid (DMSO) vàrem obtenir capes de nanotubs amb longituds de desenes de micres. Aquest nanotubs, un cop realitzat el tractament tèrmic corresponent, presentaven unes parets policristal·lines que augmentaven la seva superfície activa. Mitjançant la caracterització d'un sol nanotub es va poder comprovar que la seva conductivitat, que en principi podria veure's afectada per la policristalinitat de les parets dels nanotubs, era de l'ordre de magnitud d'un monocristall d'anatasa.

Per altra banda, fent servir etilen glicol (EG) com a electròlit s'obtenien també nanotubs, però amb una ordenació superior als anteriors. A diferència dels obtinguts amb DMSO, aquests formaven una capa uniforme amb les parets dels nanotubs enganxades entre sí. També tenien la limitació que, en fer créixer la capa de nanotubs en longitud, aquesta es despenia espontàniament del substrat degut a les tensions superficials. Així doncs, aquests estaven limitats a una longitud de poques micres.

Les prestacions com a ànodes d'aquests materials varen resultar ser molt superiors que no pas les obtingudes amb les pols de TiO_2 obtingudes per sol-gel. De entre els dos tipus de nanotubs, els de DMSO presentaven un rendiment superior que vàrem atribuir a la major superfície activa d'aquestes mostres i probablement al fet, corroborat per XPS, que degut a la utilització de HF com a font de fluorurs, els nanotubs contenien una quantitat prou significativa de F a la seva estructura cristal·lina que introduïen vacants d'oxigen i per tant una millor conductivitat.

Referències

- [1] Brinker C J and Scherer G W 1990 *Academic Press*
- [2] Nagpal V J, Davis R M and Riffle J S 1994 *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **87** 25-31
- [3] Guisbiers G, Overschelde O V and Wautelet M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 103121
- [4] Madhusudan Reddy K, Manorama S V and Ramachandra Reddy A 2003 *Mater. Chem. Phys.* **78** 239-45
- [5] Benkstein K D, Kopidakis N, van de Lagemaat J and Frank A J 2003 *The Journal of Physical Chemistry B* **107** 7759-67
- [6] de Jongh P E and Vanmaekelbergh D 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3427
- [7] Leng W H, Barnes P R F, Juozapavicius M, O'Regan B C and Durrant J R *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1** 967-72
- [8] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, Hu W C, Singh R S, Chen Z and Dickey E C 2001 *J. Mater. Res.* **16** 3331-4
- [9] Varghese O K, Gong D, Paulose M, Ong K G, Dickey E C and Grimes C A 2003 *Advanced Materials* **15** 624-7
- [10] Zhu K, Neale N R, Miedaner A and Frank A J 2007 *Nano Lett.* **7** 69-74
- [11] Wang H W, Ting C F, Hung M K, Chiou C H, Liu Y L, Liu Z W, Ratinaç K R and Ringer S P 2009 *Nanotechnol.* **20**
- [12] Mor G K, Shankar K, Paulose M, Varghese O K and Grimes C A 2005 *Nano Lett.* **5** 191-5
- [13] Wolcott A, Smith W A, Kuykendall T R, Zhao Y P and Zhang J Z 2009 *Small* **5** 104-11
- [14] Varghese O K, Paulose M, Latempa T J and Grimes C A 2009 *Nano Lett.* **9** 731-7
- [15] Woolerton T W, Sheard S, Reisner E, Pierce E, Ragsdale S W and Armstrong F A J. *Am. Chem. Soc.* **132** 2132-3
- [16] Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, David D, Perrin M Y and Aucouturier M 1999 *Surf. Interface Anal.* **27** 629-37
- [17] Macak J M, Tsuchiya H and Schmuki P 2005 *Angewandte Chemie-International Edition* **44** 2100-2
- [18] Macak J M, Tsuchiya H, Taveira L, Aldabergerova S and Schmuki P 2005 *Angewandte Chemie-International Edition* **44** 7463-5
- [19] Macak J M, Sirotna K and Schmuki P 2005 *Electrochim. Acta* **50** 3679-84
- [20] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, Shankar K and Grimes C A 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 2011-75
- [21] Patermarakis G and Karayannis H S 1995 *Electrochim. Acta* **40** 2647-56
- [22] Digby D M 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** L27-L30
- [23] Diggle J W, Downie T C and Goulding C W 1970 *Electrochim. Acta* **15** 1079-93
- [24] Parkhutik V P and Shershulsky V I 1992 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25** 1258
- [25] Thompson G E 1997 *Thin Solid Films* **297** 192-201
- [26] Siejka J and Ortega C 1977 *J. Electrochem. Soc.* **124** 883-91
- [27] Pakes A, Thomson G E, Skeldon P and Morgan P C 2003 *Corros. Sci.* **45** 1275-87
- [28] Jan M M, Hiroaki T, Luciano T, Saule A and Patrik S 2005 *Angewandte Chemie International Edition* **44** 7463-5
- [29] Ruan C, Paulose M, Varghese O K, Mor G K and Grimes C A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 15754-9
- [30] Taveira L V, Macak J M, Tsuchiya H, Dick L F P and Schmuki P 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** B405-B10
- [31] Tsuchiya H, Macak J M, Taveira L, Balaur E, Ghicov A, Sirotna K and Schmuki P 2005 *Electrochem. Commun.* **7** 576-80
- [32] Shankar K, Mor G K, Prakasam H E, Yoriya S, Paulose M, Varghese O K and Grimes C A 2007 *Nanotechnol.* **18**
- [33] Paulose M, Shankar K, Yoriya S, Prakasam H E, Varghese O K, Mor G K, Latempa T A, Fitzgerald A and Grimes C A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16179-84
- [34] Yoriya S, Paulose M, Varghese O K, Mor G K and Grimes C A 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13770-6
- [35] Mohapatra S K, Misra M, Mahajan V K and Raja K S 2007 *J. Catal.* **246** 362-9
- [36] Hurum D C, Agrios A G, Gray K A, Rajh T and Thurnauer M C 2003 *The Journal of Physical Chemistry B* **107** 4545-9
- [37] Li J, Hoffmann M, Shen H, Fabrega C, Prades J D, Andreu T, Hernandez-Ramirez F and Mathur S 2010 *submitted*
- [38] Marin F I, Hamstra M A and Vanmaekelbergh D 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 1137-42
- [39] Lutich A A, Gaponenko S V, Gaponenko N V, Molchan I S, Sokol V A and Parkhutik V 2004 *Nano Lett.* **4** 1755-8
- [40] Kaneko K and Ishii C 1992 *Colloids Surf.* **67** 203-12
- [41] Barbieri O, Hahn M, Herzog A and Kötzt R 2005 *Carbon* **43** 1303-10
- [42] Fabrega C, Hernandez-Ramirez F, Prades J D, Jimenez-Diaz R, Andreu T and Morante J R 2010 *Nanotechnol.* **21** 445703

- [43] Hernandez-Ramirez F, Tarancon A, Casals O, Rodriguez J, Romano-Rodriguez A, Morante J R, Barth S, Mathur S, Choi T Y, Poulidakos D, Callegari V and Nellen P M 2006 *Nanotechnol.* **17** 5577-83
- [44] Strelcov E, Dmitriev S, Button B, Cothren J, Sysoev V and Kolmakov A 2008 *Nanotechnol.* **19**
- [45] Prades J D, Jimenez-Diaz R, Hernandez-Ramirez F, Barth S, Cirera A, Romano-Rodriguez A, Mathur S and Morante J R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93**
- [46] Prades J D, Jimenez-Diaz R, Hernandez-Ramirez F, Barth S, Pan J, Cirera A, Romano-Rodriguez A, Mathur S and Morante J R 2009 *International Journal of Nanotechnology* **6** 860-9
- [47] Hernandez-Ramirez F, Tarancon A, Casals O, Pellicer E, Rodriguez J, Romano-Rodriguez A, Morante J R, Barth S and Mathur S 2007 *Physical Review B* **76**
- [48] Fan Z Y, Wang D W, Chang P C, Tseng W Y and Lu J G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5923-5
- [49] Akl A A, Kamal H and Abdel-Hady K 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 8651-6
- [50] Tang H, Prasad K, Sanjines R, Schmid P E and Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042-7
- [51] Huber B, Gnaser H and Ziegler C 2004 *Surf. Sci.* **566-568** 419-24
- [52] Forro L, Chauvet O, Emin D, Zuppiroli L, Berger H and Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 633-5
- [53] Knauth P 2002 *J. Solid State Electrochem.* **6** 165-71
- [54] Toshio S, Igor K, Harlan U A and Philippe C 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 2007-14
- [55] Li D, Ohashi N, Hishita S, Kolodiazhnyi T and Haneda H 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 3293-302
- [56] Li D, Haneda H, Hishita S, Ohashi N and Labhsetwar N K 2005 *J. Fluorine Chem.* **126** 69-77

Capítol 3

Enginyeria de bandes

Donades les limitacions intrínseques de l'òxid de titani degut a la seva baixa absorció a la regió visible de l'espectre solar com a conseqüència de la seva elevada banda prohibida (3.2 eV), en aquest capítol ens centrarem en les possibles millores que se'n poden derivar de la modificació química i/o estructural mitjançant la incorporació d'elements estranys en el si de la matriu de l'òxid de titani. Diferenciarem entre additius catiónics i aniònics i més concretament en la incorporació de ferro i nitrogen, respectivament. Estudiarem com afecta la presència d'aquests elements en les propietats òptiques i elèctriques dels nostres materials i com podem controlar el seu impacte en aquestes propietats.

3.1 Additius catiónics

Com hem pogut comprovar en el capítol anterior els avantatges principals de l'òxid de titani com a material fotocatalític són les seves raonables propietats òptiques i elèctriques, una bona activitat fotocatalítica, i especialment, el seu baix cost, excel·lent estabilitat química i la seva no toxicitat [1, 2]. Però, la seva aplicació pràctica es veu molt limitada per la seva baixa eficiència i una banda prohibida molt ampla, la qual requereix de radiació ultraviolada (UV) com a font d'excitació.

Un mètode habitual per a superar aquestes limitacions és la modificació de l'òxid de titani amb metalls de transició com additius [3, 4]. Els metalls de transició poden introduir nous nivells energètics a l'interior de la banda prohibida de l'òxid de titani, els quals milloren la seva absorció a la part visible de l'espectre. Ara bé, les propietats fotocatalítiques no depenen només de la llum absorbida, si no que també són molt sensibles a la concentració de dopant i la localització i estat químic en que es pugui trobar l'element introduït. Com a exemple, tot i que hi ha consens en quant a que els cations de Fe^{+3} promouen l'absorció de llum del TiO_2 , introduint trampes poc profundes, el seu rol

catalític durant els processos de foto oxidació segueix sent controvertit [5-9]. Aquesta controvèrsia sorgeix principalment de les diferents rutes de síntesis seguides i dels diferents processos post-síntesis utilitzats pels diferents autors. Aquesta diversificació en els mètodes aplicats ha resultat en una gran varietat d'estats químics i llocs de localització del ferro que fan inviable una comparació fiable entre els treballs anteriors.

Existeixen diverses estratègies per a introduir aquests metalls de transició en catalitzadors basats en òxids metàl·lics. En general, es poden classificar en dos grans grups depenen de la localització de l'additiu: i) aquells que incorporen l'additiu a la superfície de l'òxid, com la impregnació [10-12]; ii) aquells que incorporen l'ió a l'interior de la xarxa cristal·lina de l'òxid en qüestió, tals com els mètodes sol-gel [13-16].

En el primer enfocament, el que es busca és l'introducció directa de l'additiu a la superfície de l'òxid [17, 18]. Amb aquesta estratègia, les càrregues addicionals són fotogenerades directament a la superfície de l'òxid on les reaccions catalítiques tenen lloc. Però l'eficiència en l'introducció d'estats electrònics a la banda prohibida de l'òxid metàl·lic és molt limitada. La impregnació, habitualment resulta en un molt baix rendiment en l'inserció d'ions en llocs substitucionals de la xarxa, donant lloc a l'acumulació d'aquests a la superfície de l'òxid formant clústers independents. Com a exemple, el recuit de TiO_2 impregnat amb ferro condueix a la formació de Fe_2TiO_3 o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a la superfície del TiO_2 [19]. La presència d'aquests clústers és desavantatjosa, ja que la seva activitat fotocatalítica és pobre i a més, redueixen la densitat de llocs superficials per a l'absorció i la fotocàtalsis.

Un enfocament alternatiu consisteix en aconseguir un major rendiment en la incorporació dels additius en llocs substitucionals de la xarxa per a maximitzar la densitat de trampes poc profundes i per tant, l'absorció de llum. Com que aquesta aproximació no busca la localització en superfície de la substància additiva, el seu principal desavantatge és el baix rendiment en portadors fotogenerats que assoleixen la superfície de l'òxid i així, poder participar en la reacció catalítica [8]. En aquest tipus de síntesis, el procés tèrmic posterior té com a objectiu la difusió de l'additiu cap a la superfície. Però, aquest tractament tèrmic pot resultar en una segregació dels additius en forma de clústers [19].

Aquest segon procediment té importants avantatges tecnològics, com ara el major rendiment en la obtenció d'ions aïllats introduïts i un cost de processament

significativament més baix, associat a la reducció del nombre d'etapes involucrades en el procés. No obstant això, la complexitat en la caracterització del material resultant i la dependència addicional del producte final en les etapes de processament, s'ha traduït en un major grau de discrepància entre els resultats obtinguts per diversos autors.

De entre tots els metalls de transició el que ha generat majors discrepàncies i alhora millors resultats és el ferro, i concretament en la seva forma oxidada de Fe^{+3} . Per a estudiar l'efecte del catió Fe^{+3} en les propietats de l'òxid de titani, donat que l'objectiu és introduir-lo en el si de la matriu del TiO_2 , vàrem escollir la síntesi sol-gel, ja que aquesta permet la incorporació dels cations a l'interior de la xarxa des de els seus moments inicials.

Així doncs, en aquest apartat tenim com a objectiu clarificar la dependència en els processos de recuit dels estats químics i localització dels cations de ferro en el TiO_2 obtingut per sol-gel. Fent ús de la tècnica de Ressonància Paramagnètica d'electrons (EPR), vàrem investigar l'entorn local dels cations de ferro incorporats a la xarxa cristal·lina del TiO_2 . Les dades ens permetran correlacionar les propietats estructurals, electròniques i de superfície de l'òxid de titani amb la seva activitat fotocatalítica. D'aquest treball va sorgir una publicació (*Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2010, **211** 170-5, Apèndix C).

Síntesis TiO_2 sol-gel amb Fe^{+3} com additiu.

La síntesis d'òxid de titani dopat amb ferro es va dur a terme mitjançant la ruta sol-gel descrita en el capítol 1. A la dissolució 0.5M d'isopropòxid de titani s'afegí aigua acidificada juntament amb el precursor de Fe^{+3} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99.99%) per obtenir les següents concentracions atòmiques: 0.16, 0.33, 0.49 i 0.65%_{at.}. El sol produït s'agità durant 24 h i finalment, es filtrà i netejà diverses vegades amb aigua doblement desionitzada. El producte obtingut es deixà assecar a 50°C durant 24 h, per finalitzar amb un tractament tèrmic a diferents temperatures (200, 400, 500, 550, 600 i 800°C).

Caracterització estructural.

A les figures 3.1 es mostren l'evolució dels espectres de XRD en funció del contingut de ferro ($T = 550^\circ\text{C}$) i de la temperatura de calcinació (mostra $0.49\%_{\text{at}}$), respectivament. A la Taula 1 estan recollides les dades corresponents a la ràtio entre les concentracions de les diferents fases cristal·logràfiques en que pot aparèixer el $\text{TiO}_2^{(1)}$ i l'estimació de la mida de gra d'aquestes fases⁽²⁾. També es faciliten les concentracions de ferro obtingudes per ICP (apèndix A) juntament amb les concentracions nominals calculades prèviament. Com es pot veure, existeix una gran similitud entre les dues concentracions, el que confirma l'excel·lent eficiència en la incorporació del ferro de la ruta de síntesis emprada. Totes les mostres, exceptuant la de TiO_2 pur, presenten una barreja de fases anatasa (JCPDS 21-1272) i brookita (JCPDS 29-1360). De l'anàlisi de les dades de la taula 1, es pot inferir que aparentment no hi ha cap dependència en la quantitat de brookita a les en funció del contingut de ferro de les mostres. D'altra banda, la presència de fase brookita disminueix amb la temperatura de calcinació de les mostres, de manera que a 600°C aquesta fase esdevé residual (8%) i la fase rútil (JCPDS 21-1276) comença a aparèixer. Finalment, a 800°C , el rútil és la fase dominant. De fet, una anàlisi més detallada de l'espectre a 800°C (Figura 3.2) revela l'aparició d'una petita traça de pseudobrookita (JCPDS 41-1432). La presència de traces d'aquest material es justifica pel fet que la fase brookita

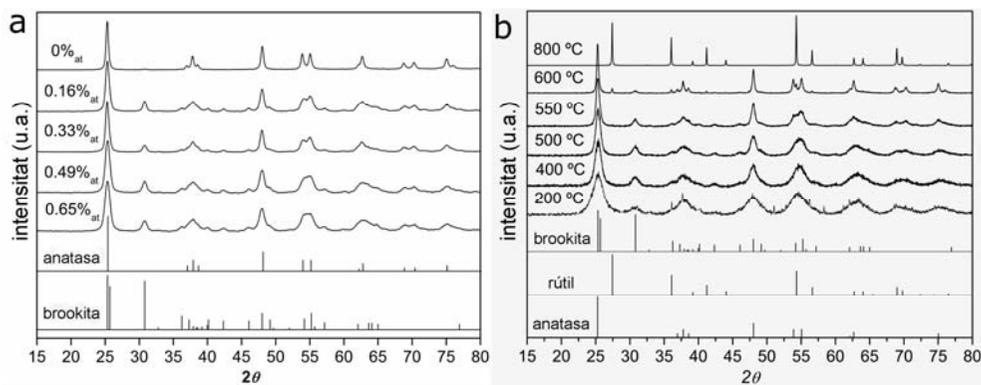


Figura 3.1 a) Espectres de XRD de les mostres amb diferents continguts de Fe^{+3} ($0\%_{\text{at}}$, $0.16\%_{\text{at}}$, $0.33\%_{\text{at}}$, $0.49\%_{\text{at}}$, $0.65\%_{\text{at}}$) tractades a 550°C . **b)** Espectres de XRD de la mostra $\text{TiO}_2\text{-Fe}(0.49)$ a diferents temperatures de recuit (200 , 400 , 500 , 550 , 600 i 800). A totes dues imatges es mostren els patrons de difracció de les fases anatasa, brookita i rútil.

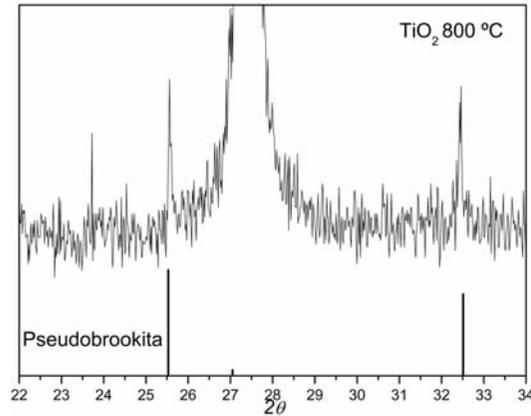


Figura 3.2 Espectre XRD de la mostra tractada a 800°C en la regió on apareixen els pics principals de la pseudobrookita.

actua com a llavor per a la formació de la pseudobrookita, en preferència a la hematites, proporcionant una superfície cristal·logràfica similar. La mida promig del domini cristal·logràfic de cadascuna de les fases es va calcular fent ús de la fórmula de Scherrer aplicada als pics (101), (110) i (211) corresponents a la anatasa, rútil i brookita respectivament. S’observa una clara influència en la mida de gra degut a la presència de ferro. Efectivament, la mida de gra és dues vegades més gran en el cas del TiO₂ pur que per a les mostres amb ferro. Tal inhibició del creixement del domini cristal·logràfic a causa de la presència de metalls de transició en el si de la matriu de TiO₂ està ben documentada en treballs anteriors [20].

TAULA 3.1: Composició de fases ⁽¹⁾, mida domini cristal·lí ⁽²⁾ i mesures BET de les mostres de TiO₂-Fe en funció del contingut de ferro (550°C) i la temperature de recuit (0.49 %_{at}).

	Composició de fases	BET (m ² /g)	Mida domini cristal·lí (diàmetre en nm)		
			Anatasa	Brookita	Rútil
TiO ₂	A	19.58	22.8	-	-
TiO ₂ -0.16 (0.18)*	A, B (34 %)	31.12	10.4	11.6	-
TiO ₂ -0.33 (0.35)*	A, B (31 %)	30.45	11.3	12.7	-
TiO ₂ -0.49 (0.49)*	A, B (30 %)	28.86	14.7	13.5	-
TiO ₂ -0.65 (0.60)*	A, B (34 %)	26.35	14.3	15.9	-
TiO ₂ -400	A, B (35 %)	79.20	7.9	8.1	-
TiO ₂ -500	A, B (39 %)	45.91	10.5	9.8	-
TiO ₂ -550	A, B (30 %)	28.86	14.7	13.5	-
TiO ₂ -600	A, B (8 %)	2.61	29.3	15.4	50.3
TiO ₂ 800	R	2.17	-	-	85.2

* Percentatge atòmic experimental obtingut per ICP.

Caracterització òptica.

A ull nu, les mostres dopades amb ferro mostren una gradació de color que va des d'un groc ataronjat per a la mostra amb un nivell de ferro més baix (0.16%_{at.}), fins a un vermell fosc per a la mostra amb major quantitat de ferro afegit (0.65%_{at.}). De manera similar, el color també es va enfosquant a mida que apliquem el tractament tèrmic a major temperatura.

Els espectres de UV-vis en funció del contingut de ferro i de la temperatura de calcinació es mostren a la figura 3.3. L'evolució que s'observa és paral·lela a la gradació de color mencionada anteriorment. L'absorció de llum augmenta amb el contingut de ferro i amb la temperatura de calcinació. La presència de ferro en el material s'associa amb la banda d'absorció a la regió del visible, per sobre dels 400 nm. Aparentment, es poden distingir dues components que contribueixen a la millora de l'absorció a la zona del visible. Les dues contribucions tenen el seu origen en la presència de Fe⁺³. La primera, l'excitació dels electrons 3d del Fe⁺³ a la banda de conducció del TiO₂ (transició de transferència de càrrega), té lloc al voltant dels 415 nm, d'acord amb els nivells energètics proposats [21]. La segona, consisteix en una banda ampla centrada als 500 nm que s'associa a la transició d-d del Fe⁺³ o a la transició de transferència de càrrega entre ions de ferro (Fe⁺³ + Fe⁺³ → Fe⁺⁴ + Fe⁺²) [21, 9, 4].

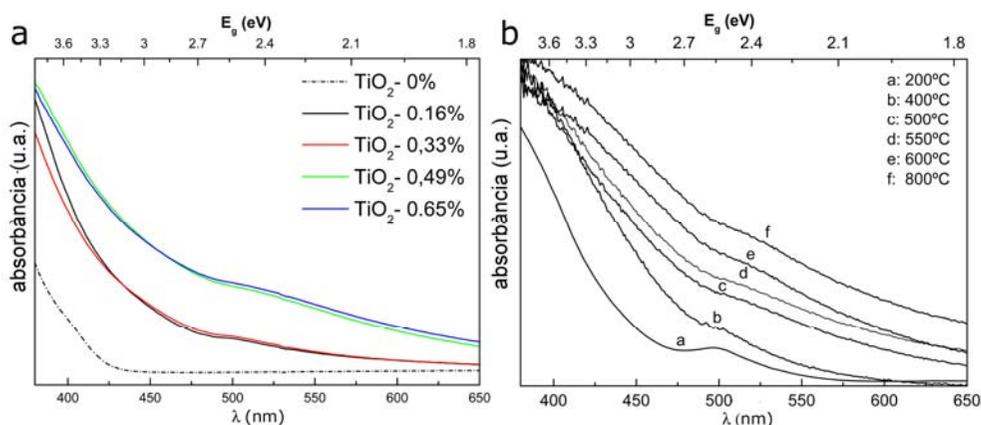


Figura 3.3 a) Espectres UV-vis DRS amb diferents continguts de Fe⁺³ i tractades a 550°C i b) de la mostra TiO₂(0.49) tractada a diferents temperatures (200, 400, 500, 550, 600, 800).

Ressonància Paramagnètica d'Electrons.

Els espectres d'EPR (apèndix A) en funció del contingut de ferro i de la temperatura de calcinació es mostren a la figura 3.4. Es poden discernir clarament, en tots els espectres, dues bandes de ressonància que corresponen als cations de ferro. Aquestes bandes estan centrades en un factor giromagnètic de $g = 4.3$ i $g = 2.00$ [22-24]. El primer, $g = 4.3$, s'assigna habitualment a una configuració d'espín alt amb un entorn ròmbic altament distorsionat com ara la fase anatasa. Alguns autors argumentaren que aquesta senyal està relacionada amb vacants d'oxigen i/o degut a la presència de cations de ferro en una estructura ortoròmbica com ara la brookita [25, 26]. La ressonància $g = 4.3$ augmenta amb el contingut de ferro introduït (figura 3.4a). Aquesta tendència reforça la idea que la incorporació de cations de ferro en posicions substitucionals introdueix vacants d'oxigen a la matriu de TiO_2 , ja que del que es desprèn de les dades obtingudes per XRD el contingut de la fase brookita no varia substancialment amb l'augment de la quantitat de ferro introduït. D'altra banda, aquesta mateixa ressonància disminueix notablement a mida que la temperatura de calcinació es major (figura 3.4b). En estudis previs d'EPR en mostres de rútil impregnades amb ferro varen observar com la ressonància $g = 4.3$ creixia quan s'aplicava el tractament tèrmic. Els autors associaven tal tendència a la difusió dels ions de ferro des de la seva localització inicial a la superfície del TiO_2 , cap al interior de la xarxa [27].

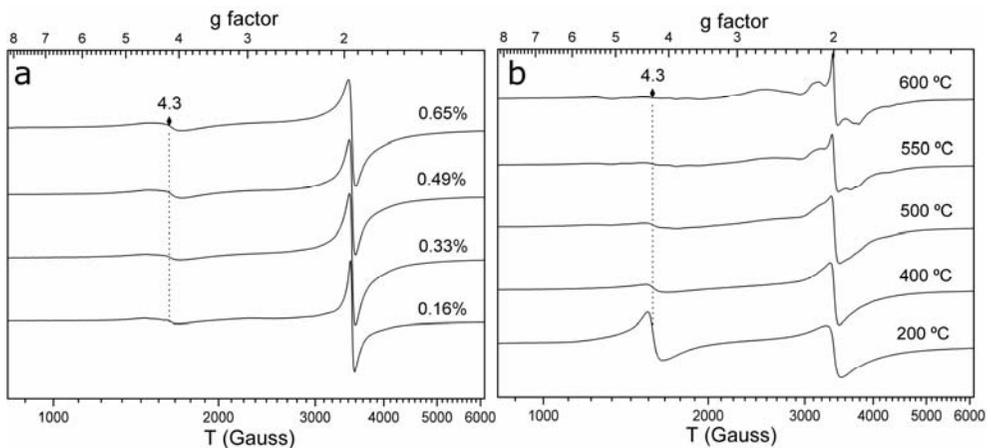


Figura 3.4 a) Espectres d'EPR amb diferents continguts de Fe^{+3} i tractades a 550°C i **b)** de la mostra $\text{TiO}_2(0.49)$ tractada a diferents temperatures (200, 400, 500, 550, 600, 800).

El fet que nosaltres observem el comportament oposat ho associem a una segregació parcial cap a la superfície dels ions de ferro amb la temperatura de calcinació. Cal remarcar, que en el cas que ens ocupa, el dopant està íntimament incorporat des del inici amb el gel amorf. El procés de calcinació, a mida que cristal·litza l'òxid de titani, promou la difusió i segregació dels ions de ferro.

De fet, l'evolució amb la temperatura del pic de ressonància $g = 4.3$ es pot correlacionar amb el de $g = 2.00$. Aquest senyal està originat per dos ressonàncies solapades [23]: i) Un pic ample que correspon a cations de Fe no isolats, que sovint s'assignen a la presència de fases riques en ferro com ara òxid de ferro o pseudobrookita [22, 20, 21]; ii) i un pic més estret que correspon a cations de ferro isolats coordinats amb una simetria octaèdrica en posicions substitucionals de la matriu d'anatasa.

A mida que augmenta la temperatura de calcinació es pot apreciar (figura 3.4b) com aquestes dues contribucions a la banda $g = 2.00$ es van fent més evidents, fins que a 600°C queden clarament diferenciades. D'altra banda, en el cas dels espectres d'EPR en funció del contingut de ferro (figura 3.4a) no s'aprecia aquest solapament de bandes, tot i que si s'observa un eixamplament progressiu a mida que augmenta la quantitat de ferro.

Per tal de confirmar la presència de les diferents contribucions a la banda de ressonància $g = 2.00$ s'ha dut a terme una deconvolució en funcions Lorentzianes de l'espectre d'EPR en la seva forma integral. Com a exemple, a la figura 3.5, es pot apreciar la forma integral del espectre d'EPR de la mostra amb $0.16\%_{\text{at}}$ amb la corresponent simulació dels quatre pics (imatge superior), juntament amb la forma diferencial dels pics deconvolucionats (imatge inferior). Aquests ajustos revelen l'existència d'una banda força ampla al voltant de $g = 2.9$ que no s'aprecia als espectres en la seva forma diferencial original. Aquesta banda de ressonància, rarament reportada, té el seu origen en l'acoblament ferromagnètic de cations de ferro que es troben molt propers uns als altres. Les anàlisis d'EPR a diferents temperatures de treball corroboren que l'evolució de la banda de ressonància corresponent a aquests centres no segueixen la llei de Curie [28, 23].

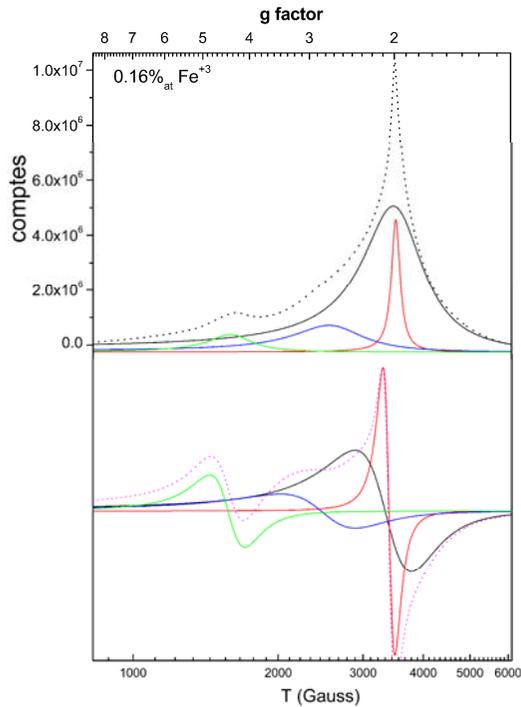


Figura 3.5 Forma integrada de l'espectre d'EPR de la mostra $\text{TiO}_2(0.16)$ amb la corresponent deconvolució (superior). Reconstrucció de la senya original de l'espectre d'EPR a partir de la deconvolució (inferior).

La figura 3.6a mostra les àrees dels pics deconvolucionats que contribueixen a la banda de ressonància de $g = 2$ en funció del contingut de ferro nominal. Mentre que l'àrea del pic estret es manté pràcticament constant, l'àrea del pic ample, que correspon a cations de ferro no isolats, augmenta amb el contingut de ferro. Aquesta tendència respon al fet

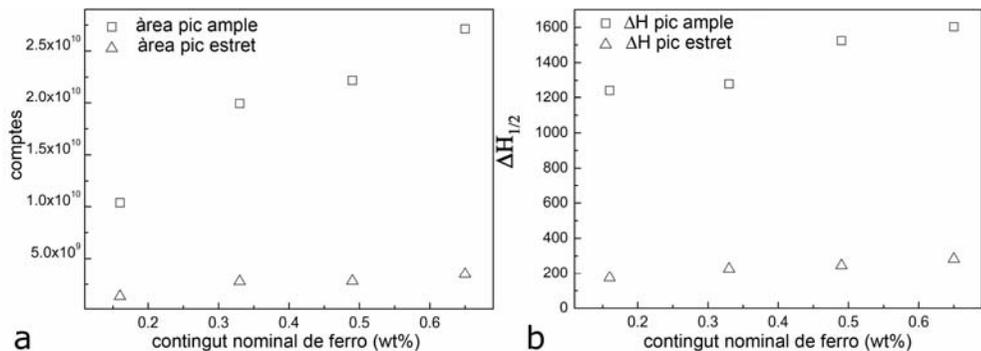


Figura 3.6 a) Àrea dels dos pics deconvolucionats de la senyal $g = 2.00$ i **b)** Representació de l'amplada a mitja alçada d'aquests pics en funció del contingut

que en afegir ferro, aquest, en lloc de crear cations de ferro isolats promou la creació de regions amb gran densitat de cations de ferro. Certament, en afegir més quantitat de ferro, la possibilitat que aquest es situï a regions lliures de cations de ferro es cada cop més complicada. Un altre aspecte important a estudiar és l'evolució de l'amplada dels pics deconvolucionats. En un espectre d'EPR, l'amplada dels pics està relacionada amb els temps de relaxació de les transicions d'espín, la qual és inversament proporcional a l'amplada del pic de ressonància (ΔH). En aquest fenomen estan involucrats dos mecanismes: la relaxació espín-xarxa i la espín-espín. El primer d'ells, descriu la dependència amb la temperatura de la interacció d'un electró en un estat energètic excitat amb els fonons de la xarxa. El segon mecanisme consisteix en una transferència d'energia provinent d'un electró en un nivell d'espín superior cap a un electró en un nivell inferior d'espín. Evidentment, per a que aquest mecanisme tingui lloc, els centres paramagnètics han d'estar molt a la vora uns dels altres. A la figura 3.6b hem representat l'amplada dels pics en funció del contingut de ferro. Com es pot apreciar, només el pic més ample evoluciona apreciablement, augmentant la seva amplada a mida que incorporem ferro a l'estructura. Aquest resultat és consistent amb l'assumpció que aquest pic està directament relacionat amb cations de ferro localitzats a regions amb alta concentració d'espècies de ferro. Efectivament, quan incorporem més i més cations de ferro a la xarxa, aquests tindran cada cop més probabilitats de trobar-se envoltats per altres cations de ferro, promovent d'aquesta manera les interaccions espín-espín. D'altra banda, el fet que l'amplada del pic estret roman pràcticament constant en afegir ferro, reforça la nostra assignació d'aquest pic de ressonància a cations de ferro isolats.

Finalment, remarcar que els nostres espectres d'EPR difereixen notablement d'altres reportats prèviament basats en materials obtinguts via impregnació de ferro o per mètode d'estat sòlid [29-31]. Les discrepàncies sorgeixen en última instància, de la diferència fonamental entre les dues estratègies de síntesi. Quan introduïm ferro després de la cristallització del TiO_2 , els cations de ferro queden localitzats principalment a la superfície de l'òxid, i solsament a altes temperatures aquests difonen a l'interior de la xarxa cristal·lina. Tanmateix, a altes temperatures el TiO_2 no es pas anatasa, si no rútil. I per tant, els cations de ferro estaran incorporats a la matriu de rútil. D'altra banda, la nostra ruta de

síntesi, que s'inicia amb la barreja dels precursors a nivell molecular, permet la incorporació dels cations de ferro a l'interior de la xarxa des de els seus moments inicials. Durant el recuit a altes temperatures, els cations de ferro segreguen i finalment, es formen fases riques en ferro, com ara la pseudobrookita.

Activitat fotocatalítica: degradació de blau de metilè (MB)

Com ja vàrem veure en el capítol de sol-gel, en mesures de PEC el transport d'electrons a través de la capa de material és un factor determinant en l'eficiència final del material. Per a poder estudiar les propietats fotocatalítiques del TiO_2 amb ferro sense la possible interferència dels fenòmens de transport a través del material vàrem sotmetre els nostres materials al conegut test de *degradació de blau de metilè* (apèndix B).

A la figura 3.6, hem representat la relació d'absorbàncies entre el temps inicial zero (sense il·luminació) i les diferents alíquotes extretes i les hem comparades amb una mostra de TiO_2 pur. Com es pot apreciar, l'activitat disminueix amb el contingut de ferro afegit (figura 3.6a), a més de mostrar una activitat inferior a la del TiO_2 pur en tots els casos.

Aquests resultats contrasten amb aquells reportats per altres autors els quals sostenien que l'addició de ferro millorava notablement la activitat fotocatalítica del òxid de titani [32, 9]. Aquesta millora de l'activitat catalítica s'explicava argumentant que el temps

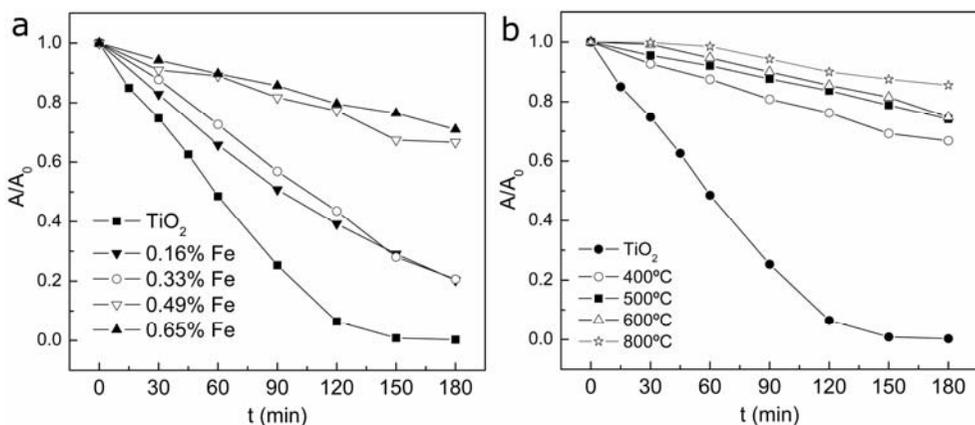
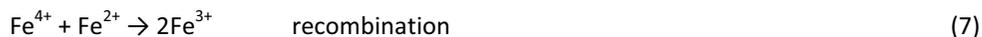


Figura 3.7 a) Corbes de degradació de MB per a les mostres de TiO_2 amb diferents continguts de ferro i tractades a 550°C i **b)** i les mostres de $\text{TiO}_2(0.49)$ tractades a diferents temperatures. En ambdues es mostra la corba de degradació del TiO_2 pur com a referència.

de vida dels electrons i forats formats per l'excitació de la llum es perllongava degut a la presència dels cations de Fe^{+3} . Segons aquests autors, aquest juguen un doble rol, com a trampa de forats i/o d'electrons:



Per a que aquestes reaccions es donin, han de tenir lloc a o a prop de la superfície des les partícules. Per això, la localització de cations de Fe^{+3} a l'interior de la xarxa inhibeix el seu rol en el procés catalític, bloquejant la transferència als llocs de reacció de les càrregues atrapades. Els cations Fe^{+3} a la xarxa tendeixen a actuar més com a centres de recombinació de parells electró-forat:



La figura 3.6b mostra l'activitat fotocatalítica d'una sèrie de mostres de TiO_2 amb un contingut de 0.49% Fe^{+3} i calcinada a diferents temperatures. Es fa evident que l'activitat catalítica empitjora lleugerament a mida que augmentem la temperatura de calcinació. La introducció de centres de recombinació de Fe^{+3} no explica aquesta disminució en l'activitat catalítica amb la temperatura de calcinació donat que la quantitat de ferro, en aquest cas, és la mateixa per a totes les mostres. Tampoc la presència de la fase brookita no pot explicar aquests resultats. Els resultats de XRD mostraren que la relació entre la fase brookita i anatasa disminueix amb la temperatura. Una primera possible explicació seria la reducció del àrea superficial de l'òxid de titani degut al creixement del domini cristal·logràfic en el procés de calcinació. Un segon factor que creiem que està darrera

d'aquesta disminució de l'activitat catalítica és la segregació de ferro cap a la superfície i la conseqüent formació d'estructures basades en ferro, tals com titanat de ferro o pseudobrookita. Aquests compostos són altament inactius com a catalítics [33, 7] i ocupen llocs superficials, reduint d'aquesta manera la concentració de llocs catalítics actius.

Mesures fotoelectroquímiques (PEC)

La preparació de les mostres per a les mesures PEC es va dur a terme pel mateix procediment descrit en el capítol de sol-gel (aerografia) utilitzant les condicions de màxima eficiència (mínim gruix de la capa) que s'obtingueren. A la figura 3.8a podem observar la sèrie de mostres de TiO_2 amb els diferents continguts de ferro ja dipositades sobre el substrat d'òxid conductor transparent (TCO) on també es pot apreciar la gradació de color existent en funció del contingut de ferro. La gràfica d'eficiències (apèndix A) de la figura 3.8b mostra com a mida que el contingut de ferro en el TiO_2 augmenta, l'eficiència obtinguda disminueix. De fet, totes les mostres amb ferro empitjoren considerablement el rendiment que s'obté amb la mostra de referència de TiO_2 pur. Aquest resultat corrobora l'activitat catalítica obtinguda mitjançant el test de degradació de blau de metilè.

Així doncs, els resultats obtinguts ens mostraren que la introducció de ferro com additiu per coprecipitació dels precursors de titani i de ferro, no només no milloren l'activitat fotocatalítica del material si no que la disminueixen considerablement. Hem

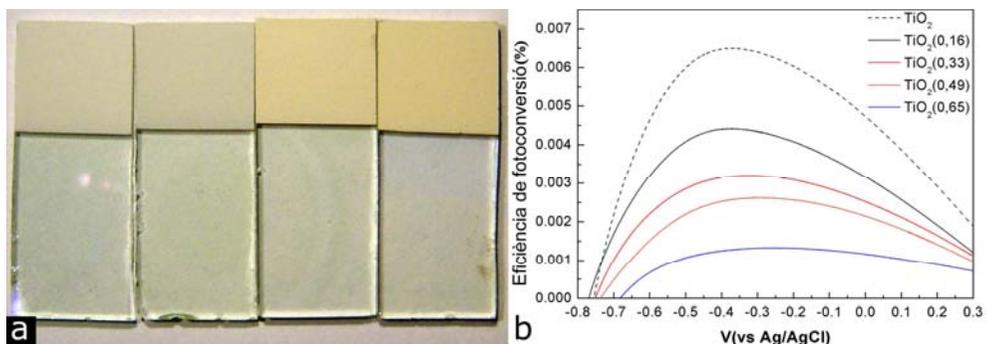


Figura 3.8 a) Sèrie de mostres de TiO_2 amb diferents continguts de ferro ja dipositades per aerografia sobre un substrat transparent conductor i **b)** Eficiències de fotocorrent d'aquestes mateixes mostres comparades amb la mostra de TiO_2 pur.

associat aquesta disminució amb la formació de centres inactius de ferro en el si de la xarxa del TiO_2 i a la segregació cap a la superfície de TiO_2 a altes temperatures de fases inactives basades en ferro tals com la pseudobrookita. Els nostres resultats confirmen que el processat dels materials i l'etapa d'incorporació de l'additiu són paràmetres extremadament importants en el rendiment de l'activitat fotocatalítica de semiconductors de banda prohibida ampla amb metalls de transició com additiu.

3.2 Additius aniònics

En l'apartat anterior vàrem poder comprovar com la incorporació de metalls de transició (ferro) a l'interior de la matriu d'òxid de titani, tot i ampliar la banda d'absorció a la zona de l'espectre visible, introdueix centres de recombinació tant d'electrons com de forats i fins hi tot es poden arribar a crear fases fotocatalíticament inactives, com ara la pseudobrookita, que redunden en un empitjorament de l'activitat fotocatalítica del material. En aquest apartat estudiarem, en contrapartida amb l'anterior, la incorporació d'additius aniònics. Un dels sistemes més prometedors i més àmpliament estudiat és l'òxid de titani amb nitrogen com additiu aniònic [34-39].

Per a incorporar nitrogen en l'òxid de titani es poden utilitzar diverses estratègies, ja sigui basat en mètodes químics (síntesis sol-gel [34, 36, 40, 41], tractaments químics en l'òxid original [35, 37, 38, 42, 43], oxidació de nitrur de titani [44], etc) o en mètodes físics (implantació iònica [42, 45, 46], polvorització catòdica [47, 48]). Aquesta diversitat de procediments porta, almenys en alguns casos, a materials amb propietats una mica diferents. Independentment del mètode de preparació, un dels punts sotmès a debat es

refereix a la naturalesa química i la localització en el sòlid de les espècies responsables de la fotoactivitat amb llum visible. Com a responsables d'aquest efecte han estat proposades diverses espècies químiques com ara NO_x [41, 36, 49-51], N substitucional [35, 52, 53, 42] o NH_x [38]. De fet, durant els tractaments químics que porten al material final de N-TiO₂ es produeixen diverses espècies que contenen nitrogen, i el problema principal és identificar les espècies presents en el sistema i racionalitzar el rol de cadascuna d'elles. En altres paraules, cal distingir entre subproductes inerts provinents de la preparació química i espècies que juguin un rol efectiu en l'absorció visible i l'activació molecular. Aquest és doncs, uns dels factors a tenir en compte alhora d'escollir el mètode de preparació del fotocatalitzador. En el nostre cas, un altre dels factors determinants en la selecció del mètode és la seva viabilitat tenint en compte les característiques del material de partida.

A priori, de les rutes de síntesi proposades en el capítol dos, amb la síntesi de nanotubs amb electròlit de DMSO vàrem obtenir els resultats més prometedors. Però, com ja vàrem veure, aquests tenien un grau de "contaminació" de fluor relativament elevat, fet que podria donar lloc a un emmascarament dels efectes de la incorporació del nitrogen en el TiO₂. Això sumat a que el contingut de fluor incorporat en els nanotubs de TiO₂ era força arbitrari, feien d'aquesta síntesi un mètode inviable per a l'estudi en qüestió. Per tant, el següent candidat era els nanotubs de TiO₂ anoditzats en etilen glicol. Donada la naturalesa de les mostres que s'obtenien mitjançant l'anodització era clar que calia utilitzar un mètode d'incorporació de nitrogen un cop l'òxid de titani ja estigués format. D'aquests, el tractament tèrmic en atmosfera de NH₃ semblava el més factible.

Per avaluar la viabilitat del tractament amb amoníac i per evitar, com en el cas del ferro, la possible interferència dels fenòmens de conducció, es va dur a terme un estudi preliminar sobre mostres de TiO₂ sol-gel. L'activitat fotocatalítica d'aquestes es va determinar mitjançant el test de degradació de blau de metilè. Finalment, en base a aquests resultats es va realitzar un estudi més acurat de la influència del nitrogen en les propietats catalítiques dels nanotubs de TiO₂ anoditzats en etilenglicol.

3.2.1 Incorporació de nitrogen en TiO₂ sol-gel.

Síntesis TiO₂ sol-gel amb N com additiu.

La síntesi del material de partida és la mateixa descrita en el capítol 1 en l'apartat de sol-gel. Un cop cristal·litzada la mostra en les condicions òptimes per a obtenir la fase anatasa es va dur a terme el procés d'incorporació del nitrogen mitjançant el tractament tèrmic d'aquestes mateixes mostres en atmosfera d'amoníac (NH₃). Per a veure la influència en la temperatura vàrem realitzar dos tractaments a 500 (TiO₂ - N 500°C) i 600°C (TiO₂ - N 600°C) durant quatre hores. Donat que la mostra original va ser tractada a 500°C vàrem considerar que aquestes temperatures eren prou prudentes per a no modificar (almenys substancialment) l'estructura cristal·lina.

Caracterització estructural i òptica.

Els espectres d'XRD de les mostres (figura 3.9) revelen com el tractament tèrmic realitzat en atmosfera d'amoníac no provoca cap canvi estructural significatiu. La fase, tant de les mostres nitrurades com la de referència, continua essent anatasa. L'únic canvi apreciable deriva, com era d'esperar, del creixement del domini cristal·logràfic causat pel tractament tèrmic. L'estimació obtinguda mitjançant la fórmula de Scherrer⁽¹⁾ és de 16-17 nm per a les mostres de TiO₂ pur i TiO₂ - N 500°C i de 20 nm per a la mostra de TiO₂ - N 600°C.

Per a determinar el contingut de nitrogen incorporat mitjançant el tractament tèrmic es va dur a terme l'anàlisi elemental (apèndix A) de les mostres tractades en amoníac. El resultat de l'anàlisi evidència la presència de nitrogen en un 0.4% i 1.2% en les mostres de TiO₂ - N 500°C i TiO₂ - N 600°C, respectivament. Tot i que el contingut de nitrogen pot semblar poc, és suficient per a que les mostres presentin una certa coloració a ull nu, des de un groc pàl·lid per a la mostra TiO₂ - N 500°C fins a un verd per a la mostra

⁽¹⁾ Apèndix A: Càlcul de la mida de gra (fórmula de Scherrer).

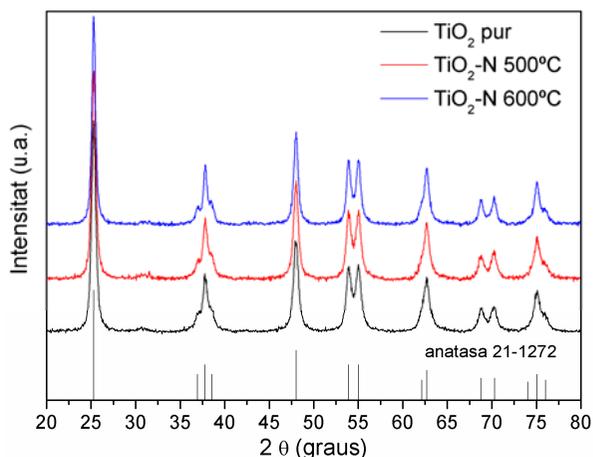


Figura 3.9 Espectres d'XRD de les mostres nitrurades en amoníac a 500 i 600°C juntament amb la mostra de referència TiO_2 pur. Patró de difracció de l'anatasa (JCPDS 21-1272).

TiO_2 - N 600°C (figura 3.10). Els espectres UV-vis revelen com les mostres tractades en amoníac tenen

absorció a la zona visible de l'espectre (figura 3.10b). La mostra de TiO_2 - N 500°C presenta una banda d'absorció prou significativa centrada als 420 nm. D'altra banda, la mostra TiO_2 - N 600°C presenta una absorció gairebé a tot l'espectre. Tot i que les mostres presenten bandes d'absorció a la regió del visible, no podem determinar de manera immediata que hem introduït nous nivells energètics a l'interior de la banda prohibida del TiO_2 . Existeix

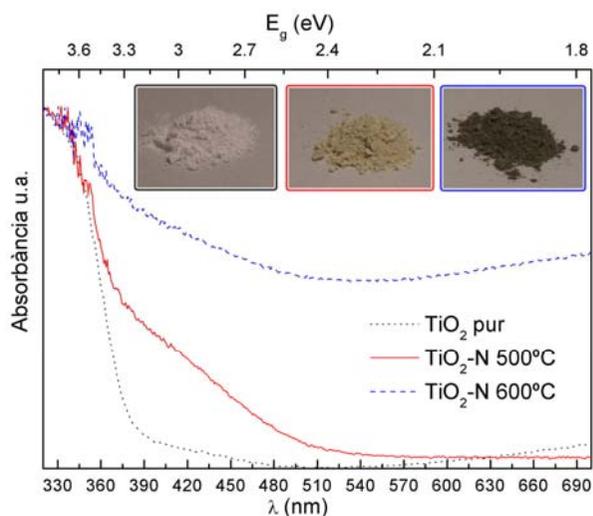


Figura 3.10 Espectre UV-vis de les mostres nitrurades juntament amb la mostra de referència de TiO_2 pur.

certa probabilitat que les bandes que s'observen mitjançant espectroscòpia difusa tinguin el seu origen no en transicions de banda a banda si no degut a excitacions d'electrons des de estats locals situats a la banda prohibida cap a estats desocupats [54, 55].

Activitat fotocatalítica: degradació de blau de metilè (MB)

Com ja vàrem fer en el cas de les mostres de TiO_2 amb ferro com additiu, es va utilitzar el test de degradació de blau de metilè (apèndix B) per a determinar l'activitat fotocatalítica de les mostres de TiO_2 tractades en amoníac. A la figura 3.11 hem representat la relació d'absorbàncies entre el temps inicial zero (sense il·luminar) i les diferents alíquotes extretes en intervals de 60 minuts i les hem comparades amb la mostra de referència de TiO_2 pur. En el cas de la mostra de referència, fins hi tot després de 300 minuts d'il·luminació només el 50% del MB ha estat degradat. Per contra en el cas de les mostres tractades tèrmicament en una atmosfera d'amoníac podem considerar que entre els 180 i els 240 minuts el MB ja està completament degradat. Així doncs, l'eficiència en la degradació del MB de les mostres nitrurades millora substancialment respecte a la mostra de referència. D'altra banda, tot i que no existeix gaire diferència entre les mostres TiO_2 - N 500°C i TiO_2 - N 600°C, és clar que la primera manifesta un millor comportament tot i que la segona semblava tenir una major absorció a la regió del visible i un major contingut de

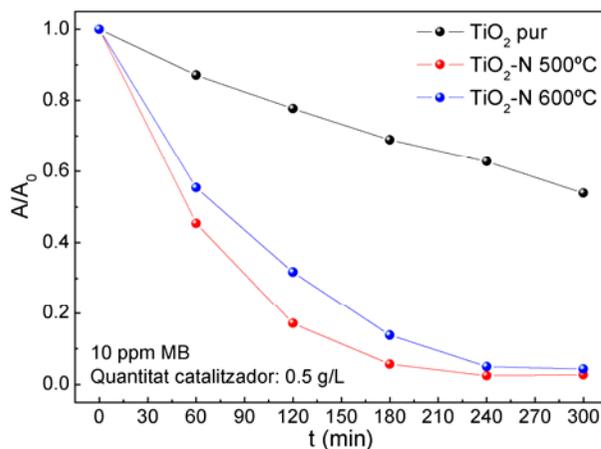


Figura 3.11 Test de degradació de blau de metilè per a les mostres nitrurades. Com a referència s'ha utilitzat la mostra de TiO_2 pur.

nitrogen. Aquesta petita diferència pot estar relacionada amb el fet que la mostra $\text{TiO}_2 - \text{N}$ 600°C té una mida domini cristal·logràfic més gran degut a la major temperatura de calcinació durant el tractament i per tant menor superfície activa. Una altra possibilitat és la possible formació de fases inactives com ara el nitrur de titani (TiN). Per a clarificar aquest punt vàrem dur a terme mesures de XPS. A la figura 3.12 hem representat l'espectre d'alta resolució a la regió d'energia d'enllaç del nitrogen 1s ($\text{N}1\text{s}$). Al voltant dels 400 eV apareix una contribució que és comuna als espectres de totes les mostres i que pot ser adscrita a l'estat $\gamma - \text{N}$ del nitrogen molecular N_2 quimiadsorbit [56, 57]. Només a la mostra $\text{TiO}_2 - \text{N}$ 600°C apareix una segona contribució al voltant dels 396 eV , el qual ha estat assignat majoritàriament a la presència de TiN [58, 59]. La formació de TiN sobre la superfície de TiO_2 també explicaria la major absorció en al regió del visible de la mostra $\text{TiO}_2 - \text{N}$ 600°C , ja

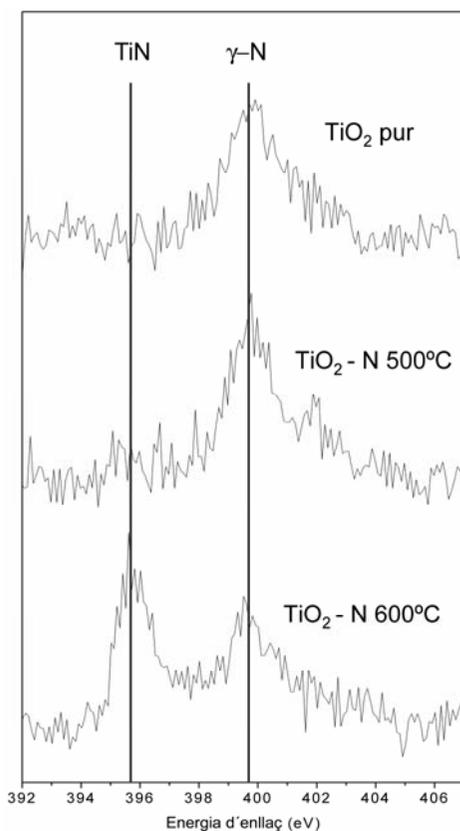


Figura 3.12 Espectres d'XPS a la regió d'energia d'enllaç del nitrogen 1s de les mostres nitrades i la de referència.

que la banda prohibida del TiN està al voltant dels 2.0 eV.

Així doncs, un excés en la nitruració pot donar lloc a la formació de fases com el TiN, que tot i tenir una major absorció aparent a la regió del visible empitjoren el rendiment catalític del material. Tot i l'empitjorament per la presència de TiN en la mostra tractada a 600°C, es va poder comprovar com la introducció de nitrogen com additiu del TiO₂ millora el rendiment catalític del material i per tant és un bon candidat per a traslladar aquesta millora a als altres tipus de materials com ara els nanotubs anoditzats en EG.

3.2.2 Incorporació de nitrogen en nanotubs de TiO₂ (etilen glicol).

A l'apartat anterior hem estudiat la incorporació de nitrogen en el TiO₂ mitjançant un tractament tèrmic en atmosfera d'amoníac. Mitjançant anàlisi elemental i mesures d'XPS vàrem confirmar la presència de nitrogen en el TiO₂ i vàrem comprovar com les mostres tractades presentaven una gran millora en el rendiment catalític respecte a la mostra no tractada. També vàrem veure com un excés en el procés de nitruració pot derivar en la formació de TiN, el qual és molt ineficient. Aquest fet ens va portar a plantejar-nos també la possibilitat d'utilitzar altres gasos (o barreja de gasos) per a introduir el nitrogen i tractar d'evitar la formació de fases indesitjables.

En aquest apartat estudiarem la incorporació de nitrogen en nanotubs de TiO₂ anoditzats en etilen glicol mitjançant el tractament tèrmic en dues atmosferes diferents (amoníac pur i hidrogen diluït en nitrogen al 5%). Mitjançant els resultats de XPS i de fotoluminescència vàrem determinar i correlacionar amb l'activitat fotocatalítica de les mostres els estats introduïts per la presència del nitrogen en el si de la matriu del TiO₂. D'aquest treball resultà la publicació d'un article (*Nanotechnology*, 2011, **22**, 235403, Apèndix C).

El procés de síntesi dels nanotubs mitjançant anodització de titani va ser descrit detalladament en el capítol 2. Un cop obtingudes les mostres ja tractades en oxigen per a una completa cristal·lització es va dur a terme un segon tractament tèrmic a 500°C sota

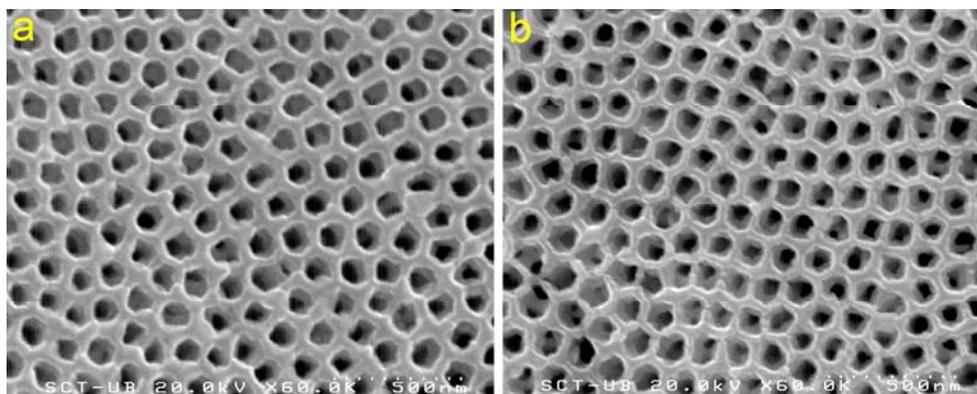


Figura 3.13 a) Imatge de FESEM de la mostra TiO₂ – H₂ i b) de la mostra TiO₂ – NH₃.

atmosferes de NH_3 ($\text{TiO}_2 - \text{NH}_3$) per una banda i H_2 ($\text{TiO}_2 - \text{H}_2$) per l'altra.

La caracterització estructural (GIXRD) i morfològica (FESEM, figura 3.13) esdevingué idèntica a la obtinguda després d'haver fet el tractament tèrmic en oxigen. Donat que el segon tractament és a la mateixa temperatura només es va poder observar canvis químics però no estructurals.

Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS).

Els espectres d'XPS de les mostres es varen enregistrar un cop fet el tractament tèrmic corresponent per a examinar les tres regions principals: la regió del Ti 2p al voltant dels 460 eV, la regió del O 1s al voltant dels 530 eV i la regió del N 1s al voltant dels 400 eV.

Totes les mostres presenten un pic d'energia d'enllaç centrat a 529.5 eV, característic de l'orbital O 1s en el TiO_2 . També s'observà un pic addicional d'oxigen a major energia d'enllaç (531. eV), però de menor intensitat, que suggeria la presència de grups hidroxils superficials [56]. A la figura 3.14 s'ha representat els espectres adquirits de la regió N 1s de les mostres (a) TiO_2 pur, (b) $\text{TiO}_2 - \text{H}_2$ i (c) $\text{TiO}_2 - \text{NH}_3$. De entre tots ells es poden distingir tres contribucions diferents a energies d'enllaç ~ 400 eV, 397 eV i ~ 396 eV. El primer, que apareix a totes les mostres i que ja vàrem observar en la síntesi sol-gel de l'apartat anterior i assignar a l'estat γ -N del nitrogen molecular N_2 quimiadsorbit. Tot i la gran controvèrsia existent en l'assignació dels diferents estats en que pot ser trobat el nitrogen a l'estructura del TiO_2 , el mencionat anteriorment és un dels que aglutina major consens entre els autors. Pel que fa a les altres dues contribucions, la corresponent a una energia de 396 eV també va ser observada en l'apartat anterior i concretament en la mostra tractada amb amoníac a 600°C i que vàrem assignar al TiN. Per altra banda, la contribució a energia 397 eV que no vàrem poder apreciar en la síntesi sol-gel es fa evident tant en la mostra $\text{TiO}_2 - \text{H}_2$ com la $\text{TiO}_2 - \text{NH}_3$. Nosaltres vàrem atribuir aquest pic al nitrogen substitucional en el TiO_2 en base al següent raonament: per a introduir nitrogen a les nostres mostres es van utilitzar dos condicions ambientals molt diferents. Una de les atmosferes contenia hidrogen diluït en nitrogen. Tenint en compte la baixa reactivitat del N_2 i la baixa concentració de l'agent reductor (H_2), la reducció de Ti^{+4} a Ti^{+3} i la conseqüent

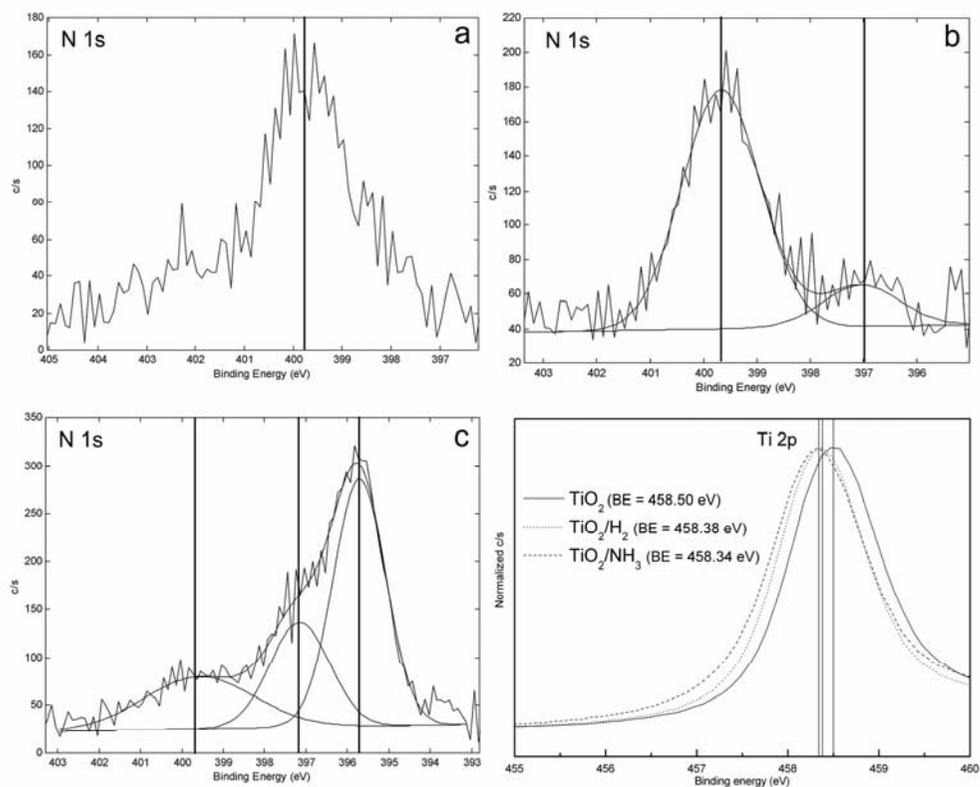
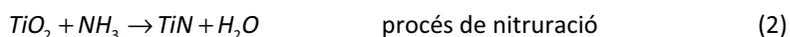


Figura 3.13 Espectres XPS de les regions **a)** N 1s de la mostra de TiO_2 pur, **b)** $\text{TiO}_2 - \text{H}_2$, **c)** $\text{TiO}_2 - \text{NH}_3$ i **d)** de la regió Ti 2p.

reacció amb nitrogen per a formar TiN sembla inviable. El segon dels ambients consisteix en una atmosfera d'amoniac altament reductora (a alta temperatura es descompon en H_2 i N_2) i reactiva. Aquestes condicions són més adients i fan més factible la formació de TiN en superfície com a resultat de les següents reaccions:



De fet, la reacció (1) no és un procés directe, ja que es produeixen a través de diverses etapes que se superposen a altes temperatures:



Efectivament, tal com es mostra a la figura 3.13(d), l'energia d'enllaç del pic del $Ti\ 2p_{3/2}$ es desplaça a energies més baixes quan l'estat de valència del Ti^{+4} es reduït a Ti^{+3} . A més a més, és fàcil apreciar el major desplaçament a energies més baixes que es produeix en el cas de la mostra tractada en NH_3 , la qual cosa recolza la nostra tesi en quant al major poder de reducció d'aquest ambient.

Mesures de fotoluminiscència (PL).

La fotoluminiscència (apèndix A) és una tècnica molt emprada per a investigar l'eficiència de captura, de migració i de transferència de càrregues per tal de comprendre la destinació o funció dels parells electró-forat en un semiconductor [60, 61]. En general, es complica observar el fenomen de la fotoluminiscència a temperatura ambient en el TiO_2 degut a que el seva banda prohibida és de caire indirecta. Tot i així, algunes partícules de TiO_2 de mida nanomètrica i pols de TiO_2 amb estructura mesoporosa s'han reportat per exhibir fotoluminiscència a temperatura ambient [60, 61].

La figura 3.14 mostra els espectres de PL a temperatura ambient de les mostres de

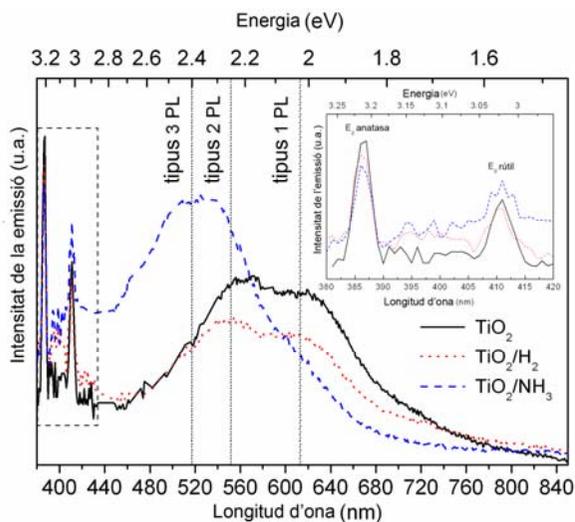


Figura 3.14 Espectres de fotoluminiscència de les mostres de TiO_2 pur, $TiO_2 - H_2$ i $TiO_2 - NH_3$. Requadre: augment de la regió de les emissions corresponents a les transicions entre les bandes de valència i de conducció de les fases anatasa i rútil.

TiO₂ pur, TiO₂ – H₂ i TiO₂ – NH₃ excitades amb una font làser de 325 nm. Com era d’esperar, l’emissió degut a la transició directa des de la banda de conducció a la banda de valència de les fases anatasa (3.2 eV) i rútil (3.0 eV) són presents a totes les mostres (figura 3.14 requadre). També s’observa a totes tres mostres una banda ampla a la regió visible. En el cas de les mostres de TiO₂ i TiO₂ – H₂ aquesta banda consisteix en dos emissions ben diferenciades i situades a 550 i 610 nm, respectivament. L’origen d’aquestes bandes d’emissió han estat típicament atribuïdes a defectes superficials, vacants d’oxigen i/o electrons auto capturats (STE) [62-67]. Els espectres d’aquestes dues mostres són gairebé idèntics i només difereixen en la intensitat de les seves emissions. Aquesta banda està formada per la superposició de transicions que involucren trampes d’electrons i forats espacialment separats, que es troben, respectivament, entre 0.7-0.6 eV i 1.8-2.5 eV per sota de la banda de conducció [68]. D’acord a aquests resultats vàrem proposar un model esquemàtic de l’estructura de la banda prohibida i dels estats intermitjos introduïts (figura 3.15).

Per una altra banda, la mostra de TiO₂ – NH₃ presenta una emissió més intensa a la zona dels 520 nm. Ha estat demostrat per càlculs amb DFT que el dopatge amb nitrogen afavoreix la formació de vacants d’oxigen. Experimentalment s’ha trobat que aquestes

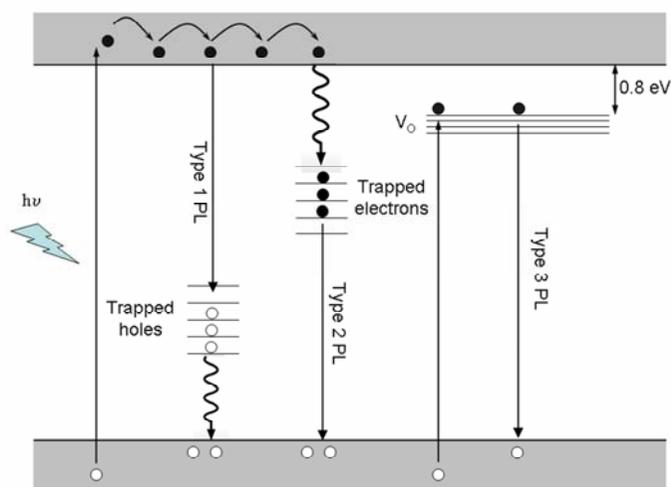


Figura 3.15 Esquema proposat del model de l’estructura de la banda prohibida i dels estats intermitjos introduïts.

introdueixen un nivell energètic a 0.8 eV per sota de la banda de conducció [69] i que poden actuar de manera eficient com a centres d'absorció i emissió de llum [56]. Aquest resultat està en concordança amb els resultats obtinguts amb XPS que mostren que la mostra de $\text{TiO}_2 - \text{NH}_3$ té un major contingut de titani reduït degut al major poder de reducció del NH_3 i de la gran concentració d'impureses de nitrogen introduïdes.

Mesures fotoelectroquímiques (PEC)

La figura 3.16 mostra la corba d'intensitat-voltatge característica de cada mostra juntament amb la corresponent màxima eficiència de conversió sota llum solar simulada en un electròlit 1.0 M NaOH. Els elèctrodes mostren un comportament de tipus-n, es a dir, corrents positius a potencials anòdics. La corrent a les fosques és negligible en tots els casos i no s'observa saturació en la fotocorrent.

Com es pot veure, la mostra tractada en amoníac, a part de mostra un menor potencial a circuit obert (OCP), presenta una fotocorrent fins hi tot menor que la corresponent a la mostra de referència (TiO_2 pur). Aquesta degradació en la mostra de $\text{TiO}_2 - \text{NH}_3$ es pot explicar en base als resultats obtinguts per XPS i de manera anàloga als resultats obtinguts amb les mostres de sol-gel. Tal com vàrem mencionar abans, una de les contribucions de l'espectre N 1s podia ser assignada a la presència de TiN en superfície, el

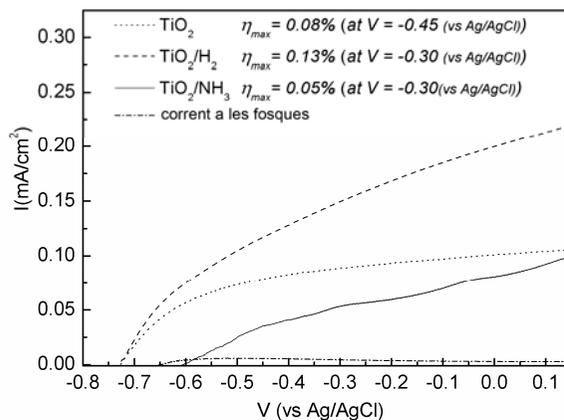


Figura 3.16 Corrent respecte voltatge i la corresponent eficiència màxima de fotoconversió sota llum solar simulada de les mostres de TiO_2 pur, $\text{TiO}_2 - \text{H}_2$ i $\text{TiO}_2 - \text{NH}_3$.

qual ja vàrem demostrar que és contraproductent [70]. En contraposició, la mostra $\text{TiO}_2 - \text{H}_2$ presenta una millora considerable en la fotocorrent i l'eficiència de conversió respecte a la de referència. Aquesta millora es pot argumentar en el fet que la reducció en atmosfera d'hidrogen amb la conseqüent formació de vacants d'oxigen genera una major conductivitat de tipus-*n* [71], que resulta en una millor col·lecció de càrrega a través del contacte. Aquest fet pot ser correlacionat amb els resultats de PL mostrats anteriorment. Tenint en compte que la emissió de PL és el resultat de recombinacions radiatives d'electrons i forats excitats, la menor intensitat d'emissió de PL de la mostra de $\text{TiO}_2 - \text{H}_2$ implica una major contribució de processos no radiatius, tals com captura d'electrons i forats, defectes superficials, etc on la reacció de trencament de la molècula d'aigua pugui tenir lloc.

Mesures de IPCE (apèndix B) es varen portar a terme amb l'objectiu de clarificar l'impacte en la resposta fotoelectroquímica a diferents longituds d'ona de les mostres (figura 3.17). Els resultats mostren clarament que la mostra de $\text{TiO}_2 - \text{H}_2$ no només respon més a la zona UV de l'espectre que les altres dues mostres si no que també presenta una major activitat a la part visible de l'espectre solar. D'acord amb la literatura, l'habilitat de col·lectar llum solar pot ser atribuïda tant als nivells introduïts per les vacants d'oxigen per sota de la banda de conducció com els nivells introduïts per nitrogen substitucional per sobre de la banda de valència [35, 69].

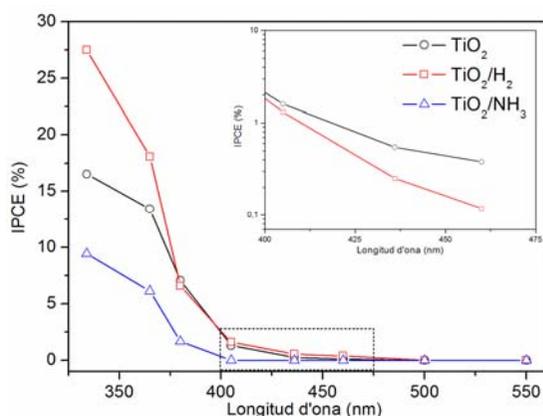


Figura 3.17 Mesures de IPCE de les mostres de TiO_2 , $\text{TiO}_2 - \text{H}_2$ i $\text{TiO}_2 - \text{NH}_3$.

Conclusions

En la primera part del capítol, els resultats obtinguts ens mostraren que la introducció de ferro com additiu per coprecipitació dels precursors de titani i de ferro, no només no milloren l'activitat fotocatalítica del material si no que la disminueixen considerablement. Hem associat aquesta disminució amb la formació de centres inactius de ferro en el si de la xarxa del TiO_2 i a la segregació cap a la superfície de TiO_2 a altes temperatures de fases inactives basades en ferro tals com la pseudobrookita. Els nostres resultats confirmen que el processat dels materials i l'etapa d'incorporació de l'additiu són paràmetres extremadament importants en el rendiment de l'activitat fotocatalítica de semiconductors de banda prohibida ampla amb metalls de transició com additius.

Per altra banda, hem vist com la introducció de certs nivells energètics a l'interior de la banda prohibida del TiO_2 mitjançant la incorporació d'espècies aniòniques com ara el nitrogen milloren de manera significativa (gairebé duplicant l'eficiència) el rendiment en la fotoconversió. Aquesta millora té el seu origen en dos aspectes principalment. El primer, el tractament tèrmic en ambients reductors promou el caràcter tipus-*n* del material i per tant, millora la seva conductivitat a través del contacte, i segon, la introducció d'aquests nivells (ja sigui per les vacants d'oxigen, el nitrogen substitucional i/o les trampes de electrons i forats) estenen l'absorció de llum a la regió visible i per tant, contribueixen a l'eficiència de fotoconversió. També s'ha trobat que l'ambient utilitzat en el tractament tèrmic és fonamental alhora d'evitar l'aparició de fases inactives com ara el TiN degut a l'excés de poder reductor del gas en qüestió (NH_3). En aquest tipus de mostres ($\text{TiO}_2 - \text{NH}_3$) es va trobar que tot i haver introduït un major contingut d'impureses de nitrogen i alhora haver augmentat el número de vacants d'oxigen, la formació de TiN en superfície va redundar en un empitjorament de l'eficiència fins hi tot respecte a la referència de TiO_2 pur.

Referències

- [1] Fujishima A, Rao T N and Truk D A 2000 *J. Photochem. Photobiol.*, **C 1** 1-21
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W and Bahnemann D W 1995 *Chem. Rev.* **95** 69-96
- [3] Ruiz A M, Sakai G, Cornet A, Shimano K, Morante J R and Yamazoe N 2003 *Sens. Actuators, B* **93** 509-18
- [4] Zhu J F, Zheng W, Bin H E, Zhang J L and Anpo M 2004 *J. Mol. Catal. A: Chem.* **216** 35-43
- [5] Coronado J M, Soria J, Conesa J C, Bellod R, Adán C, Yamaoka H, Loddo V and Augugliaro V 2005 *Top. Catal.* **35** 279-86
- [6] Li X, Yue P L and Kotal C 2003 *New J. Chem.* **27** 1264-9
- [7] Ranjit K and Viswanathan B 1997 *J. Photochem. Photobiol.*, **A 108** 73-8
- [8] Zhang Z, Wang C, Zakaria R and Ying J 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 10871-8
- [9] Zhu J F, Chen F, Zhang J L, Chen H J and Anpo M 2006 *J. Photochem. Photobiol.*, **A 180** 196-204
- [10] Delarco M, Martin C, Rives V, Sanchezscribano V, Ramis G, Busca G, Lorenzelli V and Malet P 1993 *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **89** 1071-8
- [11] Dieguez A, Vila A, Cabot A, Romano-Rodríguez A, Morante J R, Kappler J, Barsan N, Weimar U and Gopel W 2000 *Sens. Actuators, B* **68** 94-9
- [12] Towle S N, Bargar J R, Brown G E and Parks G A 1997 *J. Colloid Interface Sci.* **187** 62-82
- [13] Diebold U 2003 *Surf. Sci. Rep.* **48** 53-229
- [14] Kundakovic L and Flytzani-Stephanopoulos M 1998 *J. Catal.* **179** 203-21
- [15] Navío J A, Colón G, Macías M, Real C and Litter M I 1999 *Appl. Catal., A* **177** 111-20
- [16] Wang J A, Limas-Ballesteros R, López T, Moreno A, Gómez R, O. Novaro and Bokhimi X 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 9392-698
- [17] Navío J A, Colón G, Trillas M, Peral J, Domènech X, Testa J J, Padrón J, Rodríguez D and Litter M I 1998 *Appl. Catal., B* **16** 187-96
- [18] Cabot A, Dieguez A, Romano-Rodríguez A, Morante J R and Barsan N 2001 *Sens. Actuators, B* **79** 98-106
- [19] Litter M I and Navío J A 1996 *J. Photochem. Photobiol.*, **A 98** 171-81
- [20] Ruiz A M, Cornet A and Morante J R 2004 *Sens. Actuators, B* **100** 256-60
- [21] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H and Asai K 2002 *J. Phys. Chem. Solids* **63** 1909-20
- [22] Aasa R 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 3919-30
- [23] Pecchi G, Reyes P, López T, Gómez R, Moreno A, Fierro J L G and Martínez-Arias A 2003 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **27** 205-14
- [24] Soria J, Conesa J C, Augugliaro V, Palmisano L, Schiavello M and Sclafani A 1991 *J. Phys. Chem. A* **95** 274-82
- [25] Arroyo R, Córdoba G, Padilla J and Lara V H 2002 *Mater. Lett.* **54** 397-402
- [26] Shannon R D and Pask J A 1965 *J. Am. Ceram. Soc.* **48** 391-&
- [27] Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C and Herrmann J-M 2001 *Appl. Catal.*, **B 31** 145-57
- [28] Adan C, Bahamonde A, Fernandez-Garcia M and Martinez-Arias A 2007 *Appl. Catal.*, **B 72** 11-7
- [29] Amorelli A, Evans J C, Rowlands C C and Egerton T A 1987 *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **83** 3541-8
- [30] Debiasi R S, Fernandes A A R and Grillo M L N 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 223-5
- [31] Egerton T A, Harris E, Lawson E J, Mile B and Rowlands C C 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 497-504
- [32] Nahar M S, Hasegawa K, Kagaya S and Kuroda S 2007 *Science and Technology of Advanced Materials* **8** 286-91
- [33] Pal B, Sharon M and Nogami G 1999 *Mater. Chem. Phys.* **59** 254-61
- [34] Sato S 1986 *Chem. Phys. Lett.* **123** 126-8
- [35] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K and Taga Y 2001 *Science* **293** 269-71
- [36] Sakthivel S, Janczarek M and Kisch H 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19384-7
- [37] Irie H, Watanabe Y and Hashimoto K 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 5483-6
- [38] Diwald O, Thompson T L, Zubkov T, Goralski E G, Walck S D and Yates Jr J T 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 6004-8
- [39] Miyauchi M, Ikezawa A, Tobimatsu H, Irie H and Hashimoto K 2004 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 865-70
- [40] Gole J L, Stout J D, Burda C, Lou Y and Chen X 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 1230-40
- [41] Sato S, Nakamura R and Abe S 2005 *Appl. Catal., A* **284** 131-7
- [42] Diwald O, Thompson T L, Goralski E G, Walck S D and Yates Jr J T 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 52-7
- [43] Nosaka Y, Matsushita M, Nishino J and Nosaka A Y 2005 *Science and Technology of Advanced Materials* **6** 143-8
- [44] Morikawa T, Asahi R, Ohwaki T, Aoki K and Taga Y 2001 *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **40** L561-L3
- [45] Batzill M, Morales E H and Diebold U 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96**

- [46] Ghicov A, Macak J M, Tsuchiya H, Kunze J, Haeublein V, Frey L and Schmuki P 2006 *Nano Lett.* **6** 1080-2
- [47] Mwabora J M, Lindgren T, Avendaño E, Jaramillo T F, Lu J, Lindquist S E and Granqvist C G 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 20193-8
- [48] Nakano Y, Morikawa T, Ohwaki T and Taga Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 1-3
- [49] Chen X and Burda C 2004 *The Journal of Physical Chemistry B* **108** 15446-9
- [50] Sakatani Y, Nunoshige J, Ando H, Okusako K, Koike H, Takata T, Kondo J N, Hara M and Domen K 2003 *Chem. Lett.* **32** 1156-7
- [51] Di Valentin C, Pacchioni G, Selloni A, Livraghi S and Giamello E 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 11414-9
- [52] Miyauchi M, Ikezawa A, Tobimatsu H, Irie H and Hashimoto K 2004 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 865-70
- [53] Lin Z, Orlov A, Lambert R M and Payne M C 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 20948-52
- [54] Lindgren T, Mwabora J M, Avendaño E, Jonsson J, Hoel A, Granqvist C-G and Lindquist S-E 2003 *The Journal of Physical Chemistry B* **107** 5709-16
- [55] Sun H, Bai Y, Jin W and Xu N 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 76-83
- [56] Zhang Z, Goodall J B M, Morgan D J, Brown S, Clark R J H, Knowles J C, Mordan N J, Evans J R G, Carley A F, Bowker M and Darr J A 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 2343-53
- [57] Vitiello R P, Macak J M, Ghicov A, Tsuchiya H, Dick L F P and Schmuki P 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 544-8
- [58] Naresh C S and Harland G T 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 3072-9
- [59] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P and Gopinath C S 2005 *Chem. Mater.* **17** 6349-53
- [60] Yamashita H, Ichihashi Y, Zhang S G, Matsumura Y, Souma Y, Tatsumi T and Anpo M 1997 *Appl. Surf. Sci.* **121-122** 305-9
- [61] Yoon M, Seo M, Jeong C, Jang J H and Jeon K S 2005 *Chem. Mater.* **17** 6069-79
- [62] Iijima K, Goto M, Enomoto S, Kunugita H, Ema K, Tsukamoto M, Ichikawa N and Sakama H J. *Lumin.* **128** 911-3
- [63] Tang H, Berger H, Schmid P E, Lévy F and Burri G 1993 *Solid State Commun.* **87** 847-50
- [64] Sildos I, Suisalu A, Aarik J, Sekiya T and Kurita S 2000 *J. Lumin.* **87-89** 290-2
- [65] Zhang W F, Zhang M S, Yin Z and Chen Q 2000 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **70** 261-5
- [66] Prades J D, Cirera A, Morante J R and Comet A 2007 *Thin Solid Films* **515** 8670-3
- [67] Prades J D, Arbiol J, Cirera A, Morante J R, Avella M, Zanotti L, Cornini E, Faglia G and Sberveglieri G 2007 *Sensors and Actuators B-Chemical* **126** 6-12
- [68] Knorr F J, Mercado C C and McHale J L 2008 *The Journal of Physical Chemistry C* **112** 12786-94
- [69] Livraghi S, Paganini M C, Giamello E, Selloni A, Di Valentin C and Pacchioni G 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 15666-71
- [70] Wong M-S, Pang Chou H and Yang T-S 2006 *Thin Solid Films* **494** 244-9
- [71] Fabrega C, Hernandez-Ramirez F, Prades J D, Jimenez-Diaz R, Andreu T and Morante J R 2010 *Nanotechnol.* **21** 445703

Capítol 4

Heteroestructures

En el capítol anterior hem pogut veure diferents mètodes per a la modificació de l'estructura de l'òxid de titani mitjançant la introducció d'elements aliens, com ara el ferro i el nitrogen. La introducció d'additius en el TiO_2 , generalment comporta una major absorció de llum en la zona visible de l'espectre, tot i que també pot tenir com a efecte secundari la formació de fases inactives i per tant perjudicials per a les propietats fotocatalítiques del TiO_2 . En qualsevol cas, tot i que la millora resultant d'aquestes modificacions en el millor dels casos ronda el 60% (nitruració de nanotubs de TiO_2 en 5% de H_2 (resta N_2)), la seva eficiència màxima ($\sim 0.13\%$) està molt lluny de la que s'espera per a tenir aplicacions reals ($\sim 10\%$). En aquest capítol explorem una altra aproximació, que consisteix en la utilització d'altres materials amb una banda prohibida adjacent en conjunció amb el TiO_2 nanoestructurat, més concretament el sulfur de cadmi (CdS). A banda de determinar la nanoestructura de TiO_2 més òptima per al sistema es varen explorar diferents mètodes per a dipositar el CdS. Part d'aquest treball es va realitzar en col·laboració amb el grup del Prof. Dr. Sanjay Mathur del Institute of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry de la University of Cologne.

4.1 Composició de semiconductors o sensibilització amb punts quàntics.

La composició de semiconductors o sensibilització amb punts quàntics és un altre mètode per poder aprofitar amb major eficiència la llum visible per a la producció d'hidrogen. Quan acoblem dos semiconductors, els electrons de la banda de conducció d'un poden ésser injectats en l'altre sempre i quan la banda de conducció del primer sigui més negativa que la del segon. Aquesta configuració permet una bona separació dels electrons i els forats i per tant un temps de vida superior. L'èxit en l'acoblament de dos semiconductors per a la producció d'hidrogen amb llum solar depèn del compliment dels següents requisits: i) els semiconductors han d'estar lliures de la possible fotocorrosió, ii) el semiconductor de banda prohibida estreta ha de ser capaç de ser excitat per la llum visible, iii) la banda de conducció del semiconductor amb banda prohibida més petita ha de ser més negativa que no pas el de banda prohibida més gran, iv) la banda de conducció del semiconductor de banda prohibida ampla ha de ser més negatiu que el nivell redox H^2/H^+ i v) la injecció d'electrons ha de ser ràpida i eficient.

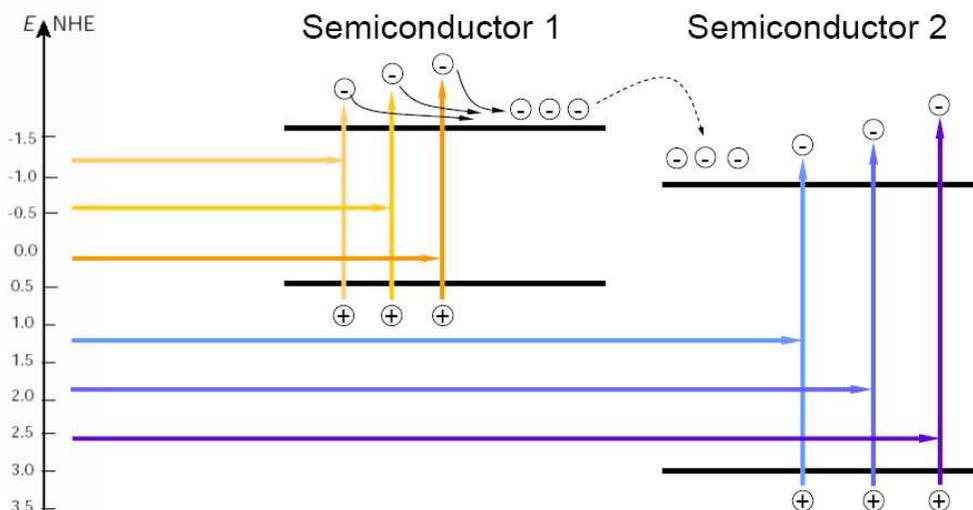


Figura 4.1 Esquema d'una configuració en composició de dos semiconductors de diferent banda prohibida.

En aquesta configuració particular, el semiconductor de banda prohibida més ampla (TiO_2 en el nostre cas) actua com a material de suport. En principi, el seu rol principal és el de col·lectar els electrons generats en el semiconductor de banda estreta i extreure'ls cap el circuit, però també pot actuar com absorbidor de la llum més energètica (UV). Així doncs, les característiques òptimes del semiconductor suport són similars a les exposades durant els capítols anteriors (bona percolació i conductivitat d'electrons, gran àrea superficial, etc...). Així doncs, l'òxid de titani nanoestructurat, com ara els nanotubs de TiO_2 , és un excel·lent candidat ja que la seva particular estructura permet una millor absorció de la llum degut a la dispersió que es produeix per la pròpia estructura. D'altra banda, com vàrem veure anteriorment els nanotubs proporcionen un camí de percolació d'electrons molt directe cap el contacte elèctric, mentre que els forats fotogenerats han de recórrer una petita distància per a trobar la solució iònica que oxidar i per tant, reduint les pèrdues per recombinació.

Pel que fa al semiconductor de banda estreta (absorbent) aquest ha de ser capaç d'absorbir eficaçment la llum visible, el que es tradueix en una banda prohibida limitada entre 2.75 eV i 1.4 eV aproximadament. Els materials que compleixen aquesta condició són típicament de la família dels sulfurs, seleniürs i/o tel·lurs (taula 4.1). De entre tots ells el CdS

Taula 4.1 Bandes prohibides i nivells energètics d'alguns semiconductors de banda estreta

	Banda prohibida (eV)	BV (vs NHE)	BC (vs NHE)
TiO ₂	3.2	-0.1	3.1
CdS	2.4	-0.5	1.4
CdSe	1.7	-0.35	1.35
CdTe	1.4	-0.4	1
ZnSe	2.7	-0.8	1.9
ZnTe	2.2	-1.8	0.55

és el material que millors resultats ha obtingut degut a que la seva banda prohibida coincideix amb el màxim d'intensitat de llum de l'espectre solar (~ 500 nm).

Per a poder introduir aquest materials a l'interior dels nanotubs s'han utilitzat diverses tècniques, com ara, la deposició electroquímica [1, 2], deposició per bany químic [3-5], esprai piròlisis [6], etc... Aquest és un dels principals factors que determinaran l'èxit de la composició de materials. Sovint el resultat de dipositar el material absorbent sobre el material suport té com a resultat l'obstrucció dels porus i la mala distribució del material per tota la superfície, donant lloc a un empitjorament en el rendiment fotocatalític.

Un altre aspecte que cal tenir en compte és que ben bé tots els absorbents a la regió visible de l'espectre, com els mencionats a la taula 4.1, es degraden amb facilitat en medi aquós donant lloc a dissolució anòdica [7, 8]. Concretament el CdS en ser il·luminat genera el parell electró-forat corresponent. L'electró a la banda de conducció abandona el CdS a través del TiO₂ cap el circuit extern, deixant enrere un forat. Aquest, que en condicions normals hauria d'oxidar l'aigua per a formar oxigen li és més favorable oxidar el mateix CdS [7]:



La reacció total tenint en compte la presència d'oxigen és:



Això no només resulta en la destrucció del catalitzador, si no que, i encara més important, l'alliberació del cadmi dissolt en l'electròlit.

Amb l'objectiu de prevenir aquesta corrosió, cal introduir agents de sacrifici que competeixin amb la corrosió del CdS. El treball realitzat per Buehler et al. [9] sobre la fotocorrosió del CdS i els productes d'oxidació formats en la reacció va establir un punt de referència. Una combinació polisulfatada (Na_2S i Na_2SO_3) és la més adient per actuar com a donador d'electrons i així evitar la degradació del CdS alhora que no actua com a competidor en la reducció de protons per a la formació d'hidrogen.

Així doncs, en aquest capítol estudiarem el sistema CdS com a material absorbidor i nanotubs de TiO_2 com a semiconductor suport i introduïrem una nova nanoestructura de TiO_2 reportada recentment [10] que ens servirà també com a material de suport. També compararem i discutirem dos mètodes de deposició de CdS sobre TiO_2 : deposició per bany químic (CBD); i adsorció i reacció de capes iòniques successives (SILAR).

4.2 Nanotubs de TiO₂ sensibilitzats amb CdS (deposició per bany químic).

Com ja vàrem discutir en capítols anteriors, tot i que la introducció d'additius en el TiO₂ pot millorar el rendiment fotocatalític tot introduint nous nivells a l'interior de la banda prohibida, l'augment en l'eficiència no és suficient per a crear dispositius amb aplicacions reals i comercialment competitives. De les nanoestructures de TiO₂ estudiades, els nanotubs anoditzats en DMSO oferien les millors prestacions degut a la seva gran superfície activa i la bona conducció i percolació d'electrons a través de les parets dels tubs. En aquest apartat estudiarem la viabilitat de la sensibilització dels nanotubs de DMSO mitjançant la introducció de CdS com a material absorbent en la regió del visible. De entre tots els mètodes de deposició mencionats en l'apartat anterior vàrem escollir la deposició per bany químic (CBD), ja que com veurem, és a priori la tècnica en la qual sembla més factible una introducció del CdS a l'interior dels nanotubs de TiO₂. La penetració dels precursors de CdS al interior de les nanoestructures de TiO₂ és un factor determinant en la sensibilització del material.

Deposició de CdS per bany químic.

La deposició de CdS en nanotubs de TiO₂ anoditzats en DMSO és va dur a terme via CBD. La solució precursora de CdS es va preparar dissolent CdSO₄ i tiourea (relació molar Cd²⁺ = 5:1) en solució 1M d'amoniac. Mostres de nanotubs de TiO₂, sintetitzades pel mètode descrit en l'apartat 2.2.2, varen ser submergides en la solució precursora durant alguns minuts per assegurar la completa penetració dels precursors en la nanoestructura. Aleshores, la solució amb els nanotubs immersos s'escalfà en un bany d'oli fins a 60°C durant 15 min. El contingut de CdS introduït es va controlar variant la concentració de precursors en solució (0.5, 1 i 2 mM CdSO₄). Les mostres les vàrem anomenar: CdS@DMSO -1, -2, -3, en ordre creixent de concentració de precursors. Després de finalitzar el procés CBD, les mostres es retiraren immediatament i es rentaren amb aigua desionitzada i etanol. Finalment, la heteroestructura de CdS@TiO₂ obtinguda es va sotmetre a un tractament tèrmic a 350°C en atmosfera de nitrogen durant 1h per a millorar l'adhesió entre el CdS i el TiO₂ i assegurar una bona cristallització.

Caracterització estructural.

Per a determinar l'estructura formada pel CdS en el procés de CDB i el posterior tractament tèrmic es varen realitzar mesures d'XRD. A la figura 4.2 podem apreciar els espectres de les tres mostres amb diferent contingut de CdS (CdS@DMSO -1, -2, -3) i els patrons de difracció de l'anatasa (JCPDS 21-1272) i el CdS (JCPDS 06-0314). Com es pot veure, mitjançant l'XRD és difícilment apreciable la contribució de les reflexions del CdS en comparació amb la senyal de TiO₂. Això és degut a que l'XRD és una tècnica de volum, el qual en les mateixes condicions depèn principalment del grau de penetració dels raigs X. Com que aquests penetren molt en la mostra, el volum de TiO₂ irradiat és molt més gran que no pas el volum de CdS que es troba gairebé tot concentrat a la superfície. Això sumat al fet que existeix cert solapament en les reflexions d'ambdues fases, fan molt difícil la indexació i detecció del CdS mitjançant espectroscòpia de raigs X. Per a poder confirmar la presència de CdS en les mostres vàrem utilitzar una altra tècnica de caracterització

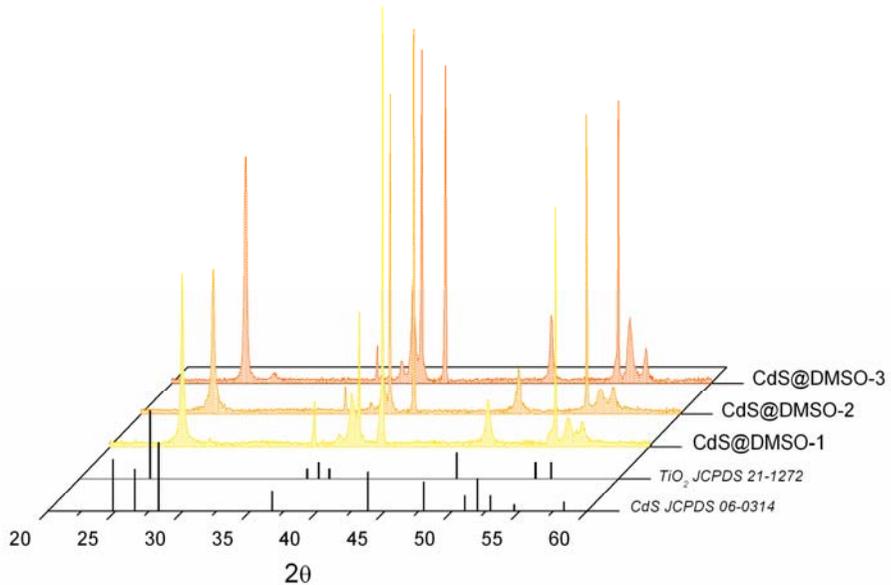


Figura 4.2 Espectres de XRD de les mostres sensibilitzades amb CdS amb diferents continguts. Patrons de referència del TiO_2 anatasa i l'estructura hexagonal del CdS.

estructural però que degut a la naturalesa d'aquesta, tot i ser també una tècnica de volum, el grau de penetració és molt inferior que no pas amb XRD.

L'espectroscòpia de dispersió Raman utilitza com a font d'excitació llum UV per a excitar els modes de vibració i rotació de la xarxa cristal·lina, els quals són característics de

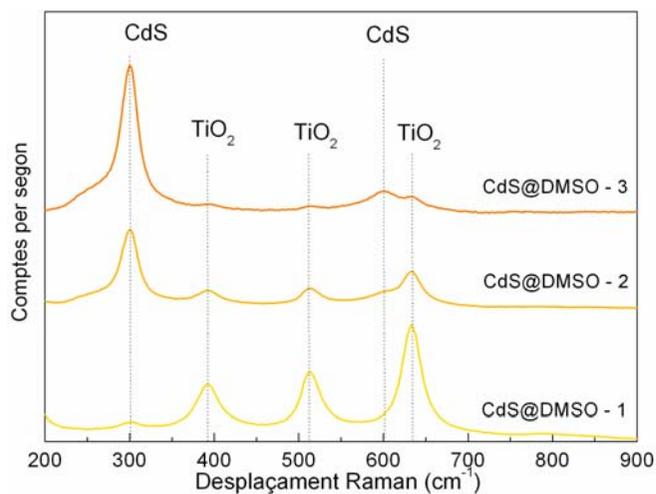


Figura 4.3 Espectres Raman dels nanotubs de DMSO sensibilitzades amb CdS.

cada material. En el cas de l'estructura hexagonal del CdS els modes de vibració principals es troben, un al voltant dels 301 cm^{-1} i l'altre cap els 602 cm^{-1} [11] corresponents al fonó LO i el segon harmònic d'aquest, respectivament. A la figura 4.3 hem representat els espectres

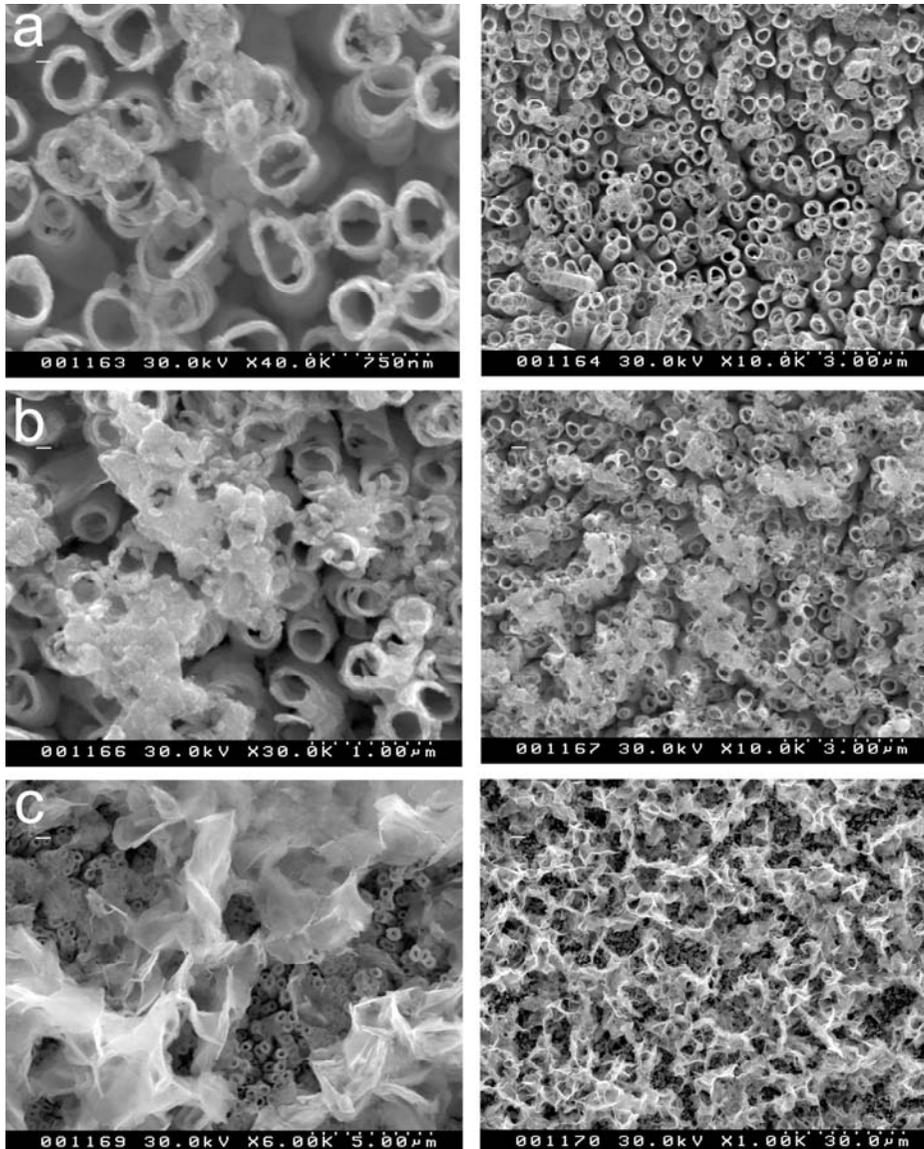


Figura 4.4 Imatges de SEM de les mostres dipositades amb CdS per CBD amb diferents concentracions dels precursors en solució.

Raman de les tres mostres sensibilitzades amb CdS. Apareixen molt clarament les dues vibracions mencionades situades a 301 i 602 cm^{-1} i la intensitat d'aquestes en les mateixes condicions experimentals són proporcionals al contingut de CdS de la mostra. A diferència de l'XRD, amb l'espectroscòpia Raman tot i aparèixer la contribució de l'anatasa (395 , 515 , 633 cm^{-1}) es pot apreciar amb molta claredat la senyal del CdS.

El grau de recobriment del CdS dipositat sobre els nanotubs de TiO_2 el podem observar a les imatges de microscòpia d'electrons de la figura 4.4. Les partícules de CdS varen quedar dipositades principalment a la superfície de les mostres sense arribar a penetrar al interior dels nanotubs. Tot i haver mantingut la mostra en remull durant minuts per tal que la solució precursora mullés tota la superfície exposada és evident que la gran tensió superficial de l'aigua i el fet que els porus fossin només d'uns pocs centenars de nanòmetres varen impossibilitar la penetració del líquid i per tant el creixement del CdS es va produir principalment en superfície. De fet, en el cas de la mostra sensibilitzada mitjançant CBD amb la major concentració s'arriba a formar una capa que gairebé recobreix els nanotubs deixant exposada només una petita part de l'embull de nanotubs (figura 4.4c).

Propietats òptiques.

La figura 4.5 mostra l'espectre d'absorció òptica de les mostres de TiO_2 DMSO amb

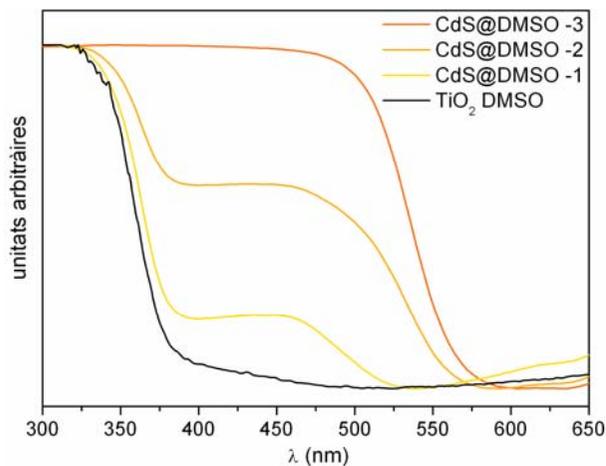


Figura 4.5 Espectre UV-vis per reflectància difosa de les mostres sensibilitzades amb diferents continguts de CdS.

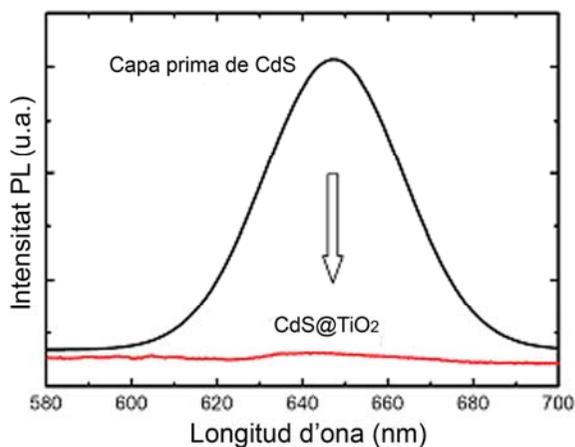


Figura 4.6 Espectre de PL d'una capa de CdS i una mostra de TiO_2 DMSO sensibilitzada amb CdS.

diferents continguts de CdS juntament amb una mostra de referència de TiO_2 DMSO pur. En totes elles, exceptuant la de major contingut de CdS, podem observar una banda d'absorció al voltant dels 380 nm corresponent a la banda prohibida de l'anatasa (3.2 eV). També s'observa a les mostres sensibilitzades amb CdS, una altra banda d'absorció a la regió del visible atribuïble a la banda prohibida del CdS (~ 2.42 eV) que augmenta en funció del contingut de CdS.

L'espectre de fotoluminescència (PL) d'una capa de CdS directament dipositada sobre un substrat de safir (figura 4.6) revela la banda d'emissió típica al voltant dels 650 nm corresponent a l'emissió banda-banda produïda per la recombinació dels excitons. Aquesta

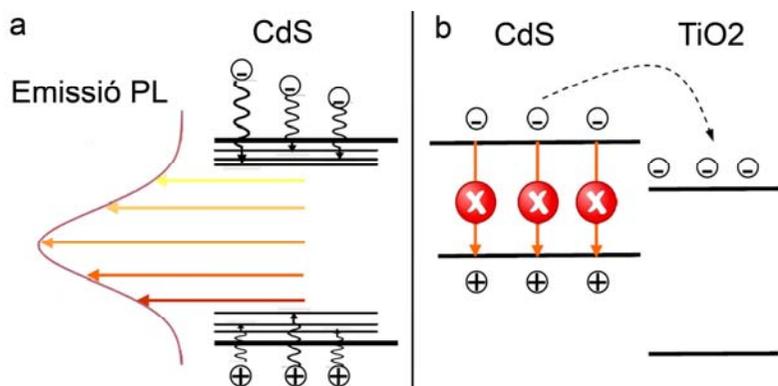


Figura 4.7 a) Esquema de l'emissió PL centrada a 600 nm produïda pels defectes superficials i b) esquema de la inhibició de l'emissió PL del CdS degut a la injecció d'electrons a la banda de conducció del TiO_2

emissió que està considerablement desplaça cap el vermell (~ 2.0 eV) respecte a l'emissió del CdS monocristal·lí (~ 2.42 eV), es deu a la recombinació del parell electró-forat en defectes superficials que introdueixen nivells profunds al interior de la banda prohibida [12, 13] i donant lloc a un espectre d'emissió molt ample (figura 4.7a). En canvi, l'espectre de fotoluminescència d'una mostra de TiO₂ nanotubs amb CdS mostra com aquesta emissió queda completament inhibida degut a l'efecte de separació de càrregues existent entre el CdS i el TiO₂ (figura 4.7b). Com era d'esperar, com que la banda de conducció del TiO₂ està situada per sota (més positiva) de la banda de conducció del CdS, els electrons fotogenerats al CdS tenen tendència a ser injectats a la banda de conducció del TiO₂ evitant d'aquesta manera les recombinacions radiatives i la conseqüent emissió de PL [14-16].

Mesures fotoelectroquímiques (PEC)

Com ja vàrem comentar en la introducció del capítol per a evitar la fotocorrosió del CdS cal utilitzar un electròlit amb agents de sacrifici basats en sofre, concretament una combinació de Na₂S (0.25M) i Na₂SO₃ (0.35M). A la figura 4.8a hem representat la fotocorrent generada en funció del potencial respecte l'elèctrode de referència (Ag/AgCl) amb il·luminació solar de 100 mW/cm². L'augment de la fotocorrent en les mostres sensibilitzades amb CdS és considerable comparat amb la fotocorrent generada per la mostra de referència de TiO₂ DMSO. El màxim de fotocorrent de la mostra de TiO₂ DMSO ronda els 0.2 mA/cm², mentre que en el cas de la mostra de CdS@DMSO-2 s'assoleix els 1.25 mA/cm², gairebé un ordre de magnitud de diferència. És evident que la contribució a l'absorció de la llum de la zona del visible del CdS és el responsable directe d'aquesta millora tan notable observada en la fotocorrent. En termes d'eficiència (figura 4.8b) s'assoleixen percentatges per sobre del 1% comparats amb els 0.13% de la mostra de TiO₂ DMSO sense CdS. Cal destacar que tot i que el màxim d'eficiència s'assoleix amb la mostra amb un contingut relativament elevat de CdS (CdS@DMSO -2), el fet d'augmentar el contingut de CdS, i per tant l'absorció a la regió visible com vàrem veure en les mesures de reflectància difusa, no necessàriament ha de suposar una millora en la eficiència. De fet, la mostra amb un major contingut de CdS (CdS@DMSO -3) pateix un descens considerable en la seva eficiència en comparació amb

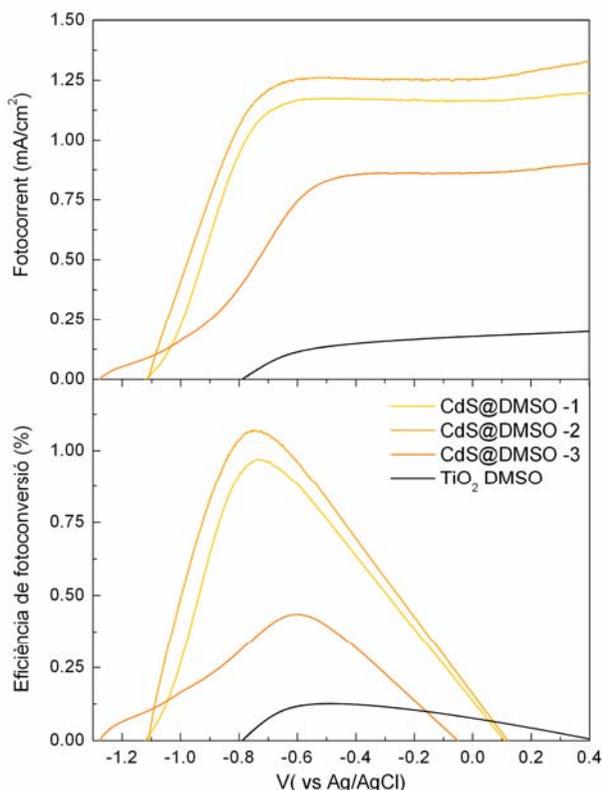


Figura 4.8 a) Fotocorrent en funció del voltatge aplicat (vs Ag/AgCl) de les mostres sensibilitzades amb CdS sota de 100 mW/cm^2 il·luminació solar en un electròlit de Na_2S (0.25M) i Na_2SO_3 (0.35M) i la corresponent **b)** eficiència de fotoconversió.

les mostres de menor contingut. Aquest descens pot ésser atribuït al fet que en aquesta mostra, com s'aprecia a les imatges de SEM (figura 4.4c), el CdS dipositat recobreix ben bé tota la superfície dels nanotubs disminuint d'aquesta manera la superfície efectiva exposada a l'electròlit. També cal tenir en compte que si el CdS dipositat forma una capa molt gruixuda o les partícules són molt grans, els electrons fotogenerats poden recombinar abans de poder ser separats i injectats a la banda de conducció del TiO_2 . Així doncs, cal trobar un compromís entre maximitzar l'absorbància a la regió del visible per part del CdS però evitant disminuir la superfície activa i la formació de grans estructures de CdS que dificultin la separació dels portadors fotogenerats.

Teòricament, un recobriment de la nanoestructura amb partícules de pocs nanometres donaria lloc a la màxima eficiència de fotoconversió. Malauradament, en el cas

de la deposició per CBD sobre nanotubs de TiO_2 DMSO hem pogut veure com la solució precursora, en no ser de penetrar en els porus dels nanotubs, la sensibilització d'aquests ha quedat reduïda pràcticament a la superfície. Caldria doncs que, tot i sacrificant la quantitat de superfície efectiva exposada, la utilització d'un material suport de TiO_2 nanoestructurat amb porus o obertures més grans per a facilitar la penetració de la solució precursora.

En el següent apartat introduïrem un nou mètode de síntesi de TiO_2 nanoestructurat amb característiques ben diferents a les dels nanotubs.

4.3 Nanofils de TiO₂ verticalment orientats i transparents.

En aquest apartat introduïrem una síntesi relativament nova que consisteix en el creixement de nanofils d'òxid de titani verticalment orientats sobre un substrat transparent conductor (òxid d'estany dopat amb fluor, FTO) [10]. En l'apartat anterior ja vàrem veure que tot i el gran rendiment teòric dels nanotubs com a material de suport, la seva particular morfologia dificulta la penetració de la solució precursora de CdS en els porus provocant que aquest creixi principalment a la part superior dels nanotubs. La síntesi que introduïrem en aquest apartat permetrà la formació d'una nanoestructura també ordenada però amb unes cavitats i porus més grans per a facilitar la humectabilitat del TiO₂. Això evidentment repercutirà en una superfície activa menor que no pas els nanotubs de TiO₂.

Síntesis de nanofils de TiO₂.

Nanofils de TiO₂ verticalment orientats es varen sintetitzar mitjançant el mètode hidrotermal en un reactor d'acer inoxidable amb un recipient de tefló de 100 ml de volum.

Tres substrats de FTO es recolzaren sobre la paret del vas formant un angle de aproximadament 45° i amb la banda conductora encarada cap a la paret. Com a solució precursora es va preparar una solució de 60 ml diluïda al 50% de HCl juntament amb 1 ml de butòxid de titani. Finalment, el reactor es mantingué a 200°C durant 4 hores i els substrats recoberts es netejaren amb aigua desionitzada per a retirar les restes d'orgànic i de solució àcida.

Caracterització estructural

La morfologia d'una de les mostres sintetitzades per aquest mètode es pot apreciar a la figura 4.9. La visió zenital ens mostra els nanofil·ls crescuts en forma tetraèdrica i, tot i que una mica inclinats, verticalment alineats. La secció transversal indica que la longitud dels nanofil·ls són aproximadament dues micres i un diàmetre promig de 100 nm. De fet, en augmentar la quantitat de precursor de titani (butòxid de titani), el gruix dels nanofil·ls

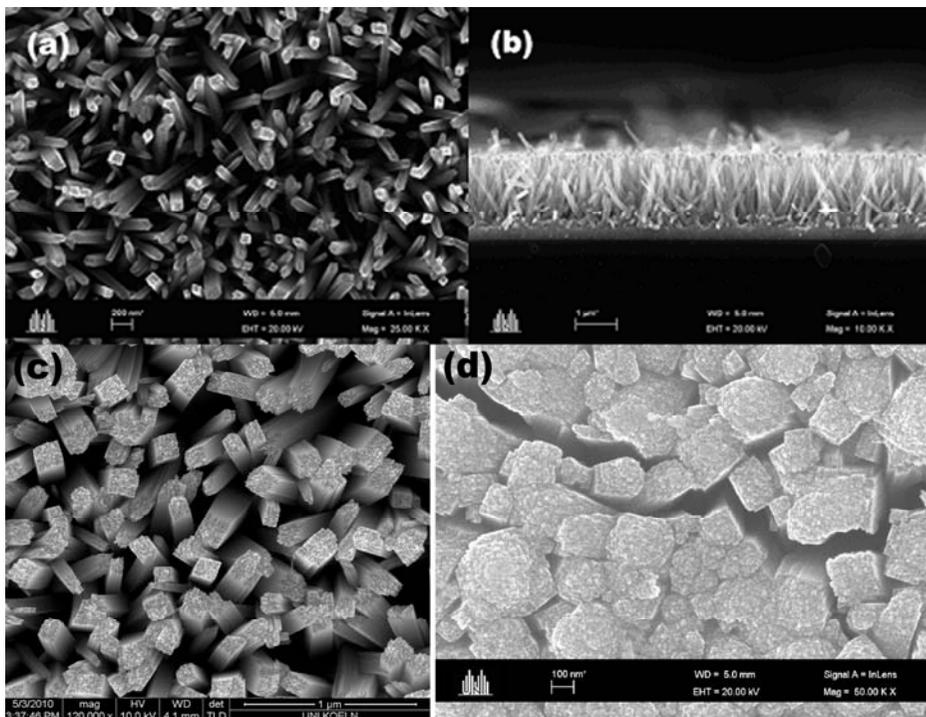


Figura 4.9 a) Imatge zenital de SEM d'una mostra de nanofil·ls verticalment alineats, b) secció transversal, c) i d) amb un major contingut de precursors de titani.

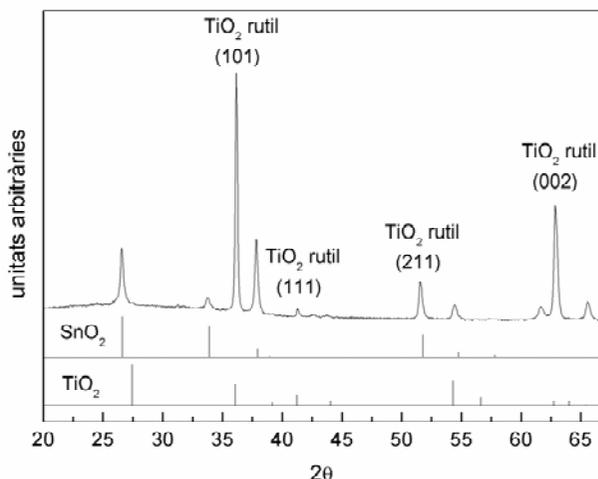


Figura 4.10 Espectres d'XRD d'una mostra de nanofils crescuts sobre un substrat d'FTO amb els corresponents patrons de difracció del TiO₂ rútil (JCPDS 21-1272) i el SnO₂ (JCPDS 41-1445).

augmenta (figura 4.9c) fins a col·lapsar completament (figura 4.9d).

La figura 4.10 mostra l'espectre d'XRD d'una mostra de nanofils de TiO₂ sense cap mena de tractament posterior que no sigui la neteja amb aigua desionitzada. A banda de la contribució dels pics provinents del substrat d'òxid d'estany, podem observar també tres pics corresponents a la fase rútil del TiO₂, i en particular, dos de molt intensos corresponent als plans cristal·lins (101) i (002). Així doncs, el grau de cristal·lització de les mostres és molt elevat tenint en compte que no ha calgut cap tractament posterior. Tot i que les mostres han estat sintetitzades a baixes temperatures (200°C), les altes pressions a la que han estat sotmeses al interior del reactor fan que aquestes cristal·litzin en la fase més estable possible del TiO₂, el rútil. Un altre detall a destacar, es veure com la relació d'intensitat dels pics de difracció no es correspon en absolut amb els patrons de rútil policristal·lí (JCPDS 21-1272), el qual ens indica que existeix una certa orientació privilegiada en els nanotubs. Per exemple, la reflexió principal del rútil (001) no apareix.

Per a confirmar aquest punt es va dur a terme l'anàlisi estructural d'un sol nanofil mitjançant HRTEM (figura 4.11). Els nanofils són completament cristal·lins al llarg de tota la seva longitud (figura 4.11b), confirmat també mitjançant la FFT (requadre). L'interespaiat dels plans cristal·lins de la xarxa ($d_{100} = 0.32$ nm i $d_{001} = 0.29$ nm) són consistents amb les dades obtingudes per XRD per a la fase rútil. L'eix [100] és perpendicular a les parets del

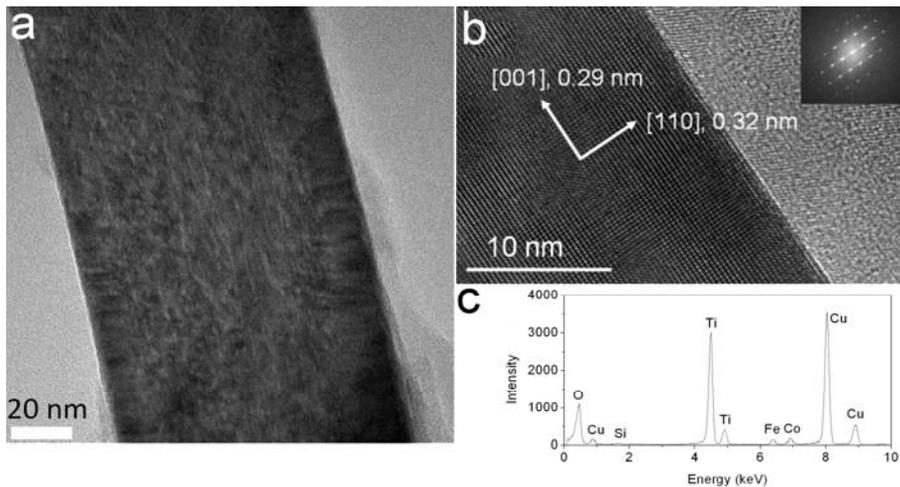


Figura 4.11 a) i b) Imatges d'HRTEM d'un sol nanofil i la corresponent difracció i **c)** espectre de EDX

nanofil i el creixement té lloc en la direcció [001]. L'estequiometria dels nanofils va ser examinada per EDX, confirmant una ràtio atòmica entre el Ti i l'O de 1:2 (figura 4.11c).

També és destacable que, tot i que els nanofils creixen al llarg de la direcció [001], en els espectres de difracció apareix un pic força destacat en la direcció (101), el qual és significativament diferent d'altres nanoestructures 1D amb un creixement preferent en la direcció [001] [10, 17-19]. És raonable que cristalls tetragonals 1D tinguin preferència en créixer en la direcció [001] degut a la menor energia del pla cristal·lí (110) [10, 17-22]. A més a més, els ions de Cl^- poden adsorbir-s'hi de manera selectiva en el pla (110), i provocar

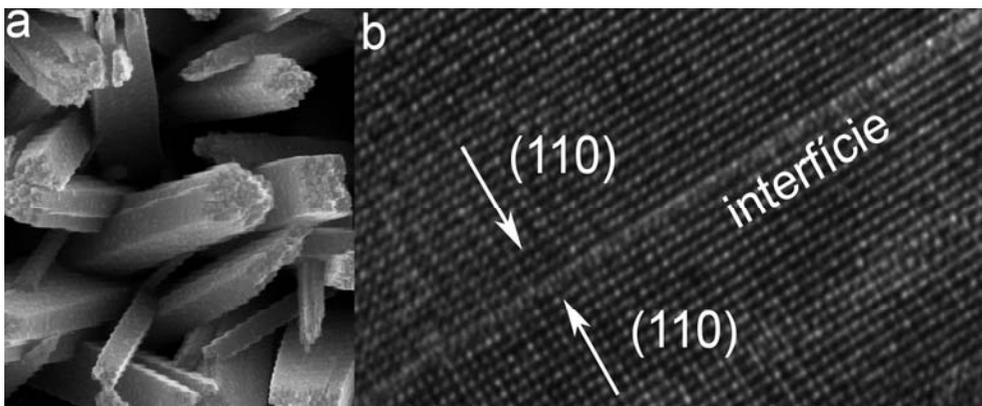


Figura 4.12 a) Imatge ampliada dels nanofils on s'observa l'agrupament de diferents nanofils més primers i la seva superfície en forma piramidal. **b)** Imatge D'HRTEM de la interfície formada entre dos nanofils diferents.

un creixement anisòtrop del TiO₂ al llarg de la direcció [001] [10, 19, 21]. De fet, tal com es mostra a la figura 4.12a els nanofils estan formats, en realitat, per un grapat de nanofils més prims i enganxats paret amb paret. La interfície formada entre aquests nanofils es va poder observar al llarg de la direcció longitudinal d'un nanofil sense (figura 4.12b). Un altre aspecte en el que vàrem reparar, era que el cap o part superior dels nanofils no són completament plans (figura 4.12a), si no que més aviat presenten una estructura piramidal. Aquest fet es pot explicar en termes d'estabilitat energètica superficial i simetria. Tenint en compte la sèrie d'energies superficials (001) > (101) > (100) > (110) [22], podem assumir que el pla (001) de creixement queda completament reemplaçat per l'energeticament més estable (101). Motiu pel qual, com comentàvem anteriorment, en l'espectre d'XRD s'observa, de manera destacada, aquest pla de difracció.

Propietats òptiques.

Una de les característiques més importants d'aquesta mena de síntesi, i a diferència de les descrites fins ara (sol-gel, nanotubs...), és que la mostra resultant, degut a que el grau de cristal·lització és molt elevat, és pràcticament transparent (figura 4.13). L'espectre de transmissió mesurat en una de les mostres revela com, a la regió visible, la

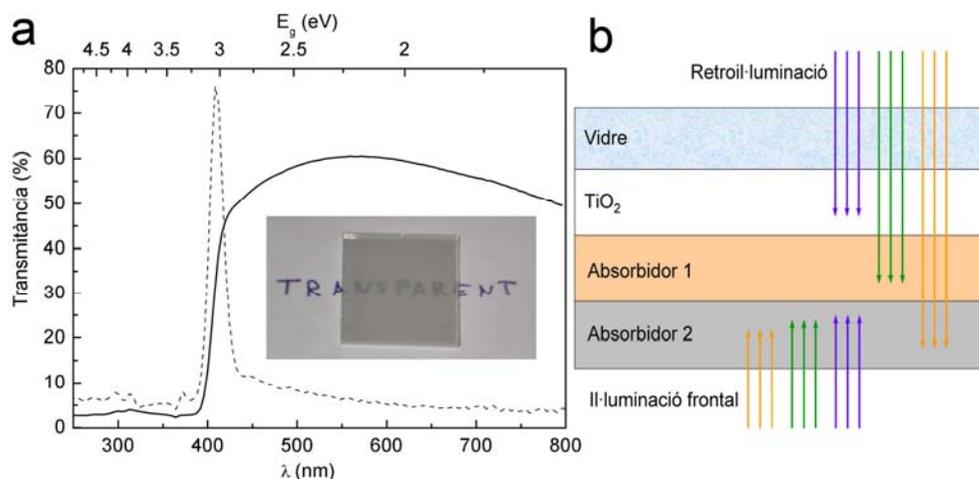


Figura 4.13 a) Espectre de transmissió d'una mostra de nanofils crescuts sobre FTO (línia continua) i la seva primera derivada (línia discontinua) amb una imatge real d'una de les mostres i **b)** esquema multiheteroestructura.

transmissió arriba fins el 60%. La primera derivada (línea discontinua) de la transmitància ressaltava el canvi de pendent degut a l'absorció del TiO_2 corresponent a la seva banda prohibida (3.05 eV). La transparència en aquest tipus de mostres resulta indispensable en algunes aplicacions com ara les cel·les de Graetzel [23]. També resulta de gran utilitat en el cas d'utilitzar multiheteroestructures amb diferents materials absorbidors, cadascun dels quals té el màxim d'eficiència d'absorció en una certa regió de l'espectre (figura 4.13b).

Mesures fotoelectroquímiques (PEC).

Per a comparar el rendiment dels nanofil·ls de TiO_2 amb la resta de síntesis estudiades al llarg del nostre treball vàrem realitzar l'experiment de trencament de la molècula d'aigua tal com s'ha descrit amb anterioritat (electròlit 1M NaOH i sota il·luminació solar de 100 mW/cm^2). A la figura 4.14 hem representat les corbes d'eficiència obtingudes amb els quatre tipus de materials caracteritzats (sol-gel, DMSO, EG i nanofil·ls) i les corresponents eficiències màximes. Com es pot veure, els nanofil·ls, tot i tractar-se d'un material altament cristal·lí amb una nanoestructura completament ordenada que facilita el transport d'electrons, presenta un rendiment sensiblement inferior als dos tipus de nanotubs. També cal afegir que en principi, donada la naturalesa de la síntesi, els nanofil·ls

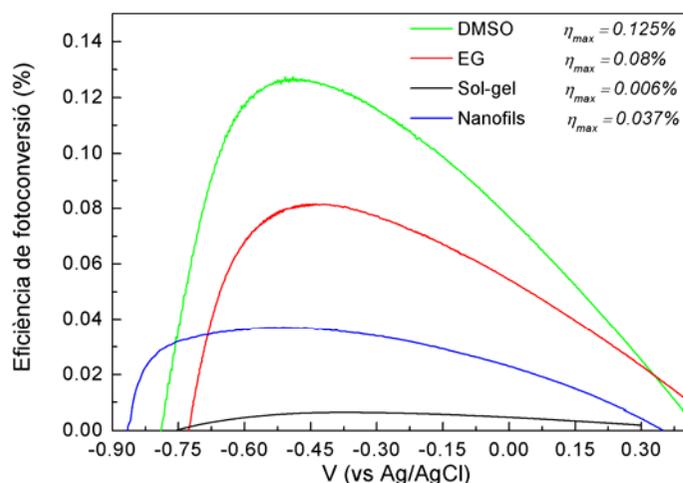


Figura 4.14 Corba d'eficiència dels nanofil·ls de TiO_2 (blau) juntament amb les obtingudes per els altres tipus de materials estudiats.

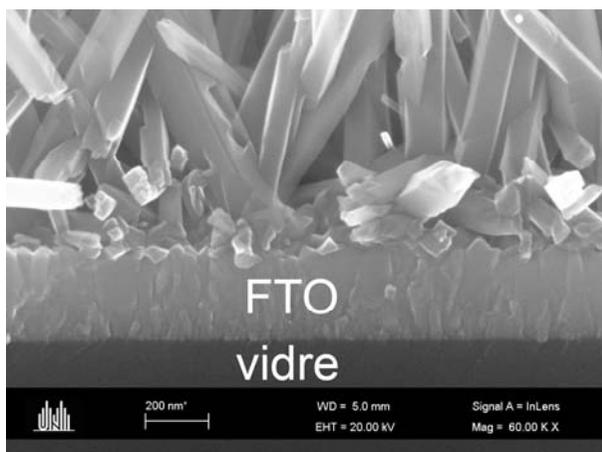


Figura 4.15 Secció transversal d'una mostra de nanofils on es pot observar el substrat de vidre, la capa conductora de $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ amb els nanofils crescuts sobre aquesta.

creixen sobre el substrat gràcies a la gran coincidència entre les xarxes cristal·lines del TiO_2 rútil i el SnO_2 . Ambdós tenen estructura rútil tetragonal amb uns paràmetres de xarxa que nomé discrepen en un 2% (FTO: $a = b = 0.4687 \text{ nm}$; TiO_2 : $a = b = 0.4594 \text{ nm}$) [10], el que permet un creixement epitaxial dels nanofils i per tant un bon contacte òhmic entre els nanofils i el substrat conductor (figura 4.15).

Així doncs, la diferència en el rendiment s'ha d'explicar en termes de superfície efectiva i/o fase cristal·logràfica del TiO_2 (anatasa – rútil). Pel que fa a la superfície és evident que la superfície de les mostres de nanofils no són, ni de bon tros, comparables a la dels nanotubs de DMSO. Només el fet de tenir una longitud gairebé deu cops més petita que no pas els nanotubs de DMSO representa com a mínim el mateix factor en superfície. En quant a la fase cristal·logràfica, com ja vàrem discutir en el primer capítol, les prestacions del rútil són intrínsecament inferiors a les de la fase anatasa.

Per tant, hem obtingut un material amb el que a priori sembla més factible la introducció de la solució precursora de CdS entre el seus porus, malgrat que això suposi un sacrifici en quant al rendiment intrínsec respecte els nanotubs degut a una disminució de la superfície activa i la obtenció de la fase rútil del TiO_2 .

4.3.1 Deposició de CdS sobre nanofil·ls de TiO₂ per CBD.

En aquest apartat i de manera anàloga al cas dels nanotubs de DMSO sensibilitzats amb CdS vàrem estudiar l'efecte de la deposició de CdS sobre nanofil·ls de TiO₂ mitjançant la tècnica CBD (deposició per bany químic). El procés de sensibilització amb CdS és idèntic al descrit en l'apartat 4.2. Es varen sintetitzar tres mostres amb els mateixos continguts teòrics de CdS que per els nanotubs de DMSO (TiO₂ CBD – 1 < TiO₂ CBD – 2 < TiO₂ CBD – 3).

Caracterització estructural.

En aquest cas i anàlogament al que va passar amb els nanotubs de DMSO, la presència de CdS no és evident mitjançant difracció de raigs X. Només es pot arribar a detectar lleugerament en el cas de les mostres amb un major contingut de CdS (figura 4.16). Tot i així, a les imatges de SEM (figura 4.17a i b) es pot apreciar com la concentració de CdS dipositat varia des de petits clústers dispersos fins a un recobriments continu de CdS. De les imatges de TEM podem observar (figura 4.17c i d) la formació d'una capa homogènia d'uns 10 nm de gruix en el cas de la mostra amb major contingut de CdS (TiO₂ CBD - 3). La composició de la capa és va confirmar mitjançant mesures d'HRTEM (figura 4.17e) on es va

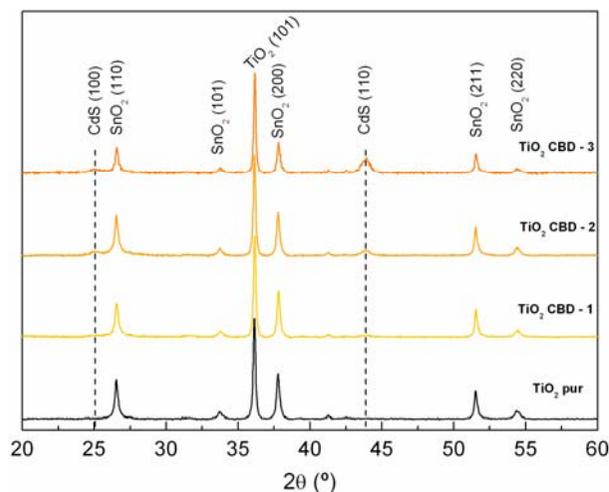


Figura 4.16 Espectre d'XRD de les tres mostres de nanofil·ls sensibilitzades amb CdS juntament amb la mostra de referència.

poder observar entre altres els plans (002), (101) i (102) corresponents a la fase hexagonal del CdS. A més a més, es va observar una altra evidència que els nanofil·ls en realitat estan formats per nanofil·ls més estrets (figura 4.17c). Els espectres d'EDX (figura 4.17f) de les mostres indiquen la presència de Cd i S amb un ràtio atòmic aproximat de Cd:S ~ 1:1.

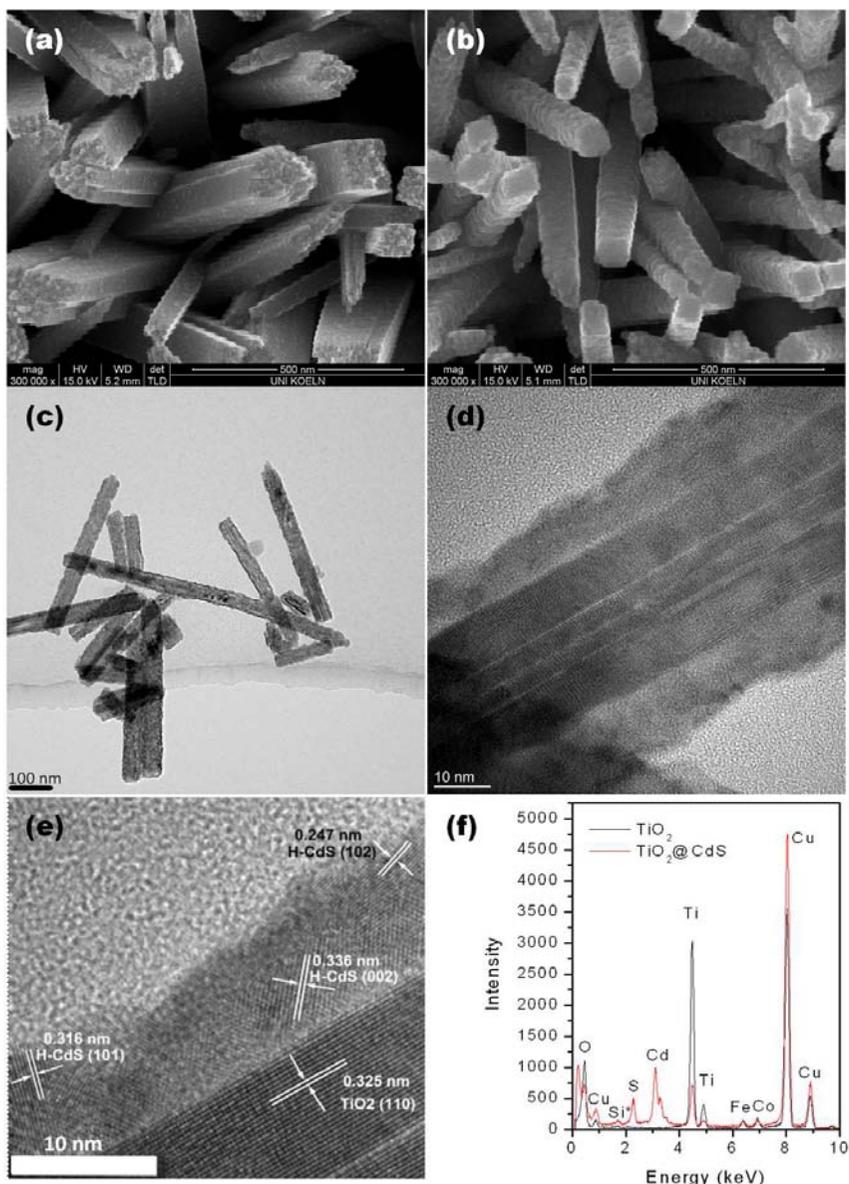


Figura 4.17 Imatges de SEM dels nanofil·ls parcial (a) i completament coberts (b) amb CdS, (c-e) imatges de TEM de la mostra completament coberta. (f) Espectre d'EDX d'una mostra abans i després de sensibilitzada amb CdS.

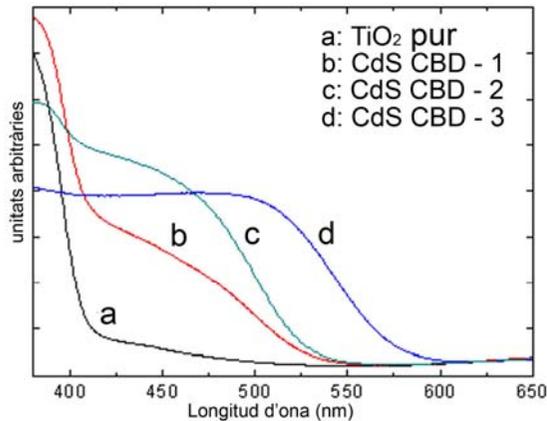


Figura 4.18 Espectre UV-vis de les mostres de nanofils amb diferents continguts de CdS i comparades amb el nanofil de TiO_2 pur.

Propietats òptiques.

La figura 4.18 mostra l'espectre d'absorció òptica dels nanofils de TiO_2 pur i les heteroestructures de CdS amb diferents càrregues, les quals presenten una absorció creixent en la regió visible fins gairebé els 600 nm. Amb excepció de la mostra CdS CBD – 3, en totes es pot discernir la banda d'absorció a la regió UV corresponent a la banda prohibida del rútil TiO_2 manifestant que no hi ha un recobriment complet almenys des de el punt de vist òptic. En canvi, a la mostra amb major contingut de CdS, només es pot apreciar la banda d'absorció òptica corresponent a la banda prohibida del CdS.

Mesures fotoelectroquímiques (PEC).

Les mesures fotocatalítiques dels nanofils de TiO_2 decorats amb CdS es varen realitzar en les mateixes condicions de l'apartat 4.2. Com ja s'argumentà amb anterioritat, per assegurar l'estabilitat fotocatalítica del CdS es va utilitzar com a electròlit una solució sulfatada de Na_2S (0.25M) i Na_2SO_3 (0.35M). A la figura 4.19 hem representat les corbes de fotocorrent generada en funció del voltatge (vs Ag/AgCl) juntament amb les corresponents eficiències de fotoconversió. Les corrents fotogenerades, com era d'esperar, augmenten amb el contingut de CdS dipositat a la mostra. Però, a diferència del que vàrem obtenir amb

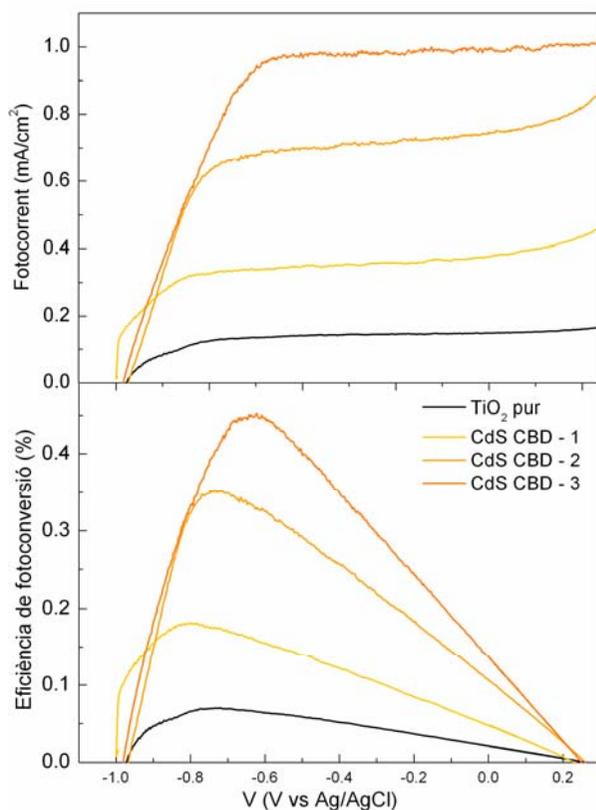


Figura 4.19 Corbes de fotocorrent generada per les diferents mostres de nanofil·ls decorades amb CdS juntament amb les corresponents eficiències.

els nanotubs de DMSO decorats amb CdS, la mostra amb el major contingut de CdS tenia una pitjor resposta degut a que el CdS dipositat no penetrava en els nanotubs arribant a taponar la superfície. En el cas dels nanofil·ls de TiO₂, com vàrem veure per SEM i TEM, el CdS recobria completament la superfície dels nanofil·ls en la mostra amb el contingut més gran de CdS.

Tot i així, tant la fotocorrent com l'eficiència corresponent de les mostres de nanofil·ls amb CdS presenten un menor rendiment que no pas els nanotubs de TiO₂ DMSO. La diferència no és massa gran, però prou significativa. Probablement i com ja vàrem anticipar, amb la síntesi de nanofil·ls sacrificàvem superfície activa per a poder recobrir de manera més uniforme la superfície de la nanoestructura. Això afegit al fet que la fase

crystal·logràfica rútil obtinguda en la síntesi de nanofils de TiO_2 explicaria, en gran mesura, les prestacions obtingudes en comparació amb els nanotubs de TiO_2 DMSO.

Així doncs, per tal de millorar l'eficiència obtinguda amb els nanofils de TiO_2 , vàrem intentar introduir una capa d'anatasa entre la fase rútil dels nanofils i el CdS i determinar, d'aquesta manera, la influència real de la presència o no de la fase anatasa.

Multiheteroestructura CdS@anatasa@nanofils-TiO₂.

Amb la finalitat de millorar el rendiment dels nanofils de TiO_2 ens vàrem plantejar la possibilitat de recobrir-los amb una capa d'anatasa. Com ja sabem, la fase rútil, tot i tenir una banda prohibida menor que la de l'anatasa, té unes propietats fotocatalítiques lleugerament inferiors. A més a més, i com ja vàrem estudiar en el capítol 2.2.1, la combinació d'aquestes dues fases, degut a la particular disposició de les bandes de valència i de conducció, resulta en una millora de l'activitat catalítica respecte a qualsevol de les

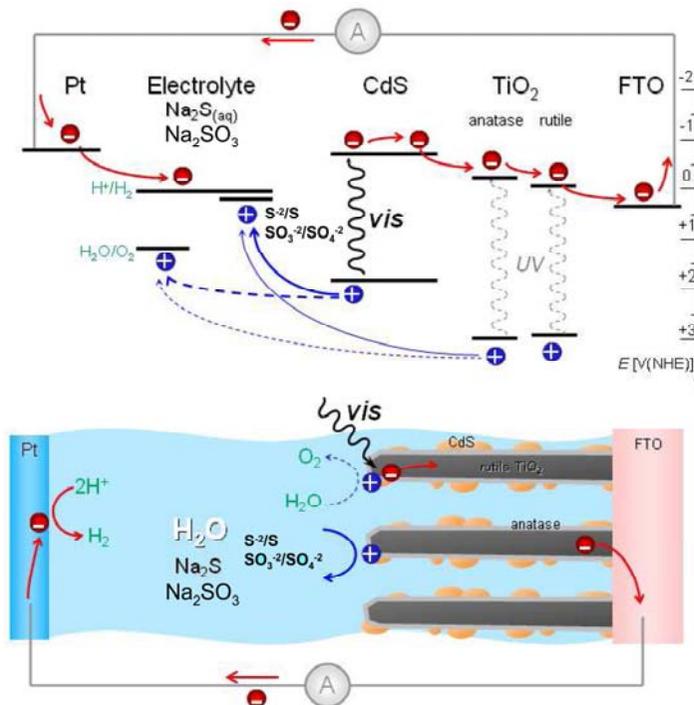


Figura 4.20 Esquema de les bandes i dels processos involucrats en la multiheteroestructura CdS@anatasa@nanofils-TiO₂.

dues fases individualment [24, 25] . De la combinació de les fases anatasa i rútil i la posterior sensibilització amb CdS resultà en una estructura de bandes que es resumeix en la figura 4.20. Els electrons fotogenerats en el CdS són separats ràpidament a la interfície entre el CdS i l'anatasa gràcies al potencial generat entre ambdues bandes de conducció. Alhora, aquests electrons són transferits als nanofils de rútil ajudats, també, per la diferència de potencial entre les bandes de conducció de l'anatasa i el rútil. Finalment, els electrons col·lectats als nanofils de rútil són conduïts cap al contacte de FTO afavorits pel camí de conducció dels nanofils i la seva gran cristal·linitat. Per altra banda, els forats fotogenerats queden disponibles per a les reaccions d'oxidació del sistema redox: en el nostre cas els agents de sacrifici introduïts.

Síntesi de nanofils de TiO_2 amb un recobriment d'anatasa.

Per a realitzar el recobriment dels nanofils amb una petita capa d'anatasa vàrem hidrolitzar una solució aquosa de $TiCl_4$ directament sobre una mostra de nanofils de TiO_2 . Les mostres s'introdueixen en un bany amb una solució 0.05M de $TiCl_4$ a $70^\circ C$ durant 1h. Després de rentar-la amb etanol, a la mostra tractada en $TiCl_4$, es tractava tèrmicament en aire a $450^\circ C$ per a obtenir la cristal·lització de la capa d'anatasa. Després d'aquest procés les mostres eren decorades amb CdS en les mateixes condicions de l'apartat anterior. Per tant, vàrem obtenir tres mostres diferents segons el contingut de CdS (CdS@anatasa – 1, CdS@anatasa– 2 i CdS@anatasa – 3).

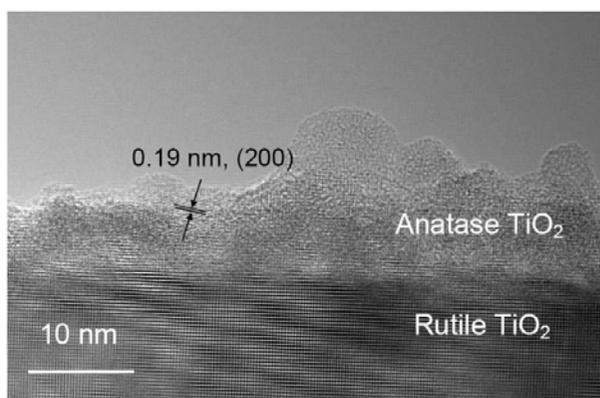


Figura 4.21 Imatge de TEM de la interfície entre la capa d'anatasa introduïda i el nanofil de TiO_2

Per a confirmar la presència d'aquesta capa d'anatasa sobre els nanofil·ls de TiO_2 vàrem realitzar imatges de TEM (figura 4.21) que revelen la presència d'una capa de 10 nm de gruix que recobreix el nanofil·l. A més a més, aquesta capa afegeix un cert grau de rugositat als nanofil·ls, de manera que, la superfície efectiva es veu també incrementada [26, 27].

Mesures fotoelectroquímiques.

A la figura 4.22 hem representat les corbes de fotocorrent i d'eficiència de fotoconversió obtingudes. El primer que cal destacar és que, de la mateixa manera que en el cas de les mostres sense anatasa de l'apartat anterior, existeix un increment de la

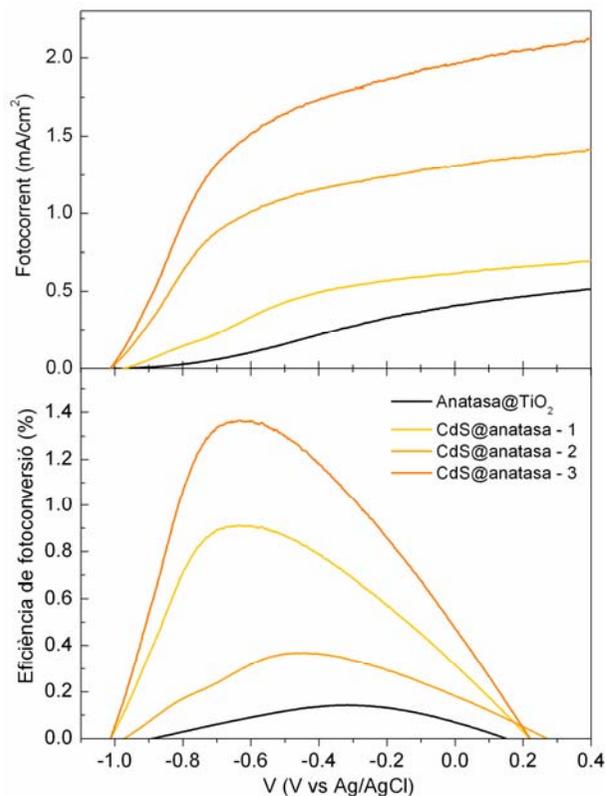


Figura 4.22 Corbes de fotocorrent generada per les diferents mostres de nanofil·ls decorades amb CdS i amb una capa intermèdia d'anatasa juntament amb les corresponents eficiències.

fotocorrent i de l'eficiència en funció del contingut de CdS sense arribar al punt d'empitjorar el rendiment degut a un excés de CdS. En segon lloc, mencionar que la mostra de referència de nanofils de TiO_2 sense CdS, presenta una millora substancial respecte a la mateixa mostra sense el recobriment d'anatasa. Com era d'esperar, la sola presència d'anatasa redunja en una millor activitat catalítica. Això sumat a que la particular disposició de les bandes de conducció del rútil i l'anatasa afavoreixen la separació de càrregues resultà en una millora del rendiment total en un factor 2. Aquesta tendència en la millora del rendiment és extensible, també, a les mostres sensibilitzades amb CdS. Totes elles milloren en un factor 2 o més respecte a les anàlogues sense la capa intermèdia d'anatasa. De fet, si comparem amb els rendiments obtinguts amb els nanotubs DMSO amb CdS, superem amb escreix la màxima eficiència de la mostra CdS-DMSO – 2 (figura 4.8) que era de l'1% aproximadament. En el cas que ens ocupa fins a un màxim del 1.4% es va obtenir amb la mostra amb el major contingut de CdS (CdS@anatasa – 3).

Així doncs, hem pogut veure que, tot i sacrificant una propietat tan fonamental en el rendiment fotocatalític d'un material com és la superfície efectiva, la seva activitat catalítica pot millorar gràcies al millor recobriment i/o acoblament del semiconductor absorbidor sobre el semiconductor suport. També hem pogut comprovar que una composició amb múltiples capes i amb l'estructuració de les bandes adient suposa una gran millora en l'activitat. Cal destacar, que aquesta millora és purament a nivell electrònic o d'estructura de bandes, sense cap mena d'influència en la quantitat de llum absorbida ni el tipus de reacció que s'està donant.

L'èxit obtingut amb els nanofils de TiO_2 com a semiconductor suport i el CdS com a absorbent en una heteroestructura combinada per aplicacions fotocatalítiques ens va fer plantejar-nos la possibilitat d'utilitzar altres tècniques de deposició de la capa absorbent (CdS). En el següent apartat introduïrem i estudiarem una d'aquestes tècniques, en concret, el mètode SILAR (adsorció i reacció de capes iòniques successives) i veurem la seva viabilitat en comparació amb la tècnica CBD.

4.3.2 Deposició de CdS sobre nanofils de TiO₂ pel mètode SILAR.

El mètode SILAR va ser introduït per Nicolau l'any 1985 [28]. El mètode ha estat principalment utilitzat per a fer créixer capes de la família de components II-VI, com ara CdS, ZnS i multicapes de CdS/ZnS. El mètode SILAR consisteix en la immersió successiva d'un substrat sobre dues solucions precursors separades. Entre ambdues immersions es renta el substrat amb aigua per netejar les espècies dèbilment lligades. Per tant, un cicle SILAR consisteix en l'absorció dels precursors de cations, neteja amb aigua, adsorció dels precursors d'anions seguit de la reacció pertinent i finalment una altra neteja amb aigua. Els paràmetres que determinaran les característiques de la deposició són principalment: concentració de les solucions precursors, temps d'immersió en cadascuna de les solucions i número de cicles realitzats i en menor mesura, pH i temperatura de les solucions.

En el cas que ens ocupa, es va dur a terme la deposició pel mètode SILAR de capes de CdS sobre nanofils de TiO₂ crescuts sobre un substrat de vidre conductor (FTO). També vàrem observar la influència en el grau de penetració dels precursors en la nanoestructura en variar la concentració de les solucions precursors i de quina manera afecta aquesta variació al creixement de les partícules de CdS.

Recobriments de nanofils de TiO₂ amb CdS mitjançant SILAR.

Com a precursors de cations i anions per al recobriments de nanofils de TiO₂ amb CdS vàrem utilitzar unes solucions aquoses de 0.05 M de Cd(NO₃)₂ i 0.05M de Na₂S, respectivament. El cicle SILAR emprat va ser el següent: immersió de 25 segons en la solució de cations de cadmi seguit d'una neteja per immersió en aigua durant 30 segons; immersió de 25 segons en la solució d'anions de sofre amb la corresponent neteja de 30 segons. Vàrem obtenir tres mostres amb diferent contingut de CdS realitzant un número de cicles SILAR de 30, 45 i 60 (SILAR_(0.05) – 30, SILAR_(0.05) – 45, SILAR_(0.05) – 60). Un cop obtingudes les mostres es varen sotmetre a un tractament tèrmic sota atmosfera de nitrogen per a garantir una bona cristallinitat i adherència amb el substrat, evitant l'oxidació del Cd.

Caracterització estructural.

Les imatges de SEM mostren com, efectivament, el contingut de CdS dipositat augmenta amb el nombre de cicles SILAR (figura 4.23). A la mostra SILAR_(0.05) – 30 podem apreciar tot un seguit de nanopartícules disperses sobre les parets dels nanofils i en major mesura als extrems d'aquests. En canvi, a la mostra SILAR_(0.05) – 45 ja no és tan evident la presència de nanopartícules, si no més aviat, un petit recobriment que es tradueix en un augment de la rugositat a les parets dels nanofils. També es fa evident l'acumulació de CdS a l'extrem dels nanofils. Finalment, a la mostra SILAR_(0.05) – 60 queda patent com un excés en el nombre de cicles SILAR pot redundar en un aglomeració de les partícules de CdS, arribant a formar, fins hi tot, un tel sobre els nanofils.

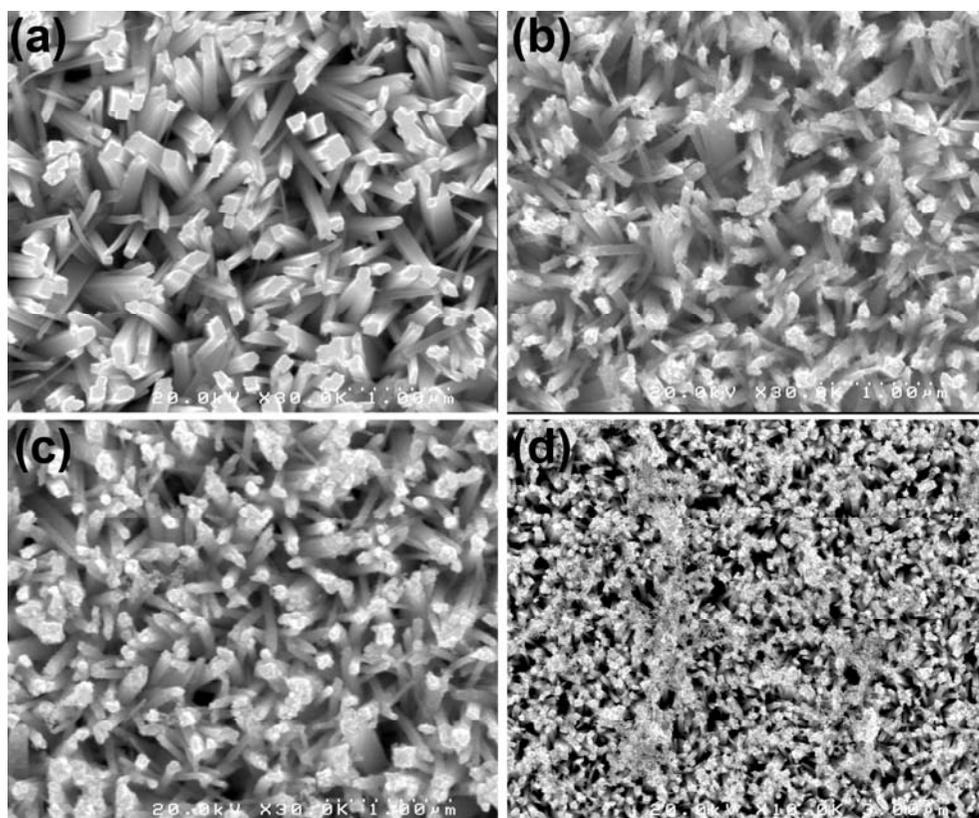


Figura 4.23 Imatges de SEM de (a) nanofils TiO₂ sense recobrir i les mostres (b) SILAR_(0.05) – 30, (c) SILAR_(0.05) – 45 i (d) SILAR_(0.05) – 60.

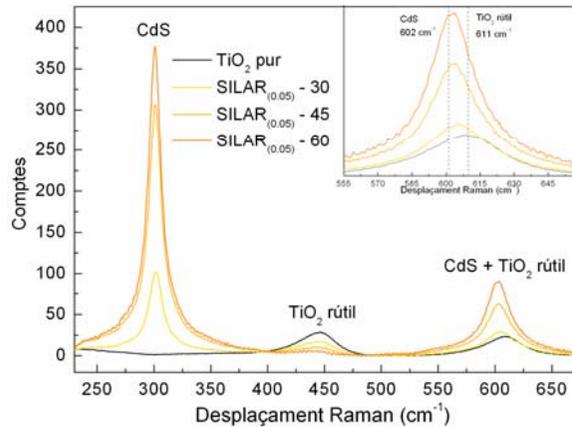


Figura 4.24 Espectre Raman de les mostres de nanofils dipositades per SILAR. (Requadre) Ampliació de la regió dels 600 cm^{-1} on es solapen les contribucions del CdS i el TiO_2 rútil.

Per a corroborar la formació de CdS i la bona cristal·lització durant el tractament tèrmic es varen realitzar mesures Raman (figura 4.24). Com ja hem vist amb anterioritat la determinació del contingut de fases cristal·logràfiques per XRD només és factible amb els continguts més alts de CdS, i tot i així, amb una molt baixa resolució. En canvi, per Raman, és fàcil observar els pics corresponents als modes de vibració principals del CdS (301 i 602 cm^{-1}). Tot i que la vibració situada a 602 cm^{-1} està solapada amb una altra vibració corresponent a la fase rútil del TiO_2 (610 cm^{-1}), és fàcil apreciar el desplaçament d'aquest pic a a mida que augmenta el contingut de CdS (figura 4.24 requadre).

Caracterització òptica.

L'espectre de transmissió de les mostres $\text{SILAR}_{(0.05)} - 30$, $\text{SILAR}_{(0.05)} - 45$ i $\text{SILAR}_{(0.05)} - 60$, juntament amb una mostra de referència de nanofils de TiO_2 pur es mostren a la figura 4.25. També s'adjunta una fotografia de les mostres on es pot apreciar la gradació de colors en funció del contingut de CdS de la mostra. Una altra aspecte a destacar és veure com l'amplada de la finestra d'absorció augmenta en funció del contingut de CdS, el que indica que la banda prohibida és lleugerament diferent en cadascuna de les mostres. Aquesta particularitat està relacionada amb el conegut efecte de confinament quàntic que es dona en els materials amb dominis cristal·logràfics en l'escala nanomètrica [29, 30], en

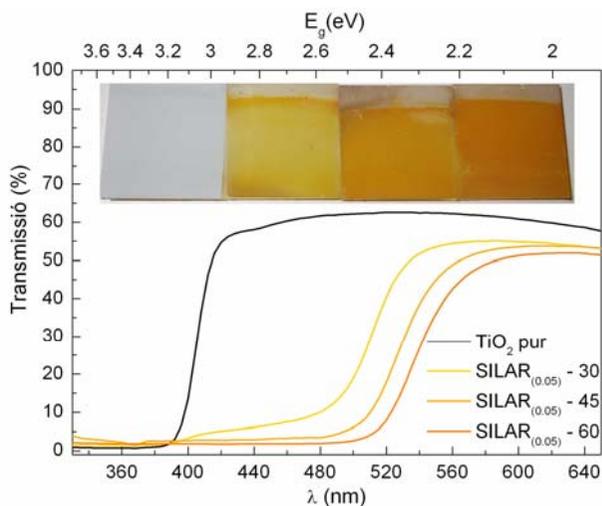


Figura 4.25 Espectres de transmissió de les mostres amb CdS dipositades per SILAR i fotografia de les mostres on s’observa la gradació de color corresponent.

els que la banda prohibida augmenta amb la disminució de la mida del domini cristal·logràfic. En el cas que ens ocupa, la banda prohibida aparent de les mostres va des dels 2.6 eV de la mostra $\text{SILAR}_{(0.05)} - 30$ fins els 2.43 eV de la mostra $\text{SILAR}_{(0.05)} - 60$. Aquest últim, ja correspon al valor reportat generalment a la literatura [31], ja que, com vàrem veure per SEM, en la mostra $\text{SILAR}_{(0.05)} - 60$ es produïa aglomeració i formació de grans estructures de CdS, i per tant, molt allunyat de la mida nanomètrica necessària per a que es produeixi els efectes de confinament quàntic.

Mesures fotoelectroquímiques (PEC).

La fotocorrent produïda i el corresponent rendiment de les mostres recobertes mitjançant SILAR en solucions precursors 0.05M es mostren a la figura 4.26. Les condicions experimentals són les mateixes que en els casos anteriors: electròlit sulfatat de 0.35M Na_2SO_3 i 0.25M Na_2S i il·luminació solar de 100 mW/cm^2 . Els resultats obtinguts són completament anàlegs als trobats amb els nanofils recoberts amb el mètode CDB (figura 4.19, apartat 4.3.1) amb la diferència que en el cas del mètode SILAR la mostra amb el major contingut de CdS ($\text{SILAR}_{(0.05)} - 60$) empitjora el rendiment respecte a les mostres amb 30 i 45 cicles SILAR. Tal com vàrem observar per SEM (figura 4.23d) la mostra amb 60 cicles

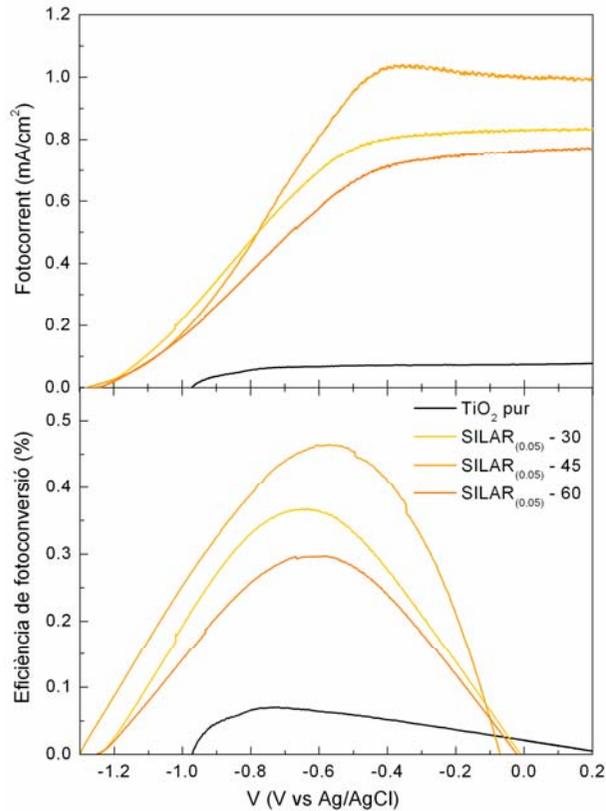


Figura 4.26 Corbes de fotocorrent generada per les diferents mostres de nanofil·ls decorades amb CdS pel mètode SILAR_(0.05) juntament amb les corresponents eficiències.

SILAR presentava un recobriments molt superficial i amb grans aglomeracions de CdS. Una imatge de SEM ampliada d'aquesta mostra (figura 4.27) delata com el contacte entre el CdS i el de TiO₂ es redueix pràcticament a l'extrem dels nanofil·ls, dificultant la separació de càrrega ja que els electrons han de recórrer grans distàncies abans d'assolir el TiO₂ i per tant, existeix una gran probabilitat de que els parells electró-forat recombinin.

Així doncs, amb el mètode SILAR tot i obtenir un recobriments no tant òptim com el cas del mètode CBD els rendiments obtinguts són similars. Probablement, millorant el grau de penetració dels precursors catiónics i aniónics per tal d'obtenir un recobriments més uniforme i evitar l'aglomeració de CdS en la superfície, obtindríem una millora en el rendiment. Si reduïm la concentració d'ions en les solucions precursors evitaríem la formació de grans clústers de CdS.

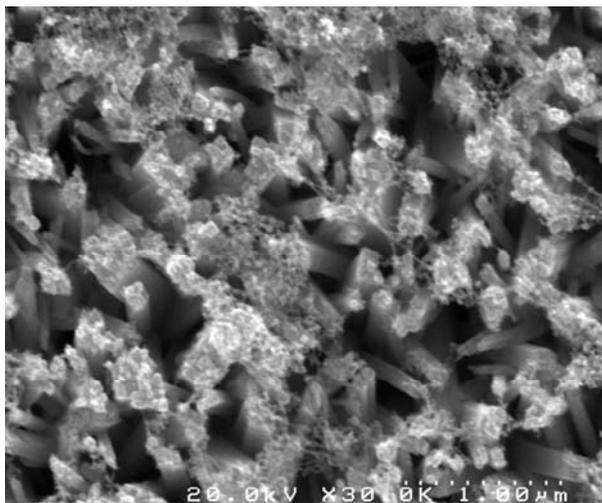


Figura 4.27 Imatge de SEM ampliada de la mostra SILAR_(0.05) – 60.

Per a comprovar la influència de la concentració de precursors en solució varen realitzar una nova sèrie de mostres però amb una concentració de 0.025 M tant de Na₂S com de Cd(NO₃)₂. Per a poder comparar aquesta sèrie de mostres amb les anteriors, en quan a quantitat de CdS dipositat i tenint en compte que vàrem utilitzar la meitat concentració de precursors, realitzarem el doble de cicles SILAR (SILAR_(0.025) – 60, SILAR_(0.025) – 90, SILAR_(0.025) – 120).

La figura 4.28 mostra les imatges de SEM de les mostres dipositades en aquesta sèrie de mostres mitjançant el mètode SILAR i utilitzant una concentració de precursors inferior, juntament amb una mostra de referència sense dipositar. La mostra SILAR_(0.025) – 60 presenta un recobriment molt lleuger només apreciable gràcies a les petites partícules que es poden apreciar sobre la superfície dels nanofils i que no apareixen en la mostra de nanofils TiO₂ (figura 4.28a). En canvi la mostra SILAR_(0.025) – 90 ja presenta un recobriment més uniforme sobre els nanofils atorgant-los d'una major rugositat i per tant major superfície. Finalment, a la mostra amb major contingut de CdS, SILAR_(0.025) – 120, es pot apreciar com en aquestes condicions l'excés de deposició de CdS resulta en un gran recobriment dels nanotubs i la formació de grans clústers. Tot i així, si comparem amb la mostra SILAR_(0.05) – 60 de l'apartat anterior (figura 4.27) on el CdS quedava concentrat a la superfície sense arribar a penetrar ni depositar-se sobre els nanofils, veiem com en aquest cas el recobriment, tot i que excessiu, si penetra en la nanoestructura.

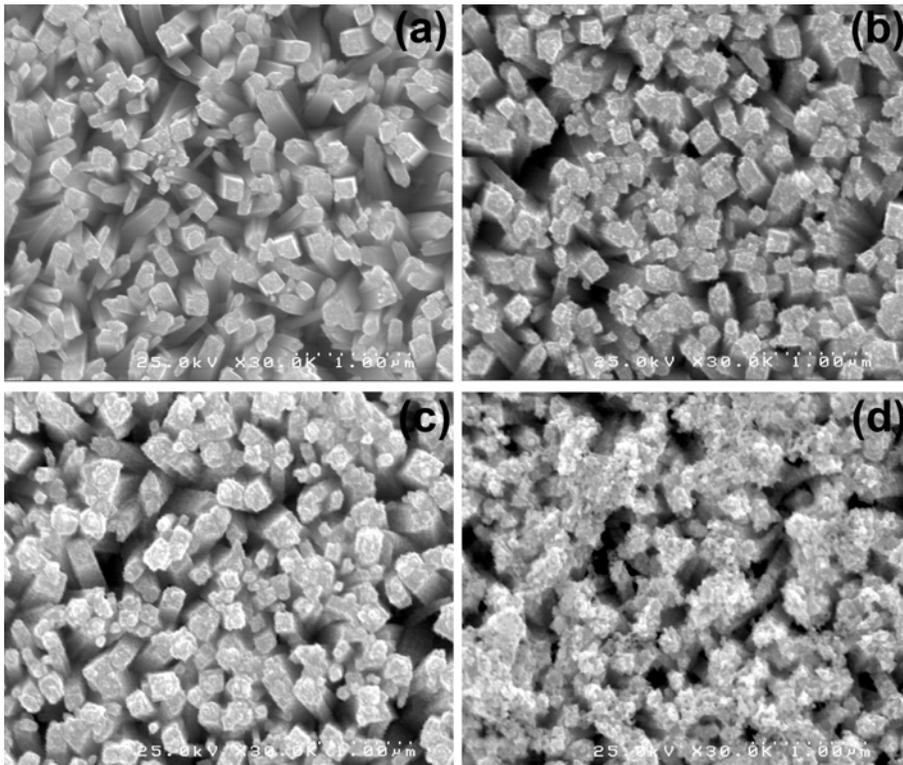


Figura 4.28 Imatges de SEM de (a) nanofils TiO_2 sense recobrir i les mostres (b) $\text{SILAR}_{(0,025)} - 60$, (c) $\text{SILAR}_{(0,025)} - 90$ i (d) $\text{SILAR}_{(0,025)} - 120$.

L'espectre de transmissió de les mostres (figura 4.29) ens va confirmar l'equivalència en quant al poder d'absorció de les mostres $\text{SILAR}_{(0,05)} - 30-45-60$ de l'apartat

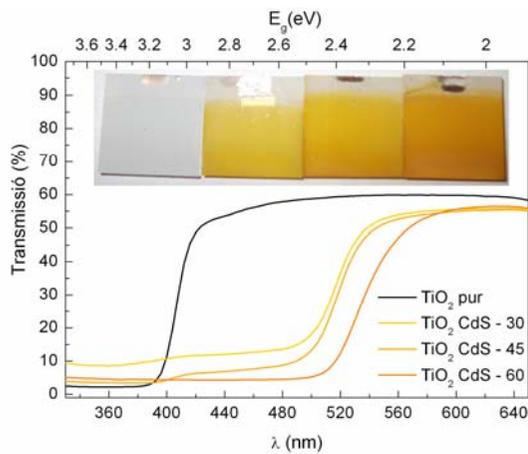


Figura 4.29 Espectres de transmissió de les mostres $\text{SILAR}_{(0,025)}$ juntament amb una imatge real de les mostres on s'aprecia la gradació de colors corresponent.

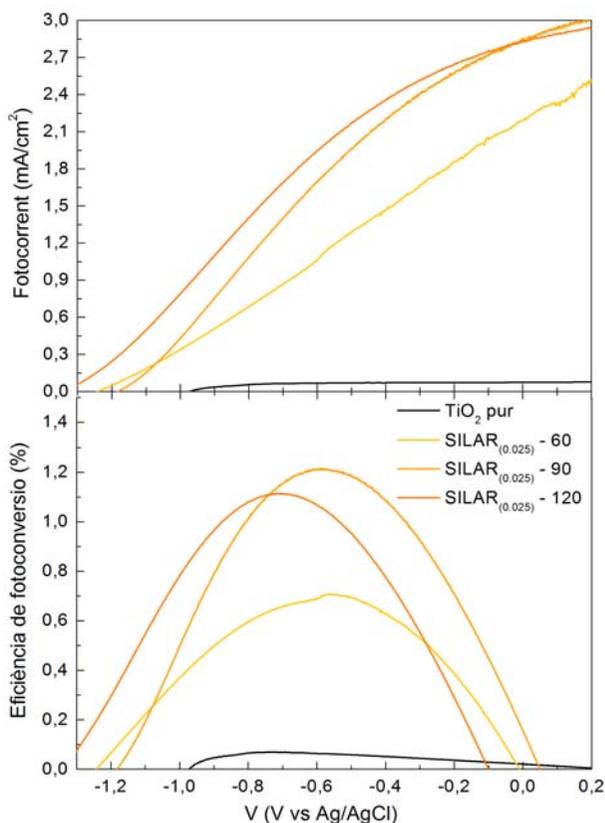


Figura 4.30 Corbes de fotocorrent generada per les diferents mostres de nanofil·ls decorades amb CdS pel mètode SILAR_(0.025) juntament amb les corresponents eficiències.

anterior i les mostres SILAR_(0.025) – 60-90- 120 d'aquest apartat, respectivament. També s'observa un gradació del color de les mostres molt similar a les obtingudes anteriorment.

Les mesures de fotoelectroquímiques realitzades a les mostres SILAR_(0.025) – 60-90- 120 confirmen que, efectivament, el fet d'utilitzar una menor concentració de precursors a les solucions i augmentant el número de cicles SILAR millora la qualitat del dipòsit i per tant la fotocorrent generada i la corresponent eficiència (figura 4.30). L'eficiència màxima obtinguda corresponent a la mostra SILAR_(0.025) – 90 està per sobre del 1.2% i gairebé triplica la màxima eficiència obtinguda en l'apartat anterior amb la mostra SILAR_(0.05) – 45 (0.45%). La mostra SILAR_(0.025) – 120, al igual que en el cas equivalent de la mostra SILAR_(0.05) – 60, presenta una disminució en el rendiment respecte a la mostra SILAR_(0.025) – 90 degut a l'excés de CdS que cobreix part de la nanoestructura. Tot i així, l'empitjorament no és tant dràstic com el que es produïa en la sèrie de mostres amb major concentració de precursors

on la mostra amb major contingut queia fins hi tot per sota del rendiment de la mostra amb el menor contingut de CdS. En aquest cas, tot i caure lleugerament, es manté per sobre del 1% d'eficiència.

Conclusions

En aquest capítol em presentat com la utilització d'estructures compostes de varis semiconductors permeten millorar amb escreix els rendiments obtinguts mitjançant la introducció d'additius per tal de modificar l'estructura de l'òxid de titani. En concret, hem estudiat la heteroestructura CdS@TiO₂. En aquesta mena d'estructura el CdS actua com a material absorbidor i l'òxid de titani com a material suport que proporciona la nanoestructura necessària per a dotar el dispositiu d'una bona conducció d'electrons i d'una gran superfície activa.

Com a material suport vàrem utilitzar els nanotubs de DMSO i a més a més, vàrem introduir un nou material suport, nanofils de TiO₂ ultracristal·lins i transparents. Per a dipositar el CdS sobre el substrat suport vàrem utilitzar en primer lloc, la tècnica de *deposició per bany químic* (CBD). Aquesta tècnica permetia dipositar CdS amb un grau d'uniformitat prou elevat, almenys en el cas dels nanofils, i un bon control de la quantitat dipositada. Com alternativa, vàrem utilitzar la tècnica de deposició, *adsorció i reacció de capes iòniques successives* (SILAR).

Els resultats obtinguts en la deposició pel mètode SILAR confirmaren la viabilitat d'aquest com alternativa al CBD. També vàrem veure com el control de la solució precursora pot ser determinant en la manera en què es produeix el dipòsit de CdS, com ara la velocitat de reacció i la penetració de la solució en els porus dels nanomaterials. En aquest sentit, caldria estudiar altres paràmetres que també podrien influenciar en la reacció com són el pH i la temperatura de solució o fins hi tot l'ús d'una altre solvent amb una tensió superficial inferior com pot ser l'etanol o el metanol.

Referències

- [1] Banerjee S, Mohapatra S K, Das P P and Misra M 2008 *Chem. Mater.* **20** 6784-91
- [2] Seabold J A, Shankar K, Wilke R H T, Paulose M, Varghese O K, Grimes C A and Choi K-S 2008 *Chem. Mater.* **20** 5266-73
- [3] Sun W-T, Yu Y, Pan H-Y, Gao X-F, Chen Q and Peng L-M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 1124-5
- [4] Biswas S, Hossain M F and Takahashi T 2008 *Thin Solid Films* **517** 1284-8
- [5] Niitsoo O, Sarkar S K, Pejoux C, Rühle S, Cahen D and Hodes G 2006 *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **181** 306-13
- [6] Shin K, Seok S i, Im S H and Park J H *Chem. Commun.* **46** 2385-7
- [7] Richard W 1960 *The Journal of Chemical Physics* **32** 1505-14
- [8] Gerischer H 1975 *J. electroanal. interfacial Electrochem.* **58** 263-74
- [9] Buehler N, Meier K and Reber J F 1984 *The Journal of Physical Chemistry* **88** 3261-8
- [10] Liu B and Aydil E S 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3985-90
- [11] Kostić R and Romčević N 2004 *physica status solidi (c)* **1** 2646-9
- [12] Chen W, Xu Y, Lin Z, Wang Z and Lin L 1998 *Solid State Commun.* **105** 129-34
- [13] Takaaki O and et al. 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 9743
- [14] Maurya A and Chauhan P *Mater. Charact.* **62** 382-90
- [15] Lei M, Li P G and Tang W H J. *Alloys Compd.* **509** 5020-2
- [16] Matsumoto H, Matsunaga T, Sakata T, Mori H and Yoneyama H 1995 *Langmuir* **11** 4283-7
- [17] Yuan J J, Li H D, Gao S Y, Sang D D, Li L A and Lu D *Mater. Lett.* **64** 2012-5
- [18] Tahir M N, Theato P, Oberle P, Melnyk G, Faiss S, Kolb U, Janshoff A, Stepputat M and Tremel W 2006 *Langmuir* **22** 5209-12
- [19] Feng X J, Shankar K, Varghese O K, Paulose M, Latempa T J and Grimes C A 2008 *Nano Lett.* **8** 3781-6
- [20] Xiong C, Deng X and Li J *Applied Catalysis B: Environmental* **94** 234-40
- [21] Hosono E, Fujihara S, Kakiuchi K and Imai H 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 7790-1
- [22] Ramamoorthy M, Vanderbilt D and King-Smith R D 1994 *Physical Review B* **49** 16721
- [23] O'Regan B and Gratzel M 1991 *Nature* **353** 737-40
- [24] Gratzel M 2001 *Nature* **414** 338-44
- [25] Hurum D C, Agrios A G, Gray K A, Rajh T and Thurnauer M C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 4545-9
- [26] O'Regan B C, Durrant J R, Sommeling P M and Bakker N J 2007 *The Journal of Physical Chemistry C* **111** 14001-10
- [27] Kai Z, Schiff E A, Park N G, Lagemaat J v d and Frank A J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 685-7
- [28] Nicolau Y F 1985 *Applications of Surface Science* **22-23** 1061-74
- [29] Sapra S and Sarma D D 2004 *Physical Review B* **69** 125304
- [30] Krishna M V R and Friesner R A 1991 *The Journal of Chemical Physics* **95** 8309-22
- [31] Boakye F and Nusenu D 1997 *Solid State Commun.* **102** 323-6

Capítol 5

Conclusions i perspectives futures

En aquest capítol recopilarem els resultats i les conclusions més importants que s'han derivat del treball realitzat i exposat en aquesta tesi i també presentarem les línies d'actuació per a continuar amb la recerca i el desenvolupament de nous materials i dispositius nanoestructurats per aplicacions energètiques.

5.1 Conclusions

Al llarg del treball realitzat durant aquesta tesi hem estudiat les propietats, les característiques i la viabilitat de l'òxid de titani com a material amb aplicacions energètiques i concretament, com a fotocatalitzador en el procés de trencament de la molècula d'aigua.

En el segon capítol hem analitzat diverses de les rutes de síntesis que permeten obtenir nanoestructures d'òxid de titani amb característiques ben diferents. La síntesi sol-gel permet l'obtenció de pols de TiO_2 amb certa estructura porosa i amb una gran superfície activa d'una manera senzilla i poc costosa. Es tracta d'una tècnica fàcilment escalable, però amb l'inconvenient que, per a certes aplicacions, com ara en l'ús de fotoànodes, cal dipositar el material sobre un substrat conductor. En el nostre cas, vàrem utilitzar vidre ITO com a substrat i la tècnica d'aerografia per dipositar el material. Aquesta tècnica, tot i que permet la formació de capes força uniformes i primes, té com a contrapartida la pèrdua de grans quantitats de material durant el procés. Pel que fa a les propietats fotocatalítiques, el rendiment obtingut amb aquest tipus de mostres en la fotogeneració d'hidrogen amb llum

solar era molt baix. Degut a l'aleatorietat de la nanoestructura formada, els camins de percolació dels electrons fotogenerats a la superfície esdevenen molt llargs i amb un gran nombre de centres de recombinació que eviten que els electrons puguin ser extrets cap el circuit extern abans no recombinin.

Posteriorment, i amb l'objectiu d'obtenir nanoestructures més ordenades que permetin la bona conducció dels electrons a través de la nanoestructura, es va optar per la síntesi mitjançant l'anodització de titani. Aquesta mena de síntesi, a banda de proporcionar nanoestructures altament ordenades com els nanotubs, també tenia l'avantatge que, aquestes nanoestructures, com es feien créixer directament sobre un material conductor (titani metàl·lic) no els hi calia cap mena de tractament posterior per a formar el fotoànode. El propi substrat de titani metàl·lic servia de contacte elèctric.

Per mitjà de l'anodització de titani i variant l'electròlit utilitzat vàrem poder obtenir dues estructures formades per nanotubs però amb característiques ben diferents. Amb dimetil sulfòxid (DMSO) es varen obtenir capes de nanotubs amb longituds de desenes de micres. Aquest nanotubs, un cop realitzat el tractament tèrmic corresponent, presentaven unes parets policristal·lines que augmentaven la seva superfície activa. Mitjançant la caracterització d'un sol nanotub es va poder comprovar que la seva conductivitat, que en principi podria veure's afectada per la policristalinitat de les parets dels nanotubs, era de l'ordre de magnitud d'un monocristall d'anatasa.

Per altra banda, fent servir etilenglicol (EG) com a electròlit s'obtenien també nanotubs, però amb un major grau d'ordenació que els anteriors. A diferència dels obtinguts amb DMSO, aquests formaven una capa uniforme amb les parets dels nanotubs enganxades entre sí. També tenien la limitació que, en fer créixer la capa de nanotubs en longitud, aquesta es desprenia espontàniament del substrat degut a les tensions superficials. Així doncs, aquests estaven limitats a una longitud de pocs micròmetres.

Les prestacions com a ànodes d'aquests materials varen resultar ser molt superiors que no pas les obtingudes amb les pols de TiO_2 obtingudes per sol-gel. De entre els dos tipus de nanotubs, els nanotubs de DMSO presentaven un rendiment superior que vàrem atribuir a la major superfície activa d'aquestes mostres i probablement al fet, corroborat per XPS, que degut a la utilització de HF com a font de fluorurs, els nanotubs contenien una

quantitat prou significativa de F^- a la seva estructura cristal·lina que introduïen vacants d'oxigen i per tant una millor conductivitat.

Tot i la millora significativa obtinguda en la síntesi de nanotubs de TiO_2 gràcies a la nanoestructura formada que permet la bona percolació dels electrons, els rendiments obtinguts distaven molt dels necessaris per a poder tenir aplicacions industrials (%10).

Donades les limitacions intrínseques de l'òxid de titani degut a la seva baixa absorció a la regió visible de l'espectre solar com a conseqüència de la seva elevada banda prohibida (3.2 eV), en els segon capítol ens centrarem en les possibles millores que se'n podien derivar de la modificació química i/o estructural mitjançant la incorporació d'elements aliens en el si de la matriu de l'òxid de titani. Vàrem dividir l'estudi en additius catiónics i aniònics. Més concretament, en la incorporació de ferro i nitrogen. Vàrem estudiar com afecten la presència d'aquests elements en les propietats òptiques i elèctriques dels nostres materials, així com la manera de controlar el seu impacte.

Pel que fa als additius catiónics, les resultats obtinguts ens mostraren que la introducció de ferro per coprecipitació dels precursors de titani i de ferro, no només no milloren l'activitat fotocatalítica del material, si no que la disminueixen considerablement. Vàrem associar aquesta disminució amb la formació de centres de recombinació i centres inactius de ferro en el si de la xarxa del TiO_2 i a la segregació cap a la superfície del TiO_2 a altes temperatures, de fases inactives basades en ferro com ara la pseudobrookita. Els nostres resultats confirmaren que el processat dels materials i l'etapa d'incorporació de l'additiu són paràmetres extremadament importants en el rendiment de l'activitat fotocatalítica de semiconductors de banda prohibida ampla amb metalls de transició.

En canvi, la introducció de nitrogen com additiu aniònic mitjançant el tractament tèrmic en atmosferes controlades ens reportà resultats força satisfactoris en quant a la millora del rendiment. Les eficiències en alguna de les mostres gairebé duplicaven els valors obtinguts amb les mostres de referència. Aquesta millora va ser atribuïda a dos factors principalment. En primer lloc, vàrem poder comprovar com el tractament tèrmic en ambients reductors promou el caràcter tipus- n del material i per tant, millora la seva conductivitat a través del contacte. En segon lloc, la introducció d'aquests nivells (ja sigui per les vacants d'oxigen, el nitrogen substitucional i/o les trampes d'electrons i forats

formades) estenien l'absorció de llum a la regió visible de l'espectre i per tant, contribuint a l'eficiència de fotoconversió. També vàrem trobar que l'atmosfera utilitzada en el tractament tèrmic és fonamental a l'hora d'evitar l'aparició de fases inactives com ara el TiN, que apareixia en ambients amb un gran poder reductor (NH_3). En aquest tipus de mostres es va trobar que tot i haver introduït un major número d'impureses de nitrogen i alhora haver augmentat el número de vacants d'oxigen, la formació de TiN en superfície va redundar en un empitjorament de l'eficiència.

En qualsevol cas, tot i que la millora resultant d'aquestes modificacions en el millor dels casos ronda el 60% ($\eta = 0.13$ %), la seva eficiència màxima està molt lluny de la que s'espera per a tenir aplicacions reals (10%).

Finalment, i veient com la modificació de l'estructura de l'òxid de titani no resultà en una millora substancial del rendiment, en l'últim capítol vàrem introduir un nou concepte de disseny. Les heteroestructures o composició de diversos semiconductors ens varen permetre millorar amb escreix els rendiments obtinguts mitjançant la introducció d'additius per tal de modificar l'estructura de l'òxid de titani. En concret, vàrem estudiar la heteroestructura CdS@TiO_2 . En aquesta mena d'estructura el CdS actua com a material absorbidor i l'òxid de titani com a material suport que proporciona la nanoestructura necessària per a dotar el dispositiu d'una bona conducció d'electrons i d'una gran superfície activa.

Com a material suport vàrem utilitzar els nanotubs de DMSO i a més a més, vàrem introduir un nou material suport, nanofils de TiO_2 ultracristal·lins i transparents. Per a dipositar el CdS sobre els substrat suport vàrem utilitzar en primer lloc, la tècnica de *deposició per bany químic* (CBD). Aquesta tècnica permetia dipositar CdS amb un grau d'uniformitat prou elevat, almenys en el cas dels nanofils, i un bon control de la quantitat dipositada. Com alternativa, vàrem utilitzar una altra tècnica de deposició, *adsorció i reacció de capes iòniques successives* (SILAR).

Els resultats obtinguts en la deposició pel mètode SILAR confirmaren la viabilitat d'aquest com alternativa al CBD. També vàrem veure com el control de la solució precursora pot ser determinant en la manera en què es produeix el dipòsit de CdS, com ara la velocitat de reacció i la penetració de la solució en els porus dels nanomaterials. En

aquest sentit, caldria estudiar altres paràmetres que també podrien influenciar en la reacció com són el pH i la temperatura de solució o fins hi tot l'ús d'una altre solvent amb una tensió superficial inferior com pot ser l'etanol o el metanol.

Els rendiments obtinguts en el millor dels casos ronda el 1.5%, un valor que com a mínim comença a estar en l'ordre de magnitud esperat. Així doncs, mitjançant aquesta configuració i amb la utilització d'altres semiconductors amb bandes d'absorció en diferents regions de l'espectre visible, probablement es podrien assolir rendiments molt més elevats.

5.2 Perspectives futures

Durant la realització d'aquesta tesis s'han obert molts camins que obren les portes a la continuïtat del treball que aquí s'ha presentat. Alguns d'aquests camins ja han estat introduïts i suggerits al llarg de les dissertacions fetes en cadascun dels capítols.

En particular, la síntesi de noves nanoestructures basades en l'òxid de titani, com la que vàrem introduir en l'últim capítol (nanofils de TiO_2), que garanteixin una bona conducció d'electrons. Un altre dels aspectes importants a millorar seria l'augment de la superfície activa mitjançant la formació d'estructures jerarquitzades, com ara, el creixement de nanoestructures sobre substrats prèviament microestructurats. Concretament, i en el cas de la síntesi de nanofils de TiO_2 , un substrat de vidre format per microcolumnes i recobert de FTO donaria lloc a un augment considerable de la superfície activa (figura 5.1).

Pel que fa a la millora de l'absorció òptica de l'òxid de titani mitjançant l'enginyeria de bandes caldria estudiar en profunditat els límits físics assolibles utilitzant additius com els que hem vist en el capítol 3.

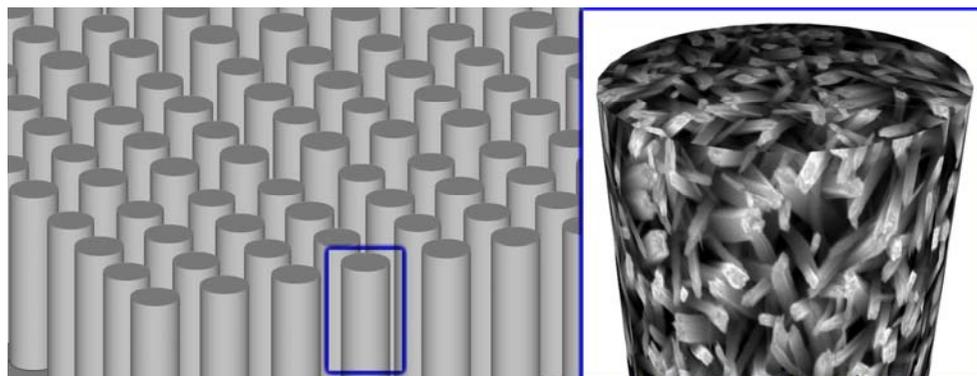


Figura 5.1 Esquema d'un substrat format per pilars de vidre recoberts de FTO on s'ha realitzat el creixement de nanofilaments de TiO_2 formant una estructura jerarquitzada.

En el camp de les heteroestructures el marge per a la millora i per a la innovació és molt gran. En primer lloc, hem pogut veure com el mètode de deposició resulta crític alhora d'aconseguir un bon recobriment i una bona capa d'absorció en la regió del visible. Amb l'ús de tècniques físiques, com ara *deposició de capes atòmiques (ALD)*, que es basa en la reacció en fase vapor dels precursors, es pot evitar els problemes originats per les tensions superficials de les solucions precursors en les que es basen les tècniques químiques (CBD, SILAR, electrodeposició...). Una tècnica com l'ALD possibilitaria la deposició de capes de pocs nanometres amb un grau d'uniformitat molt elevat. Aquest control en el gruix de les capes permetria determinar el gruix òptim per a que tota la llum fos absorbida minimitzant les pèrdues per recombinació. A més a més, seria molt més factible la creació de heteroestructures amb múltiples capes absorbents en diferents regions de l'espectre en funció de la banda prohibida dels semiconductors utilitzats.

Un altre dels paràmetres importants a considerar en qualsevol dels casos anteriors, és l'optimització de l'electròlit. Tant l'estudi de la influència de les concentracions, del pH i de la temperatura, com també l'ús d'electròlits diferents per a l'ànode i el càtode en cel·les bicompartimentades poden ser determinants en el rendiment de les fotoreaccions.

Així doncs, encara queda un gran marge per a la innovació i la recerca de fotoànodes capaços d'endur-se un trosset del pastís que esdevindrà el camp de l'energia en un futur no gaire llunyà.

Apèndix A

Tècniques de caracterització

En aquest capítol exposaré les diferents tècniques de caracterització que he emprat en l'anàlisi i l'estudi de les mostres obtingudes durant la realització del treball de recerca. Primerament parlaré de l'equip utilitzat i les condicions de treball (si s'escau). En segon lloc, per aquelles tècniques, que pel meu parer, no siguin de coneixement general, donaré una petita explicació del funcionament de l'equip i de la física que hi ha darrera de la tècnica en qüestió. Per finalitzar, comentaré el tipus de senyal i la informació que podem extreure de cadascuna de les tècniques i del tractament de dades que podem realitzar.

Difracció de Raig X (XRD).

Els espectres de difracció de raig X van ser obtinguts amb un difractòmetre *Bragg-Brentano PANalytical X'pert PRO* amb una radiació monocromàtica procedent del $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) treballant a 45 kV i 40 mA. Els espectres van ser adquirits amb un escanament entre 4 i 100° de 2θ amb un pas de 0.017° i un temps de mesura de 50 segons per pas.

Els patrons de difracció obtinguts permeten, entre d'altres, obtenir informació sobre la estructura cristal·lina, el percentatge de cada fase cristal·logràfica i la mida mitjana del domini cristal·logràfic. La estructura cristal·lina la podem determinar mitjançant qualsevol base de dades disponible en el mercat. En el nostre cas s'ha emprat la base de dades JCPDS publicada per *American Society for Testing and Materials*. En cas d'existir mescla de fases en un mateix material es possible determinar el pes de cadascuna de les fases tenint en compte la intensitat relativa entre els principals pics de les diferents fases (sempre i quan, aquests no es solapin). També cal assegurar-se que no existeix cap orientació preferent en els nostres materials, ja que provocaria una modificació de les intensitats patró només establertes per a mostres sense orientació preferencial (mostres tipus pols).

Apèndix A

En el cas que ens ocupa, el TiO_2 es pot presentar en tres fases diferents: anatasa, brookita i rútil. El patró de difracció JCPDS de cadascuna de les fases es pot apreciar a la figura A.1. El primer que pot sobtar és que tots els pics de la fase anatasa coincideixen o són molt propers a algun pic de la fase brookita. Per sort, apareix un pic prou important de la brookita que no coincideix amb cap de l'anatasa. Aquest pic està situat a 30.808° i té una intensitat relativa del 90% respecte del pic principal. Tenint en compte aquest pic, més el pic principal de l'anatasa i els dos primers pics de la brookita que coincideixen gairebé al mateix angle, podem determinar el contingut relatiu d'aquestes dues fases de la següent manera:

$$\left. \begin{aligned} A_a(101) &= A_{\text{tot}} - 2 \cdot A_b(121) \\ A_b(120) &= \frac{A_b(121)}{0.9} \end{aligned} \right\} R(\%) = \frac{A_b(120)}{A_a(101)}$$

On, A_{tot} es l'àrea del pic que es troba al voltant dels 25° on es solapen els dos pics de brookita i el pic principal de l'anatasa. $A_b(121)$ és l'àrea del pic (121), que és l'únic pic de la brookita que no es solapa amb cap pic de l'anatasa i $A_a(101)$ i $A_b(120)$ són els pics principals de l'anatasa i la brookita respectivament. Pel que fa a la fase rútil, s'ha determinat de manera aproximada, calculant la relació d'intensitats d'ambdós pics principals de l'anatasa (101) i del rútil (110).

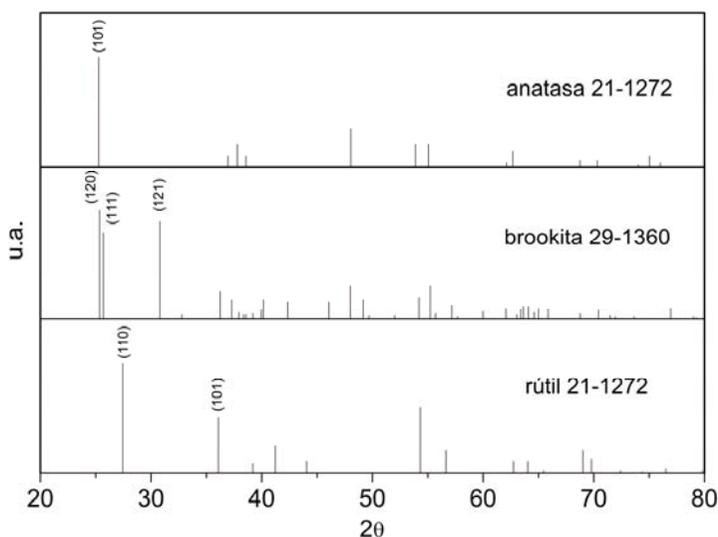


Figura A.1 Patrons de difracció JCPDS de les fases anatasa, brookita i rútil de l'òxid de titani.

Una altra dada important que podem extreure d'un difractograma de raigs X és la mida del domini cristal·logràfic de cadascuna de les fases que s'hi presenten. En un espectre de raig X, l'eixamplament dels pics de difracció són un reflex del grau de cristal·lització de la mostra. En el cas ideal d'un cristall perfecte, els pics serien infinitament estrets i el domini cristal·logràfic infinit. Però en mostres reals, els cristalls tenen una mida limitada que provoca l'eixamplament dels pics. Una manera de quantificar aquest eixamplament i en conseqüència la mida del domini cristal·logràfic es la coneguda *fórmula de Scherrer*:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_b}$$

, t és la mida dels cristallets, λ és la longitud d'ona del filament utilitzat en l'aparell de XRD, B és l'amplada del pic a la meitat de la seva intensitat i θ_b és l'angle del pic considerat.

Espectroscòpia Raman.

L'espectroscòpia Raman és una tècnica utilitzada per a estudiar els modes de vibració, rotació i altres modes de baixa freqüència d'un sistema. És una tècnica basada en la dispersió inelàstica, o dispersió Raman, de llum monocromàtica provinent d'un làser a la regió visible, infraroig proper o ultraviolat proper. La llum làser interacciona amb les vibracions moleculars, fonons o altres excitacions del sistema, resultant en un desplaçament de l'energia dels fotos originals. Aquest desplaçament dona informació dels modes de vibració del sistema. Donat que la informació vibracional d'un sistema és específica dels lligams químics i la simetria de les molècules, l'espectroscòpia Raman proporciona una empremta digital per la qual es poden identificar molècules o xarxes cristal·lines.

En el nostre cas particular, l'espectroscòpia Raman es va utilitzar per a determinar fases cristal·logràfiques d'alguns dels nostres materials de manera similar a l'espectroscòpia de raigs X. La informació obtinguda era essencialment la mateixa però permetia obtenir informació molt més superficial que no pas amb XRD degut al menor grau de penetració de la radiació utilitzada.

Els espectres Raman es van obtenir amb un Espectròmetre Raman Jobin Yvon T64000 amb làser Ar^+ Coherent Innova 300 com a font d'excitació i un detector CCD bidimensional refredat amb nitrogen líquid.

Espectroscòpia UV-vis per reflectància difosa (DRS).

Els espectres de DRS varen ser obtinguts amb un espectròmetre *Shimadzu UV-2101* i amb una esfera integradora, una amplada de reixeta de 5 nm i un escombrat entre 300 i 800 nm . Com a referència es va utilitzar BaSO_4 en forma de pastilla.

L'espectroscòpia per reflectància difosa és una excel·lent eina per obtenir els espectres d'absorció de materials de tipus pols o cristal·lins. La tècnica de reflectància difosa es basa en la projecció del feix de llum de l'espectròmetre sobre la mostra. Aquesta llum pateix diversos fenòmens, com ara, reflexió, dispersió i transmissió a través de la mostra. Només la part del feix dispersada per la mostra i retornada a la superfície es considera com a reflexió difosa. Aquesta llum és col·lectada per l'accessori (esfera integradora) i dirigida cap el detector òptic.

Finalment, el que obtenim és un espectre d'absorció en el rang de freqüències escollit (figura A.2), on podem extreure informació de les diferents bandes d'absorció i l'amplada de la banda prohibida del nostre material.

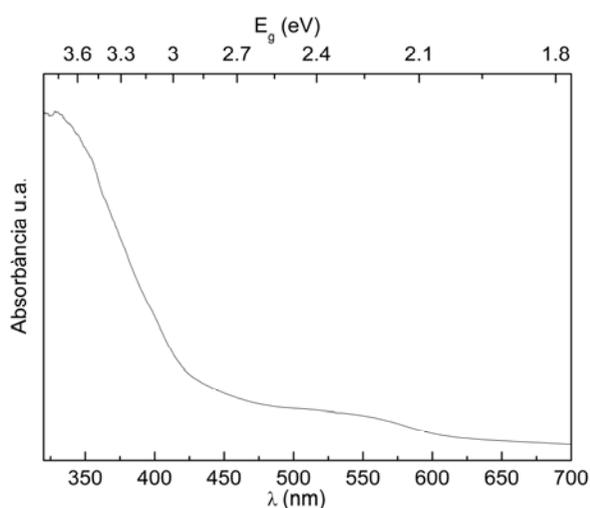


Figura A.2 Espectre d'absorció obtingut mitjançant espectroscòpia UV-vis per reflectància difosa.

Mesures de fotoluminiscència (PL).

El fenomen de la fotoluminiscència consisteix en el procés en el qual una substància, després d'absorbir fotons d'una determinada longitud d'ona, reemiteix radiació en altres longituds d'ona degut a la relaxació dels parells electró-forat formats. Donat que aquestes emissions són produïdes per transicions entre diferents estats energètics dels electrons prèviament excitats es pot aconseguir informació d'aquestes transicions i estats tot estudiant l'espectre d'emissió de la mostra. L'equip de PL utilitzat és un *Kimmon IK Series He-Cd CW laser (325 nm i 40 mW)*. La fluorescència es va mesurar amb un fotomultiplicador *Hammatsu R929* a través d'un monocromador *Oriel Corner Stone 1/8 74000* i amplificat amb un lock-in *Stanford Research Systems SR830 DSP*.

Espectroscòpia òptica d'emissió de plasma acoblat per inducció (ICP-OES).

L'espectròmetre d'ICP-OES utilitzat és *Perkin Elmer Optima 3200 RL*. Aquest tipus d'espectroscòpia és una tècnica analítica utilitzada per a la detecció de traces de metalls. La tècnica està basada en la vaporització, dissociació, ionització i excitació dels diferents elements químics d'una mostra en el si d'un plasma. Els ions positius generats en aquest procés són separats en funció de la relació massa-càrrega i finalment són detectats i comptats amb un sistema multiplicador d'ions. Durant el procés de desexcitació dels àtoms neutres i ions es produeixen les emissions de radiació electromagnètica en la zona de d'ultraviolat visible. Aquestes radiacions, característiques de cada element, se separen en funció de la seva longitud d'ona i finalment se'n mesura la intensitat. La intensitat d'aquesta emissió és indicatiu de la concentració de l'element en el interior de la mostra. Les mostres han de ser introduïdes a l'analitzador en solució. Típicament, és suficient dissoldre els materials amb àcid concentrat, però en el cas de TiO_2 , donat que és molt resistent a la corrosió es necessari fondre'l mitjançant la fusió alcalina amb Na_2O_2 i Na_2CO_3 en un gresol de Zr a 450 °C.

Anàlisi elemental.

L'anàlisi elemental és una tècnica instrumental utilitzada per a la determinació dels percentatges de carboni, hidrogen i nitrogen, en mostres d'estat sòlid i líquid, estables i inestables, de tot tipus de naturalesa: productes de síntesi, productes farmacèutics, olis, polímers, etc. En el nostre cas, l'aparell emprat és un *EA 1108 CHNS-O Carlo Erba Instruments*.

Es tracta d'una tècnica destructiva, en la que després de pesar una quantitat de mostra entre 2 i 4 mil·ligrams, es sotmet a una oxidació tèrmica entre 1600-1800 °C, en un ambient d'oxigen, amb el que s'aconsegueix una conversió total i quantitativa de les components en CO₂ (carboni), H₂O (hidrogen) i N₂ (nitrogen). Aquests productes gasosos són arrossegats al mòdul de separació on es produeix l'adsorció selectiva del CO₂ (columna de coure), H₂O (columna de plata) per a ser separats un dels altres i ser mesurats pel detector de conductivitat tèrmica d'un en un. El primer en ésser mesurat és el nitrogen, ja que és el no retingut, i posteriorment es produeix la desorció tèrmica del CO₂ i per últim del H₂O.

Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs X (XPS).

Les mesures de XPS es van fer utilitzant un equip model *PHI 5500 Multitechnique* amb radiació A1 K_α (1486.6 eV). Es tracta d'una espectroscòpia semi-quantitativa i de baixa resolució espacial que habitualment s'utilitza per estimar l'estequiometria (amb un error aproximadament del 10%), estat químic i l'estructura electrònica dels elements que existeixen en un material. Els espectres s'obtenen quan una mostra és irradiada amb raigs X al mateix temps que es mesura l'energia cinètica i el número d'electrons que escapen de la superfície del material analitzat. Aquesta tècnica permet obtenir l'estat d'oxidació dels elements que componen el nostre material mitjançant la posició dels pics en l'espectre energètic. Existeixen diverses bases de dades empíriques de la posició dels pics dels diferents elements en els diferents estats d'oxidació. En particular, nosaltres hem fet servir la base de dades de NIST (National Institute of Standards and Technology).

Ressonància paramagnètica d'electrons (EPR).

Per a obtenir els espectres de EPR s'ha utilitzat un equip *Braker ESP300E* que treballa en el mode *X-Band* a *9.5GHz*.

L'espectroscòpia d'EPR és un mètode molt sensible per a la caracterització de les estructures electròniques de materials amb electrons desaparellats. La tècnica està basada en la interacció dels spins d'aquests electrons desaparellats amb un camp magnètic extern. Els aspectes essencials de EPR poden ser il·lustrats considerant el cas hipotètic d'un sol electró isolat. Aquest electró està caracteritzat pel nombre quàntic $S = \frac{1}{2}$ i posseeix un moment magnètic:

$$\vec{\mu}_e = -g_e \cdot \beta_e \cdot \vec{S} \quad (1)$$

, amb $g_e = 2.0023$, el factor g de l'electró o factor *Landé*, $\beta_e = 9.42 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$, el magnetó electrònic de *Bohr* i \vec{S} , el vector d'espín de l'electró sense dimensions. En el si d'una camp magnètic, B_0 , hi ha dos estats d'energia per aquest electró, tal com s'il·lustra a la figura A.3. Aquesta interacció, coneguda com la interacció de Zeeman, es pot expressar pel següent Hamiltonià:

$$\bar{H}_{Zl} = -\mu_e \cdot \bar{B} = g_e \cdot \beta_e \cdot B_0 \cdot S_z \quad (2)$$

Apareixen dos nivells d'energia: $E_\beta = -\frac{1}{2}g_e \cdot \beta_e \cdot B_0$ i $E_\beta = +\frac{1}{2}g_e \cdot \beta_e \cdot B_0$, els quals estan gairebé igualment poblats. En espectroscòpia de EPR, el component magnètic de una energia de microones, la qual es perpendicular al camp magnètic B_0 , indueix absorció de energia de microones subjecte a la condició de ressonància (3) i la regla de selecció $\Delta M_s = \pm 1$:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g_e \cdot \beta_e \cdot B_0 \quad (3)$$

, on ν és la freqüència de microones.

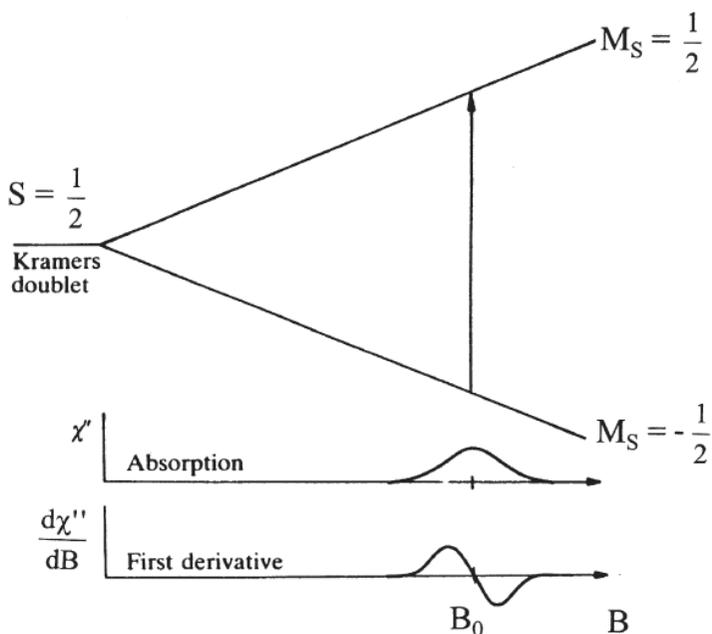


Figura A.3 Esquema dels nivells d'energia d'espín d'un electró en el si d'un camp magnètic i l'espectre d'absorció que s'obté amb l'aparell d'EPR.

En els sistemes químics reals, l'electró desaparellat està associat amb almenys un àtom i la segona contribució al paramagnetisme que deriva del moviment orbital de l'electró amb un moment angular L . Aquest efecte es pot descriure amb el següent Hamiltonià:

$$\bar{H} = \beta_e \cdot \bar{B} (\bar{L} + g_e \cdot \bar{S}) + \lambda \cdot \bar{L} \cdot \bar{S} = \beta_e \cdot \bar{B} \cdot \bar{g} \cdot \bar{S} \quad (4)$$

, amb λ , la constant d'acoblament espín-òrbita i g , el valor g efectiu. Els orbitals (atòmic o molecular) tenen dos efectes: (1) l'acoblament espín-òrbita i (2) la interacció orbital-camp magnètic. Aquestes efectes expliquen perquè g ja no és igual a $2.0023 (=g_e)$ i anisòtrop. Tot i que l'anisotropia no s'observa en sistemes desordenats, com ara els materials en forma de pols.

El moment magnètic de l'electró pot patir altres interaccions amb els camps magnètics locals originats pels espins nuclears diferents de zero. Aquest acoblament s'anomena la interacció hiperfina, però en el nostre cas no és observable i d'escàs interès.

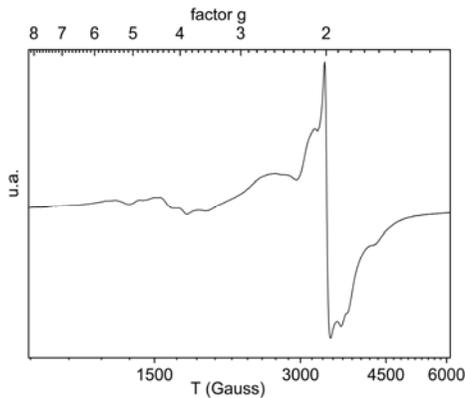


Figura A.4 Derivada de l'espectre d'absorció de la radiació de microones d'una mesura d'EPR.

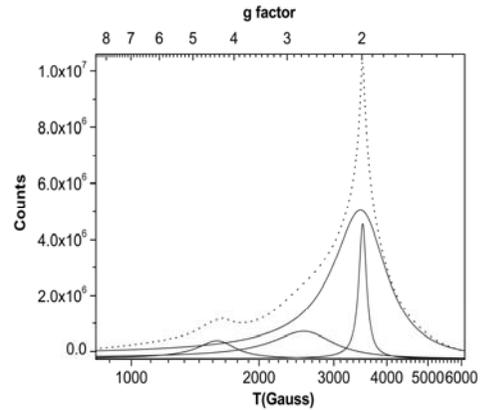


Figura A.5 Versió integrada de l'espectre d'absorció d'una mesura d'EPR.

El tipus de senyal que obtenim és un espectre en freqüències de microones amb l'absorció que s'ha produït. Generalment, l'espectre que es facilita és la derivada d'aquesta absorció, ja que permet localitzar amb més facilitat la regió d'absorció (figura A.4).

En ocasions, cal recórrer a la versió integrada de l'espectre degut a que es poden produir solapaments de senyal que no es poden apreciar a ull nu. Per a localitzar aquets senyals s'ha de simular l'espectre amb funcions *Lorentzianes* (figura A.5).

Microscòpia electrònica.

Per a la caracterització morfològica i per a la determinació d'alguns dels paràmetres geomètrics (gruix de capa, porositat, etc) es varen emprar diverses tècniques de microscòpia electrònica.

Les imatges de microscòpia electrònica de rastreig (SEM) s'obtingueren amb un equip *Hitachi H-4100FE* de càtode fred i resolució de 1.5 nm . D'altra banda, per a les mesures de microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (HRTEM) es va utilitzar un *JEOL 2010 FEG* treballant a 200 kV .

Microscòpia de forces atòmiques (AFM).

Per a la determinació amb alta resolució de la topografia 3D d'algunes de les mostres estudiades es va utilitzar un microscopi de forces atòmiques XE-100 de Park Systems Co. configurat en el mode de no contacte.

Litografia amb feix d'ions focalitzats (FIB).

Els contactes elèctrics dels nanotubs individuals es van fabricar amb un microscopi amb un sistema de litografia FIB utilitzant l'aproximació dual de Ga/e⁻ per a evitar la possible contaminació de la mostra amb ions de gal·li. El sistema consistia en un FEI Dual-Beam Strata 235 FIB equipat amb un injector de trimetilciclopentadienil de platí ((CH₃)₃CH₃C₅H₄Pt) com precursor de platí.

Superfície específica BET

El mètode BET, desenvolupat per Brunauer, Emmett i Teller per a la determinació de superfícies, es basa en l'adsorció d'un gas inert a baixa temperatura sobre una superfície sòlida. En el cas de mostres amb una superfície específica exposada igual o superior a 1,0 m²/g, el gas analític que s'utilitza és el nitrogen, mentre que per a materials amb superfícies específiques inferiors a 1,0 m²/g, el gas emprat és el criptó.

La tècnica BET permet avaluar la porositat total de la mostra i la distribució de la grandària dels porus mitjançant la utilització del nitrogen com a gas adsorbent, mentre que la determinació de la densitat real de la mostra requereix l'ús del picnòmetre d'heli.

L'equip utilitzat per a les mesures BET era un Micrometrics model Tristar 3000.

Apèndix B

Detalls experimentals.

Anodització de titani.

Per a realitzar els experiments d'anodització de titani varem construir uns reactors a mida que ens permetessin mantenir el contacte elèctric directe amb el titani i que alhora només ataquéssim una de els cares de la làmina de titani utilitzada (figura B.1). El contraelèctrode consistí en una malla de platí lligada a un fil de platí. La cel·la va ser construïda amb PVC per evitar l'atac de l'electròlit amb àcid fluorhídric. El contacte elèctric amb el substrat de titani es realitzava directament sobre l'alumini que estava amb contacte amb el titani (figura B.1-1)

Les fonts d'alta tensió i estabilitat Grelco 1442 permetien un voltatge màxim de fins a 140 V amb una intensitat límit de 2A. Intercalant un multímetre Agilent 34401A podíem monitoritzar la intensitat durant tot el procés d'anodització.



1. Contacte elèctric amb substrat de Ti.
2. Recipient PVC per a l'electròlit.
3. Orifici d'anodització de 2 cm de diàmetre.
4. Tapa amb contraelèctrode de platí.

Figura B.1 Imatges de la cel·la dissenyada per a l'anodització de titani feta de PVC i alumini.

Tractament tèrmic en atmosferes controlades.

Per a dur a terme els tractaments tèrmics en atmosferes controlades, les quals podien ser força corrosives (NH_3) varem construir un cel·la d'acer inoxidable tancada per un tub de vidre o de quars on fèiem passar un flux de gas controlat (figura B.2). Aquesta cel·la que podia ser utilitzada en forns tubulars tant verticals com horitzontals disposava sistema de subjecció per a diverses mostres.

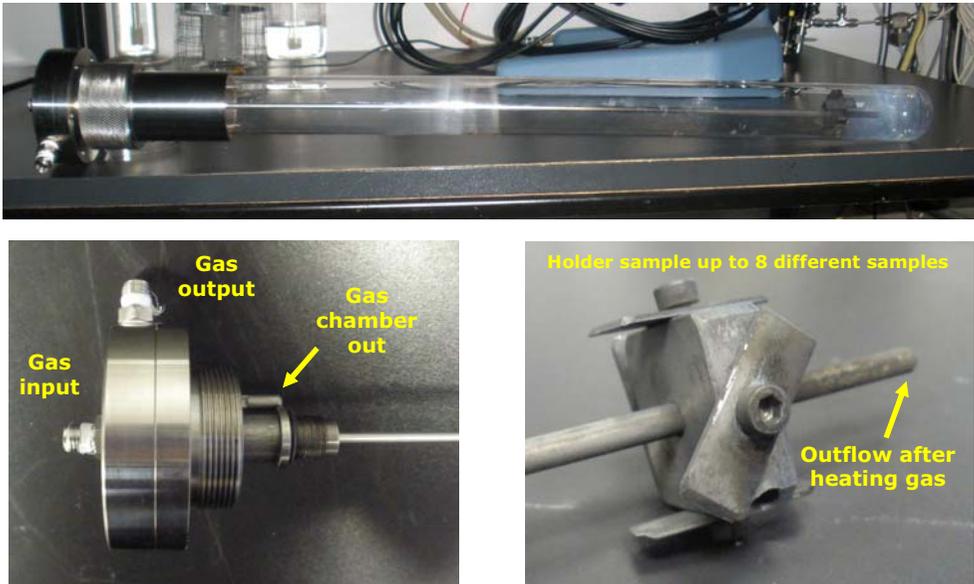
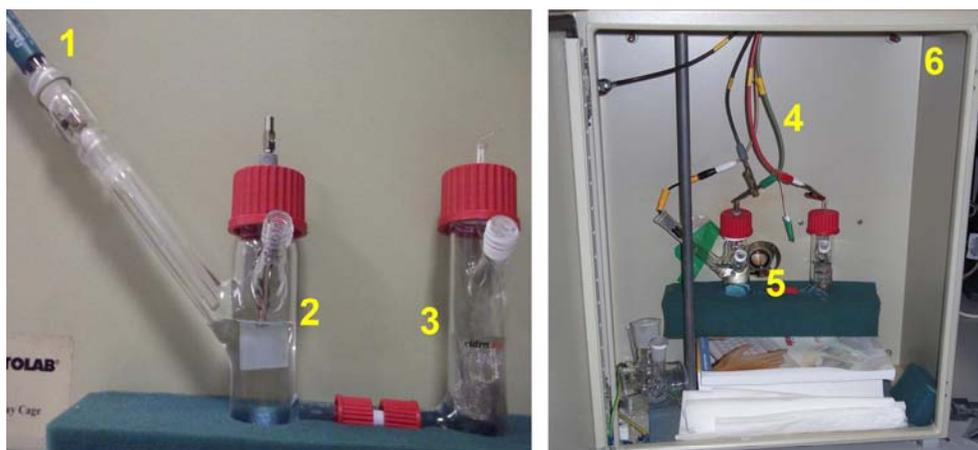


Figura B.2 Imatge de la cel·la dissenyada per als tractaments tèrmics en atmosfera controlada.

Mesures fotoelectroquímiques

Les propietats fotoelectroquímiques dels nostres materials es varen mesurar mitjançant una cel·la electroquímica de quars especialment dissenyada en una configuració de tres elèctrodes (figura B.3-a). Com a contra elèctrode es va utilitzar una malla de platí, mentre que es va escollir Ag/AgCl com a elèctrode de referència. Evidentment, el fotoelèctrode o elèctrode de treball el constituïa la mostra objecte d'estudi. L'electròlit utilitzat s'escollí de tal manera que s'assegurés l'estabilitat de la mostra i amb una concentració mínima per a garantir la conductivitat del mateix. La font d'il·luminació consistia en un simulador solar (*Solar Light Xe lamp 16S 300W*) amb filtres AM.0 i AM1.5 per a obtenir un espectre el més semblant possible a l'espectre solar natural. La intensitat de llum va ser fixada a $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$ (irradiància mitjana sobre la superfície de la terra). La resposta electroquímica es va enregistrar mitjançant un potenciostat-galvanostat (*PARSTAT 2273*). Per assegurar tant l'aïllament elèctric com òptic, la cel·la electroquímica es va mantenir a l'interior d'una caixa de Faraday (figura B.3-b).



- | | |
|--|------------------------------------|
| 1. Elèctrode de referència de Ag/AgCl. | 4. Connexions amb el potenciostat. |
| 2. Mostra de treball (fotoànode). | 5. Obertura d'il·luminació. |
| 3. Contraelèctrode de platí. | 6. Caixa de Faraday. |

Figura B.3 Imatge de la foto cel·la dissenyada en una configuració de tres elèctrodes amb dos compartiments separats fets de quars.

Test de degradació del blau de metilè.

El blau de metilè (MB) és un compost químic heterocíclic aromàtic amb fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Té nombroses aplicacions en un ampli ventall de camps, tals com la biologia i la química. En el camp de la química, una de les aplicacions més importants del MB és com a indicador redox. Les solucions d'aquesta substància són blaves quan es troben en un ambient oxidant (forma oxidada), però es torna incolora si s'exposa a un agent reductor (forma reduïda). Tot i que el procés de degradació del MB no consisteix en convertir-lo en la forma reduïda si no en la completa mineralització, ens serveix com a indicador d'aquesta mineralització. Quan diluïm MB en aigua, donat que és tracta d'un medi oxidant (conté oxigen), aquest és troba en la seva forma oxidada i per tant la solució adquireix un to blau en funció de la concentració d'aquest. Quan es produeix la mineralització, donat que destruïm la molècula de MB, disminuïm la concentració i per tant la coloració de la solució (figura B.4). Com que la molècula de MB té un espectre d'absorció característic (figura B.4) podem fer servir aquest fet per a quantificar el grau de degradació

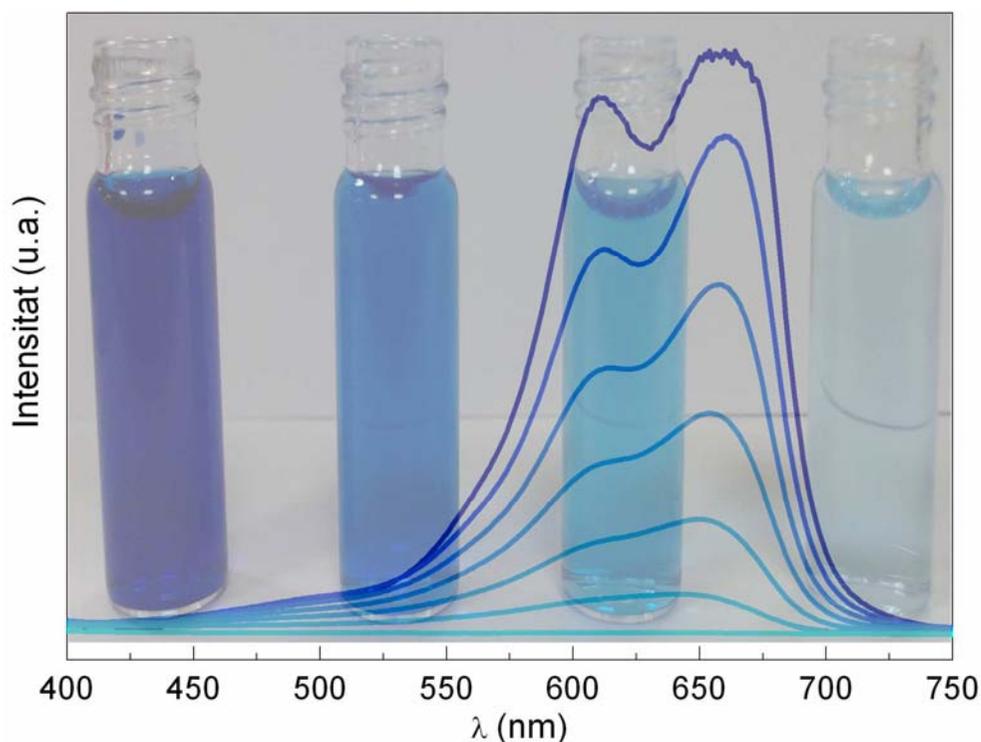


Figura B.4 Espectres de transmissió del blau de metilè per a diferents graus de degradació.

com la relació entre l'absorbància a 664 nm inicial i l'absorbància després d'un temps determinat de degradació.

En el nostre cas particular, el test de degradació el varem dur a terme en un reactor consistent en un got de vidre envoltat d'una jaqueta per a poder circular aigua i així mantenir la solució a una temperatura constant de 25°C. Aquest reactor s'omplia amb 200 mL d'una solució de 10 ppm de MB en aigua serveix juntament amb 0.25 g/l del material catalitzador corresponent. Aquesta suspensió s'agitava durant 1 hora a les fosques amb l'objectiu d'establir l'equilibri adsorció/desorció de les molècules de MB sobre la superfície de TiO₂. Posteriorment s'extreien alíquotes en intervals de temps equiespaiats i es retirava el catalitzador en suspensió mitjançant centrifugació. De la solució resultant se'n mesurava l'absorbància a la longitud d'ona 664 nm amb un espectròmetre PerkinElmer Lambda 35 UV-vis.

Eficiència de conversió de fotons incidents a electrons (IPCE).

L'IPCE és una mesura típica en la caracterització de cel·les fotovoltaïques que determina l'eficiència en la conversió dels fotons de diferents longituds d'ona en electrons. La ràtio entre el número de fotons incidents i el número de portadors de càrrega generats ens determina l'IPCE:

$$IPCE = \frac{(1240 \text{ eV} \cdot \text{nm})(\text{fotocorrent mA/cm}^2)}{(\lambda \text{ nm})(\text{irradiància mW/cm}^2)}$$

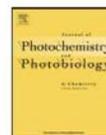
Per a traslladar aquesta mesura als experiments de fotoelectroquímica, cal determinar un voltatge de referència aplicat, que generalment s'ha establert com $V = 0$ (vs Ag/AgCl).

En el nostre cas particular, per a obtenir la llum monocromàtica varem utilitzar filtres passa banda (NewPort) centrats a diferents longituds d'ona i d'una amplada d'uns 10 nm. La irradiància a cadascuna de les longituds d'ona es va mesurar mitjançant una termopila (Gentec) i la fotocorrent produïda es va mesurar en les mateixes condicions descrites en la secció "Mesures fotoelectroquímiques".



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

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

Location and catalytic role of iron species in TiO₂:Fe photocatalysts: An EPR study

Cristian Fàbrega^{a,*}, Teresa Andreu^{a,b}, Andreu Cabot^{a,b}, Joan Ramon Morante^{a,b}^a EME/NaRMAE/JIN UB, Dept. d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, Planta 2, E-08028, Barcelona, Spain^b IREC, Catalonia Institute for Energy Research, E-08019, Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 January 2010

Received in revised form 2 March 2010

Accepted 9 March 2010

Available online 15 March 2010

Keywords:

TiO₂

Iron doped

EPR

ESR

Methylene blue

ABSTRACT

A usual approach to improve the photocatalytic activity of wide band gap oxide semiconductors is through doping with transition metals. Dopants are primarily selected according to their capacity to introduce energy levels in the oxide band gap, promoting light absorbance. In the present work, we carefully characterize iron-doped titania powders obtained by a sol-gel route. Iron cations are introduced in the initial solution, before gelification, what promotes their lattice localization. X-ray diffraction and electron spin resonance spectroscopy are used to determine the temperature evolution of the crystalline structure and the dopant local environment. These results allow us to correlate the structural, electronic and chemical properties of the iron-doped titania powders with their activity towards the photocatalytic degradation of methylene blue (MB). The obtained results showed that Fe³⁺ cations far from improve the photocatalytic properties of bare TiO₂, decreased the activity towards methylene blue degradation. We associated such decrease with the role played by the iron cations depending on their position inside the lattice of TiO₂. And second, iron cations located near or at the surface tend to form iron-based structures, such as iron titanate or pseudobrookite which are highly inactive as photocatalyst.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, titanium dioxide has been extensively investigated as an environmental harmonious and clean photocatalyst. Titania main advantages are its reasonable optical and electronic properties, a fair photocatalytic activity, and especially, its low cost, excellent chemical stability and non-toxicity [1,2]. However, its practical application has been limited by its low efficiency and wide band gap, which requires ultraviolet (UV) radiation as excitation source.

One usual approach to overcome these limitations is the modification of titania with transition metal additives [3,4]. Transition metals introduce electron energy states inside the titania band gap, which enhance its absorbance in the visible part of the spectrum. However, photocatalytic properties not only depend on the light absorbance, but they are also very sensitive to the dopant concentration, localization and chemical state of the dopant ions. As an example, while it is agreed that Fe³⁺ cations promote titania light absorbance by introducing shallow traps, its catalytic role during photooxidation processes still remains controversial [5–9]. Such a controversy arises from the different synthetic routes followed and the various post-synthesis processes used. This diversification on the processing methods has resulted in a large variety of iron chem-

ical states and localization sites that make unfeasible a reliable comparison between previous works.

There are several strategies to introduce dopants into oxide-based catalyst. One can generally classify them into two main groups depending on the localization of the additive: (i) those that incorporate the additive at the oxide surface, such as impregnation [10–12] and (ii) those that incorporate the dopant ions inside the oxide lattice, such as sol-gel methods involving solid-solutions of the oxide and the doping ions [13–16].

The former approach seeks for the direct dopant introduction at the oxide surface [17,18]. In this strategy, the additional charges are photogenerated already at the oxide surface where the catalytic reaction takes place. However, its efficiency to introduce electron states inside the base-oxide band gap is limited. Impregnation usually results in a low yield of doping ions at substitutional lattice sites, while dopants mainly accumulate at the oxide surface forming independent clusters. As an example, the annealing of iron-impregnated TiO₂ leads to the formation of Fe₂TiO₃ or α-Fe₂O₃ at the TiO₂ surface [19]. The presence of these clusters is disadvantageous, since their photocatalytic activity is poor and they reduce the density of base-oxide surface sites for absorption and photocatalysis.

An alternative approach seeks a high yield of doping ions at substitutional lattice sites to maximize the outgoing density of shallow traps and thus of light absorbance. Because this approach does not particularly look for a surface localization of the dopant, its main drawback is the reduced yield of photogenerated carrier

* Corresponding author. Tel.: +34 934034804; fax: +34 934021148.
E-mail address: cfabrega@el.ub.es (C. Fàbrega).

reaching the oxide surface and participating on the catalytic reaction [8]. In this synthetic approach, a posterior thermal processing of the material aims for a dopant diffusion towards the oxide surface. Such thermal annealing process may result in a segregation of the dopants in independent clusters [19].

This second procedure has important technological advantages, such as the higher yield of isolated additive ions introduced and the significantly lower processing cost associated to the reduced number of processing steps involved. However, the complexity of the material characterization and the additional dependence of the final product on the processing steps, have resulted in a further degree of discrepancy among previously obtained results.

The present work aims to clarify the dependence on the annealing process of the chemical state and localization of iron cations in titania powders obtained by sol–gel. Using Electron Paramagnetic Resonance (EPR), we investigate the local environment of the iron cations incorporated in the titania lattice. Our data allows correlating the structural, electronic and surface properties of the semiconductor with its activity towards the photocatalytic degradation of methylene blue (MB).

2. Experimental

2.1. Materials

Fe-doped TiO₂ was synthesized using a sol–gel route. 25 ml of titanium isopropoxide (Alfa Aesar, 97%) were diluted in 145 ml of isopropanol. To this solution, different amounts (0.16, 0.33, 0.49 and 0.65% at.) of Fe(NO₃)₃·9H₂O (Aldrich, 99.99%) were added. The resulting mixture was hydrolyzed with 153 ml of acidic water (pH 3), stirred for 24 h, filtered and washed several times with deionised water. The final product was dried at 50 °C during 24 h. The resulting powder was annealed in air at different temperatures (200, 400, 500, 550, 600 and 800 °C).

2.2. Characterization

XRD analysis was performed on a Bragg–Brentano PANalytical X'pert PRO diffractometer with monochromatized CuK α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operating at 45 kV and 40 mA. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was carried out to quantify the iron content. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface areas of the samples were determined through nitrogen adsorption at 77 K (Micromeritics Tristar 3000). The X-band EPR spectra were recorded at 77 K using a Bruker ESP300E spectrometer. The EPR spectrometer settings were: center field, 3105.100 G; sweep width, 6000 G; modulation amplitude, 31.985 G; sweep time, 83.886 s; microwave frequency, 9.79 GHz; microwave power, 1 mW; spectrometer gain, 1.00×10^4 . UV–vis diffuse reflectance spectra (DRS) was recorded by a Shimadzu UV-2101 spectrometer equipped with an integrating sphere assembly, using BaSO₄ as reflectance sample.

The powders photocatalytic activity was evaluated by measuring decomposition rates of methylene blue under visible light irradiation (Solar Light Xe lamp 16S 300W with AM.0 and AM1.5 filters) at 150 mW/cm². A glass reactor consisting of a central walled glass surrounded by an outer glass jacket with water circulation (all the experiments were carried out at 25 °C) was filled with 200 ml of methylene blue solution (10 ppm) together with 0.25 g/l of catalyst powder suspension. The mixture was stirred in dark for 1 h in order to establish adsorption/desorption equilibrium of the methylene blue molecules onto de TiO₂ surface [20]. Afterwards, 10 ml of the suspension were sampled, the catalyst was removed by centrifugation and the solution absorbance, measured at 664 nm, was recorded in a PerkinElmer Lambda 35 UV–vis spectrometer. Then,

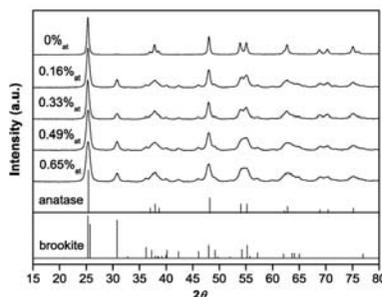


Fig. 1. X-ray powder diffraction spectra of iron-loaded samples calcined at 550 °C: 0%_{at}, 0.16%_{at}, 0.33%_{at}, 0.49%_{at}, 0.65%_{at} of iron content and the corresponding diffraction pattern of anatase (21–1272) and brookite (29–1360) phases.

the solar simulator was switched on, and the aqueous suspensions were irradiated from the top of the glass reactor. At given time intervals, 10 ml of the suspension were subsequently recovered, centrifuged and its light absorption was measured.

3. Results and discussion

3.1. XRD, ICP and BET

Figs. 1 and 2 show the evolution of the titania XRD spectra as a function of the iron loading ($T = 550 \text{ °C}$) and annealing temperature (0.49%_{at} sample), respectively. The phase concentrations and average crystallographic domain size estimated from the analysis of these diffractograms, along with the iron concentrations measured by ICP and specific surface area measurements (BET), were collected in Table 1. All samples showed a mixture of anatase (JCPDS 21–1272) and brookite (JCPDS 29–1360) phases. While there was no apparent dependence of the amount of brookite phase with the iron loading, only the undoped TiO₂ sample was composed of pure anatase phase. The presence of brookite diminished with the annealing temperature and, at 600 °C, the brookite concentration was residual (8%) and the rutile phase started to appear. At 800 °C, rutile (JCPDS 21–1276) was the dominant phase. However, a detailed analysis of the 800 °C annealed sample spectrum

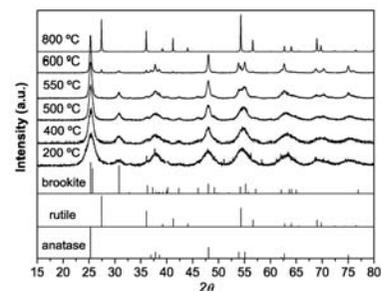


Fig. 2. X-ray powder diffraction spectra of TiO₂-Fe (0.49%) sample at different heating temperatures (200, 400, 500, 550, 600, 800 °C) and the corresponding diffraction patterns of anatase (21–1272), brookite (29–1360) and rutile 21–1276 phases.

Table 1Phase composition^a, crystalline size^b and BET measurements of TiO₂-Fe samples as function of iron content (550 °C) and annealing temperature (0.49%_{at}).

	Phase Composition	BET (m ² /g)	Crystalline size (diameter in nm)		
			Anatase	Brookite	Rutile
TiO ₂	A	19.58	22.8	–	–
TiO ₂ -0.16 (0.18)% ^c	A, B (34%)	31.12	10.4	11.6	–
TiO ₂ -0.33 (0.35)% ^c	A, B (31%)	30.45	11.3	12.7	–
TiO ₂ -0.49 (0.49)% ^c	A, B (30%)	28.86	14.7	13.5	–
TiO ₂ -0.65 (0.60)% ^c	A, B (34%)	26.35	14.3	15.9	–
TiO ₂ -400	A, B (35%)	79.20	7.9	8.1	–
TiO ₂ -500	A, B (39%)	45.91	10.5	9.8	–
TiO ₂ -550	A, B (30%)	28.86	14.7	13.5	–
TiO ₂ -600	A, B (8%)	2.61	29.3	15.4	50.3
TiO ₂ 800	R	2.17	–	–	85.2

^a Phase composition is defined as the ration between the two main peaks area of anatase (A) and brookite (B) phase.^b Particle size was calculated with Scherrer equation by using the (1 0 1), (1 1 0) and (2 1 1) peaks appearing of anatase, rutile and brookite respectively.^c Experimental atomic percentage values obtained by ICP.

revealed a small trace of pseudobrookite phase (JCPDS 41-1432). We speculate that the presence of brookite seeded the formation of pseudobrookite in preference to haematite, by providing a crystallographic similar surface.

The average crystallographic domain sizes were calculated using the Scherrer equation from the fitting of the (1 0 1), (1 1 0) and (2 1 1) peaks corresponding to the anatase, rutile and brookite phases, respectively. We observed a clear influence of the presence of iron on the titania crystal size. The crystal size of pure TiO₂ was twice as large as those of the iron-loaded samples. Such an inhibition of the crystallographic domain growth and phase transformation due to the presence of transition metals inside the TiO₂ lattice is well documented in previous works [21].

The specific surface area of the samples with different iron loading was in the range of 26–31 m²/g. This indicates that low levels of iron loading do not significantly influence the overall surface area. Note that BET measurements were directly related, as expected, to crystal domain size. Also, the addition of iron inhibits crystalline growth compared to the undoped sample. In contrast, the specific surface area was highly dependant on the annealing temperature, because of the rapid growth of the crystal domain. When the rutile phase started to appear at 600 °C, the specific surface area fell to 2 m²/g, approximately.

Finally, note that the close similitude between the nominal dopant concentrations and the experimental values obtained from the ICP measurements, confirm the excellent efficiency of our synthetic route in incorporating iron into the TiO₂ lattice.

3.2. UV-vis DRS

The doped samples exhibit a color gradation ranging from yellow-orange at low dopant concentration to dark red at the highest iron loading. The color deepens as samples are processed at progressively higher temperatures.

Fig. 3 shows the UV-vis spectra of the different samples. The presence of iron is associated with an absorption band in the visible region (above 400 nm). Such absorption band increases with the iron content and the annealing temperature. This observation is consistent with the color change of the samples. Apparently, two components contribute to this absorption enhancement in the visible region. The two contributions originate on the presence of Fe³⁺. The excitation of Fe³⁺ 3d electrons into the TiO₂ conduction band (charge transfer transition) takes place at 415 nm, according to the energy levels proposed [22]. In addition, a broad band centered at 500 nm has been ascribed to the d-d transition of Fe³⁺ or to the charge transfer transition between iron ions (Fe³⁺ + Fe³⁺ → Fe⁴⁺ + Fe²⁺) [4,9,22].

3.3. EPR

The EPR spectra from the iron-loaded catalysts annealed at different temperatures are shown in Fig. 4. Two main resonance bands, corresponding to iron cations, are clearly discerned in all

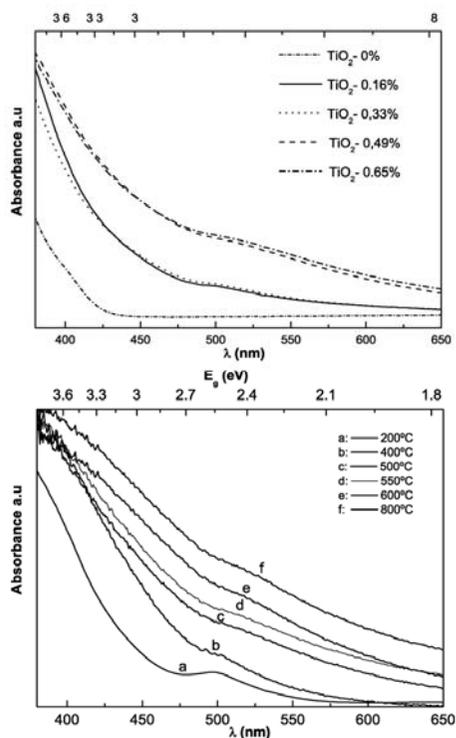


Fig. 3. (Top) UV-vis DRS of samples with different Fe contents (0%_{at}, 0.16%_{at}, 0.33%_{at}, 0.49%_{at}, 0.65%_{at}). (Bottom) UV-vis DRS spectra of TiO₂-Fe (0.49%_{at}) sample at different heating temperatures (200, 400, 500, 550, 600, 800 °C).

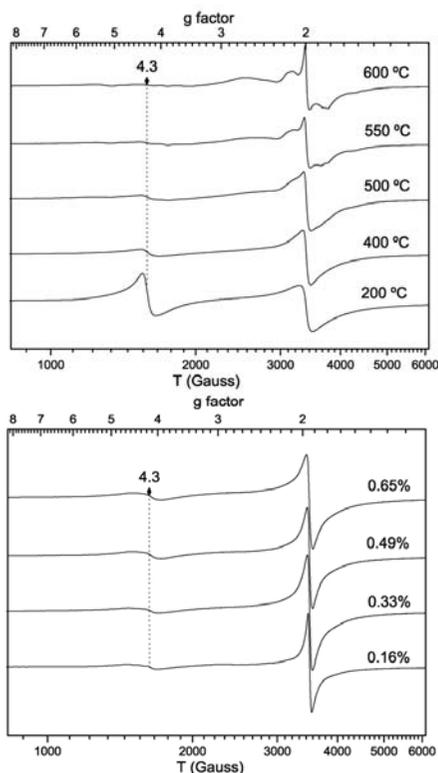


Fig. 4. (Top) EPR spectra recorded at 77 K for $\text{TiO}_2\text{-Fe (0.49)}$ at different heating temperatures (200, 400, 500, 550, 600, 800 °C). (Bottom) Spectra of the iron-loaded samples calcined at 550 °C (0.16%, 0.33%, 0.49%, 0.65%).

the spectra. These bands appear at gyromagnetic factors $g = 4.3$ and 2.00 [23–25]. The former is usually assigned to a high spin configuration with a strongly distorted rhombic environment located in the anatase phase. Some authors have argued that this signal is related to oxygen vacancies and/or due to the presence of iron cations into an orthorhombic structure such as brookite [26,27]. Note that the $g = 4.3$ resonance band increases with the iron content. This trend is in good agreement with the idea that substitutional incorporation of iron cations introduces oxygen vacancies in the titania lattice. This resonance peak markedly diminishes as the annealing temperature is increased. Previous EPR studies on Fe-impregnated rutile samples observed the $g = 4.3$ resonance to develop when applying a thermal treatment. The authors associated such a trend to the diffusion of iron ions from their initial location at the titania surface towards the oxide lattice [21]. We associate the opposite trend observed in the present work to a partial surface segregation of the iron ions with the annealing process. Note that in the present case, the dopant is intimately mixed from the very beginning with the amorphous gel. The annealing process crystallizes the titanium oxide and promotes the diffusion and segregation of the iron species. This assumption is

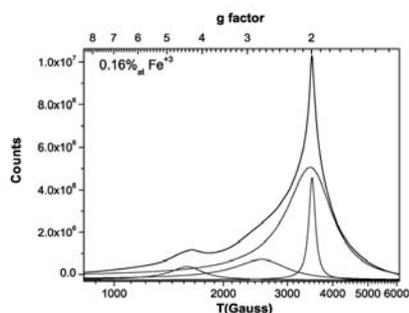


Fig. 5. Integrate form of $\text{TiO}_2\text{-Fe (0.16)}$ EPR spectrum and the corresponding deconvolution with Lorentzian functions.

also based on the UV–vis results obtained for samples annealed at different temperatures. As mentioned above, the UV–vis spectrum evolved with temperature increasing absorption in the range of 500 nm. We associated this absorption band to the charge transfer transition between iron cations. Indeed, as we increase the calcinations temperature, iron cations tend to segregate to the surface, thus increasing the probability of occurrence of the transition.

The evolution with the heating temperature of the $g = 4.3$ resonance peak can be correlated with that of the $g = 2.00$ band. This band originates from two overlapped resonance peaks [25]: (i) a broad resonance peak corresponding to non-isolated Fe cations, which is usually assigned to the presence of iron oxide or pseudobrookite phases [22,25] and (ii) A narrow resonance peak corresponding to isolated Fe^{3+} cations coordinated with octahedral symmetry in substitutional sites of the anatase lattice.

As the annealing temperature increases, both contributions to the $g = 2.00$ band become more differentiated. At the same time, a slight broadening of the $g = 2$ signal is clearly appreciated when increasing the iron content (Fig. 4, bottom).

In order to deconvolute the different contributions to the $g = 2$ resonance band, the integration forms of the EPR spectra were fitted with Lorentzian functions. As an example, in Fig. 5, the integration form of the EPR spectrum of the 0.16% Fe^{3+} sample and its corresponding simulation are shown. These fittings reveal the presence of a broad band at around $g = 2.9$. This rarely reported resonance band originates from ferromagnetic couplings of nearby iron cations. EPR analysis at different temperature was made in order to corroborate that the evolution of the resonance corresponding to these centers does not follow a Curie law [24,28].

Fig. 6 (top) shows the deconvoluted areas of the two resonance peaks having a contribution on the $g = 2$ band. While the area of the narrow peak remains practically constant with the iron content, the area of the broad peak, corresponding to non-isolated Fe^{3+} centers, increases with the addition of iron. This trend suggests that an increase on the iron concentration, far from augmenting the density of isolated cations, promotes the segregation of iron-based compounds.

Another important aspect to put under study is the evolution of the peak width. In an EPR spectrum, the peak width is related to the relaxation time of the spin transition, which is inversely proportional to the width of the resonance (ΔH). Two separated mechanism are involved in this phenomenon: the spin–lattice and the spin–spin relaxation. The former one describes the temperature-dependent interaction of an electron in an excited energy level with the lattice phonons. The latter mechanism consists in an energy transfer from an electron in an upper spin level

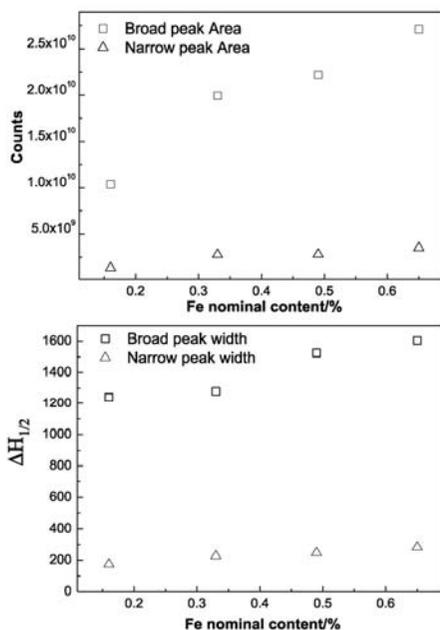


Fig. 6. (Top) Evolution of the area of the two Lorentzian functions at $g = 2.00$ with iron content. (Bottom) Half-width evolution with iron content (0%, 0.16%, 0.33%, 0.49%, 0.65%).

to an electron in a lower spin level. For this last mechanism to take place, the paramagnetic centers must be close to each other. The fitting results (Fig. 6, bottom) suggest that the iron loading only affects the width of the broad peak. This experimental result is consistent with the assumption that this peak is directly related to iron centers located in regions with high concentration of iron species, being the spin–spin interactions enhanced by the increase of the iron loading. On the other hand, the fact that the narrow peak width remains practically constant supports our assignment of this resonance to isolated iron cations. That is, the width of this peak is only associated to spin–lattice interactions.

Finally, note that our EPR spectra strongly differ from those previously reported for materials obtained via iron impregnation or solid state methods [29–32]. Discrepancies ultimately arise from the fundamental difference between the two synthesis strategies. When introducing iron after the crystallization of TiO_2 , iron cations are mainly located at the oxide surface, and only at high temperatures they are able to diffuse into the lattice. On the other hand, our synthetic route, involving the mixing of the precursors at the molecular level, allows the incorporation of iron cations into the lattice of the different titania phases. During annealing processes at high temperatures, iron cations segregate and a pseudobrookite phase nucleates.

3.4. Photocatalytic activity

The photocatalytic activities towards methylene blue (MB) decomposition of the iron-loaded samples were compared with those obtained for the undoped TiO_2 . In Fig. 7, the relative

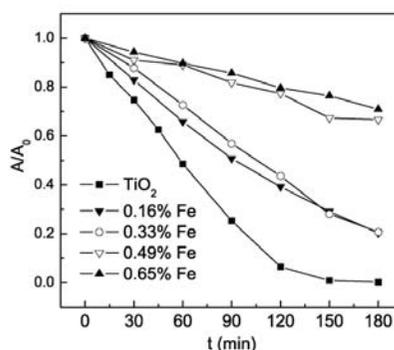
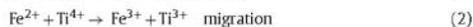


Fig. 7. Kinetics of the photocatalytic decomposition of MB on Fe-doped TiO_2 catalyst (0%, 0.16%, 0.33%, 0.49%, 0.65%).

absorbance decrease with the illumination time of the MB solution containing the Fe-loaded titania is compared with that of the MB solution containing pure titania. Note that the highest rate of MB decomposition was obtained from the solution containing pure titania. Furthermore, the photocatalytic activity towards MB decomposition decreased with the amount of Fe added. These results contrast with those reported by other authors who stated that the addition of Fe remarkably improved the titania photocatalytic activity [33,34]. Such an activity enhancement was explained by the extended lifetimes of electrons and holes due to the double Fe^{3+} role, as a hole and electron trap [3]:



For these reactions to proceed, they must take place at or near the particle surface. Thus, the localization of the Fe^{3+} cations inside the oxide lattice inhibits its role on the photocatalytic process by blocking the transfer of trapped charge to the reaction sites. Lattice Fe^{3+} cations are more likely to act as electron–hole pair recombination centers:

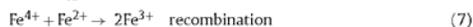


Fig. 8 shows the photocatalytic activity of a TiO_2 sample doped with 0.49% Fe^{3+} and annealed at different temperatures. Note that the photocatalytic activity decreases with the annealing temperature. The introduction of Fe^{3+} recombination centers does not explain such a photocatalytic decrease with the heating temperature since the amount of iron is the same for all samples. Also, the presence of brookite phase, which is not active for photo degradation, cannot explain these results because the brookite–anatase ratios decrease with temperature. One first explanation to such an activity decrease is the reduction of the titania surface area with the annealing process due to the crystallographic domains growth, confirmed by the specific surface area measurements collected in Table 1. A second factor which we believe behind the photocatalytic activity decrease with the annealing temperature is the

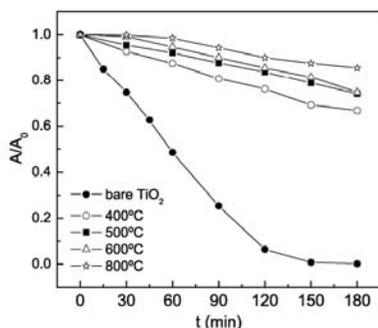


Fig. 8. Kinetics of the photocatalytic decomposition of MB on Fe-doped TiO₂ (0.49%_{Fe}) catalyst heated at different temperatures (400, 500, 600, 800°C).

surface segregation of iron and the formation of iron-based structures, such as iron titanate or pseudobrookite. These composites are highly inactive as a photocatalyst [7,35] and occupy surface sites at the titania surface, thus reducing the concentration of catalytic active sites.

4. Conclusions

In this work, iron-doped titania has been prepared by a sol-gel process from the hydrolysis of alkoxides. XRD characterization indicated that the presence of dopant ions controls the crystallographic domain size, introduces a brookite phase and influences the phase evolution during the annealing process. Segregation of iron in pseudobrookite form was inferred in samples annealed at 800°C. EPR spectroscopy corroborated the presence of iron-rich secondary phases after temperature annealing processes and provided information regarding the nature and the extent of dopant incorporation. Finally, photocatalytic measurements showed that the introduction of iron as a dopant by co-precipitation of the titanium and iron precursors, far from improving the TiO₂ performance, decreased the activity towards methylene blue degradation. We associated such a decrease with the formation of inactive iron centers in the oxide lattice and the segregation at high temperature of inactive iron-based phases at the titania surface. Our results confirm that the processing of the materials and the dopant incorporation step are extremely important parameters towards improving the photocatalytic activity of wide band gap semiconductors by the introduction of transition metal ions.

Acknowledgements

This work has been partially supported by the Spanish Ministry of Education and Science (MEC) through the projects n-MOSEN

(MAT2007-66741-C02-01), CONSOLIDER INGENIO 2009 CDS 00050 MULTICAT and the UE, NanoSciEra Consortium through the project NAWACS (NAN2006-28568-E) and CENIT SOST-CO2 (CEN-2008-1027) of the MCINN. The authors appreciate the access to the Scientific and Technical Services (SCT-UB) where most of the characterizations were done. Special thanks to Xavi Illa for his comments and Núria Clòs for her implication in EPR measurements. T. Andreu also thanks the DIUE of the Generalitat de Catalunya for the Beatriu de Pinós grant.

References

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Truk, J. Photochem. Photobiol. C 1 (2000) 1–21.
- [2] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69–96.
- [3] A.M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimano, J.R. Morante, N. Yamazoe, Sens. Actuators B 93 (2003) 509–518.
- [4] J.F. Zhu, W. Zheng, H.E. Bin, J.L. Zhang, M. Anpo, J. Mol. Catal. A: Chem. 216 (2004) 35–43.
- [5] J.M. Coronado, J. Soria, J.C. Conesa, R. Bellod, C. Adán, H. Yamaoka, V. Loddo, V. Augugliaro, Top. Catal. 35 (2005) 279–286.
- [6] X. Li, P.L. Yue, C. Kural, New J. Chem. 27 (2003) 1264–1269.
- [7] K. Ranjit, B. Viswanathan, J. Photochem. Photobiol. A 108 (1997) 73–78.
- [8] Z. Zhang, C. Wang, R. Zakaria, J. Ying, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 10871–10878.
- [9] J.F. Zhu, F. Chen, J.L. Zhang, H.J. Chen, M. Anpo, J. Photochem. Photobiol. A 180 (2006) 196–204.
- [10] M. Delarco, C. Martin, V. Rives, V. Sanchezscribano, G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, P. Malet, J. Chem. Soc.: Faraday Trans. 89 (1993) 1071–1078.
- [11] A. Dieguez, A. Vila, A. Cabot, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, W. Göpel, Sens. Actuators B 68 (2000) 94–99.
- [12] S.N. Towle, J.R. Bargar, G.E. Brown, G.A. Parks, J. Colloid Interface Sci. 187 (1997) 62–82.
- [13] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53–229.
- [14] L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Catal. 179 (1998) 203–221.
- [15] J.A. Navío, G. Colón, M. Macías, C. Real, M.I. Litter, Appl. Catal. A 177 (1999) 111–120.
- [16] J.A. Wang, R. Limas-Ballesteros, T. López, A. Moreno, R. Gómez, O. Novaro, X. Bokhimi, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 9392–9698.
- [17] J.A. Navío, G. Colón, M. Trillas, J. Peral, X. Doménech, J.J. Testa, J. Padrón, D. Rodríguez, M.I. Litter, Appl. Catal. B 16 (1998) 187–196.
- [18] A. Cabot, A. Dieguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, N. Barsan, Sens. Actuators B 79 (2001) 98–106.
- [19] M.I. Litter, J.A. Navío, J. Photochem. Photobiol. A 98 (1996) 171–181.
- [20] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Appl. Catal. B 31 (2001) 145–157.
- [21] A.M. Ruiz, A. Cornet, J.R. Morante, Sens. Actuators B 100 (2004) 256–260.
- [22] T. Umehayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, J. Phys. Chem. Solids 63 (2002) 1909–1920.
- [23] R. Aasa, J. Chem. Phys. 52 (1970) 3919–3930.
- [24] G. Pecchi, P. Reyes, T. López, R. Gómez, A. Moreno, J.L.G. Fierro, A. Martínez-Arias, J. Sol-Gel Sci. Technol. 27 (2003) 205–214.
- [25] J. Soria, J.C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, J. Phys. Chem. A 95 (1991) 274–282.
- [26] R. Arroyo, G. Córdoba, J. Padilla, V.H. Lara, Mater. Lett. 54 (2002) 397–402.
- [27] R.D. Shannon, J.A. Pask, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 391–8.
- [28] C. Adán, A. Bahamonde, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, Appl. Catal. B 72 (2007) 11–17.
- [29] A. Amorelli, J.C. Evans, C.C. Rowlands, T.A. Egerton, J. Chem. Soc.: Faraday Trans. 83 (1987) 3541–3548.
- [30] R.S. Debiasi, A.A.R. Fernandes, M.L.N. Grillo, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 223–225.
- [31] T.A. Egerton, E. Harris, E.J. Lawson, B. Mile, C.C. Rowlands, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 497–504.
- [32] J.S. Thorp, H.S. Eggleston, J. Mater. Sci. Lett. 4 (1985) 1140–1142.
- [33] M.S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, S. Kuroda, Sci. Technol. Adv. Mater. 8 (2007) 286–291.
- [34] M. Zhou, J. Yu, B. Cheng, J. Hazard. Mater. 137 (2006) 1838–1847.
- [35] B. Pal, M. Sharon, G. Nogami, Mater. Chem. Phys. 59 (1999) 254–261.

On the photoconduction properties of low resistivity TiO₂ nanotubes

Cristian Fàbrega^{1,4}, Francisco Hernández-Ramírez^{1,2},
Joan Daniel Prades³, Román Jiménez-Díaz³, Teresa Andreu² and
Joan Ramon Morante^{1,2}

¹ EM2E/XARMAE/IN²UB, Departamento d'Electrònica, Universitat de Barcelona,
C/ Martí i Franquès 1, Planta 2, E-08028, Barcelona, Spain

² IREC, Catalonia Institute for Energy Research, Josep Planta 2, E-08019, Barcelona, Spain

³ MIND/XARMAE/IN²UB, Departamento d'Electrònica, Universitat de Barcelona,
C/ Martí i Franquès 1, Planta 2, E-08028, Barcelona, Spain

E-mail: cfabrega@el.ub.es

Received 5 July 2010, in final form 16 September 2010

Published 5 October 2010

Online at stacks.iop.org/Nano/21/445703

Abstract

TiO₂ nanotubes were synthesized by anodic oxidation of titanium foils using dimethyl sulfoxide and hydrofluoric acid as the electrolyte. The electrical properties of individual nanotube-based devices were evaluated and modeled after exposing some of them to different gas and illumination conditions. Resistivity values fully comparable to those of TiO₂ single crystal anatase ($\rho_{SA} = 1.09 \pm 0.01 \Omega \text{ cm}$) were found, and their photoconductive characteristics, explained in terms of the Shockley–Read–Hall model for non-radiative recombination in semiconductors, were found to be strongly influenced by the applied experimental conditions such as the surrounding atmosphere. These devices may have potential applications in photocatalytic processes, such as CO₂ reduction or H₂O splitting, avoiding the interfering effects typical of nanotube arrays.

 Online supplementary data available from stacks.iop.org/Nano/21/445703/mmedia

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Titanium anodization in fluoride electrolytes has undergone rapid development since Gong *et al* started their research a decade ago [1], and, to date, this field of research has potential applications in gas sensing [2], photovoltaics [3, 4], hydrogen generation by photoelectrolysis of water [5, 6] and CO₂ photo-reduction [7, 8]. Albeit the first titanium oxide (TiO₂) nanotubes synthesized using aqueous electrolytes had disordered walls at best hundreds of nanometers thick [9], the key innovation introduced by Macak *et al* [10–12] to improve their morphology by using neutral and non-aqueous electrolytes allowed the growth of ordered, thinner and longer one-dimensional TiO₂ nanomaterials. Among all the electrolytes studied so far by different authors, dimethylsulfoxide (DMSO) is considered one of those

which give rise to nanotubes with a high surface-to-volume ratio [13, 14].

Nanotubes and other one-dimensional materials (i.e. nanowires and nanofibers) exhibit very attractive properties and functional performance because of their large active surface area in which different reactions of interest take place, as well as providing a direct path for electronic conduction along them [5]. This last point differs from randomly oriented nanoparticle-based systems (i.e. thick films), where slow electron diffusion through them typically limits their performance [15].

Most of the works devoted to the electrical characterization of TiO₂ nanotubes focus on determining the properties of arrays as a whole [16, 17]. In this experimental scenario, it is extremely difficult to minimize parasitic effects such as contact resistance contributions among nanotubes or with the substrate. Moreover, if photoresponse studies are made, light scattering that takes place inside the tangle of nanotubes hides

⁴ Author to whom any correspondence should be addressed.

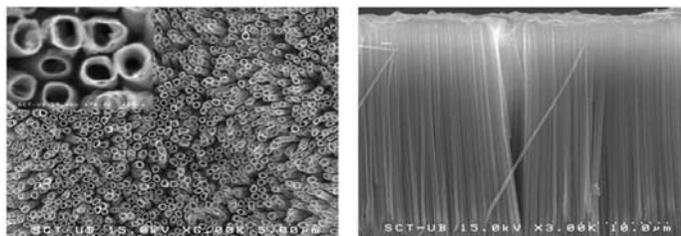


Figure 1. Top view (left) and cross section (right) FESEM images of TiO₂ nanotube arrays grown by anodic oxidation of Ti foil at 70 V for 72 h.

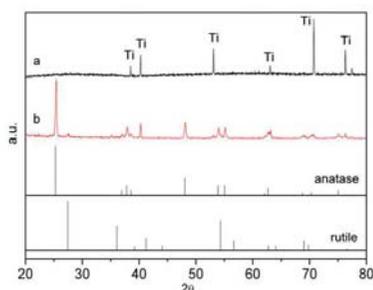


Figure 2. GIXRD spectra of the pre-annealed sample (a) and the annealed one at 500 °C in O₂ atmosphere (b) with the corresponding rutile and anatase JCPDS reference patterns.

the response of individual ones. Hence, and with the aim of avoiding these problems, some authors have reported the need to work with individual nanomaterials [18–20].

In this work, the structural and electrical characterization of TiO₂ nanotubes synthesized by anodic oxidation of titanium foils using DMSO and hydrofluoric (HF) as the electrolyte is shown. Individual nanotube-based devices were fabricated using focused ion beam (FIB) lithography, and their electrical properties were estimated, paying special attention to their UV-photoresponse characteristics. The influence of surface effects on the electrical transport phenomena inside the nanotube was evaluated and modeled after exposing some of these devices to different experimental conditions.

2. Results and discussion

TiO₂ nanotubes with lengths of tens of micrometers and diameters around 300–400 nm were obtained after 72 h of anodization. The thickness of their walls ranged from 50 to 70 nm (figure 1). Glancing incidence x-ray diffraction (GIXRD) measurements revealed that as-grown nanotubes presented amorphous structures (figure 2(a)) whereas their tubular morphology remained intact (figure 3) after heat treatment in an oxygen atmosphere for 5 h at 500 °C. Nevertheless, crystalline grains of about 80 nm in diameter

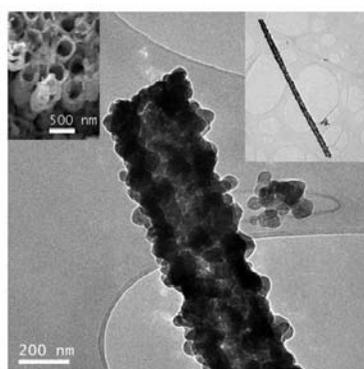


Figure 3. TEM image of a single TiO₂ nanotube (main image and right inset) and top view FESEM image of the annealed TiO₂ array.

were formed in the walls, resulting in an increase in both wall thickness and diameter of the nanotubes (see supporting information available at stacks.iop.org/Nano/21/445703/mmedia). The complete crystallization of the nanotube array was in the form of the anatase phase (JCPDS 21-1272) (figure 2(b)). This point was confirmed by high resolution transmission electron microscope (HRTEM) observations (see supporting information available at stacks.iop.org/Nano/21/445703/mmedia). The presence of the rutile phase (JCPDS 21-1276) was attributed to the titanium barrier layer existing between the nanotube array and the substrate.

Individual nanotubes were electrically contacted in a four-probe configuration onto Si chips with a top SiO₂ layer and pre-patterned Au/Ti/Ni microelectrodes using platinum-based FIB lithography and following a methodology explained in detail elsewhere [21] (figure 4). The dimensions of contacted nanotubes were typically 10 μm long and 400 nm thick. Two- and four-probe measurements at room temperature revealed nearly identical linear *I*–*V* characteristics (figure 4), which indicated that: (1) nanotubes were Ohmic materials; (2) low resistive contacts were formed at the nanotube–platinum interfaces and (3) self-heating effects [22–24] were

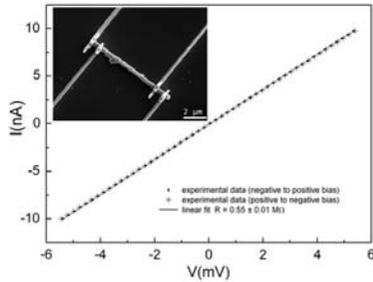


Figure 4. I - V characteristics in a four-probe configuration of a single TiO_2 nanotube contacted with a FIB (inset).

negligible in the range of applied probing currents. This result differs from previous ones observed with other metal oxide nanomaterials (i.e. SnO_2 , ZnO , ...) [19, 25] since rectifying responses put down to the formation of Schottky barriers at the contacts were usually found.

Four-probe DC measurements revealed resistivity values of $\rho_{\text{SA}} = 1.09 \pm 0.01 \Omega \text{ cm}$ (figure 4), which were remarkably low. Actually, the resistivity reported here is some orders of magnitude lower than the typical values for polycrystalline TiO_2 anatase films ($\rho = 10^2$ - $10^7 \Omega \text{ cm}$) [26-28] reported in the literature, and fully comparable to the estimated ones for single crystalline anatase ($\rho = 1.5 \Omega \text{ cm}$) [29]. To explain this result, the nanostructural morphology of the nanotubes must be considered. In a rough approximation, single crystalline metal oxides display better carrier charge mobility than their polycrystalline counterparts, since in the latter the potential barriers at the grain boundaries make electron transport within the semiconductor difficult [28]. On the other hand, the formation energy of oxygen vacancies that act as electron donor centers and provide n-type conductivity to the majority of metal oxides [30] is significantly lower in small nanocrystals than in the bulk material [31]. This mechanism usually requires the release of oxygen ions into the ambient through the metal oxide surface. Microscopy observations on our TiO_2 nanotubes demonstrated that nanocrystals in their interior had most of their surface exposed to the ambient, and as a consequence the oxygen vacancy formation was significantly enhanced compared to thin-film based samples (figure 3). Thus, the poor mobility due to the polycrystalline structure of the nanotubes was compensated by a higher free charge carrier concentration, giving rise to a favorable trade-off in terms of electrical conductivity. To validate the strong influence of oxygen vacancy concentration upon the electrical properties of TiO_2 nanotubes, some of these devices were exposed to an oxygen-poor atmosphere (Ar flux containing less than 5 ppm of O_2) for 10 h at room temperature. After treatment, spontaneous reduction of the nanotubes was observed, leading to a decrease of 4% of the initial resistivity value ($\rho_{\text{Ar}} = 1.05 \pm 0.01 \Omega \text{ cm}$), which confirmed our assumption.

This result demonstrates that the poor charge collection efficiency observed with TiO_2 nanotube arrays (i.e. high

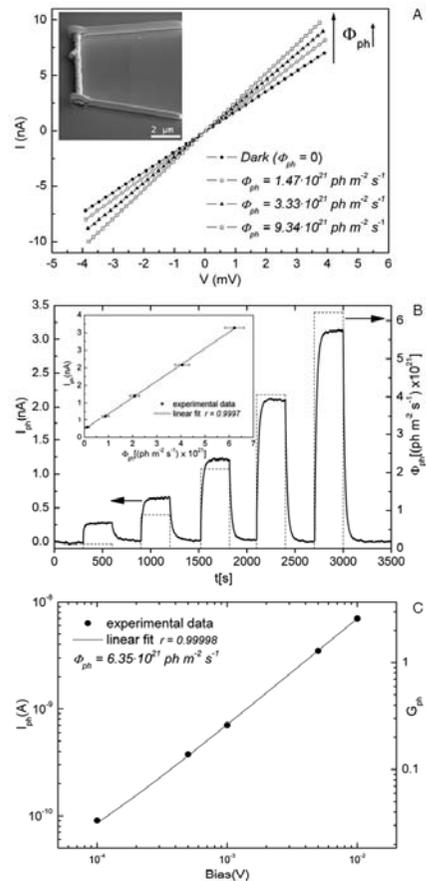


Figure 5. (A) Photoconductive response of a single TiO_2 nanotube at different photon fluxes (365 nm) in a two-probe configuration. (B) Time-resolved photocurrent generated by UV (365 nm) at different photon fluxes Φ_{ph} (dashed line) at constant applied voltage (5 mV). Linear fit of photocurrent as a function of photon flux (inset). (C) Photocurrent (I_{ph}) and photoconductive gain (G_{ph}) as a function of applied bias under constant photon flux.

resistance) cannot be ascribed to the contribution of the intrinsic resistance of individual nanotubes. Therefore, other effects such as the barrier layer at the Ti substrate [32] should be studied and optimized in further studies.

To gain a deeper insight into the photoelectronic properties of the TiO_2 nanotubes, photocarrier generation and dynamic characteristics were studied in a quantitative manner. Figure 5 shows the photoconductive response of one of these devices. It became more conductive upon exposure to UV light pulses of increasing intensity ($h\nu = 3.4 \text{ eV}$) (figure 5(a)), because

electron-holes were generated by impinging photons with sufficient energy inside the nanotube which then drifted along it due to the applied electrical field E and were collected at the Ohmic electrodes upon their arrival [33]. This process resulted in a monotonous increase of the conductivity with the photon flux, hereafter Φ_{ph} , that preserved the Ohmic behavior.

Time-resolved experiments were conducted at a constant bias voltage V of 5 mV and pulsed Φ_{ph} . Figure 5(b) shows the photocurrent I_{ph} generated by UV pulses of different intensities Φ_{ph} . Here, I_{ph} was defined as $I_{ph} = I_{light} - I_{dark}$, where I_{light} was the current with UV illumination and I_{dark} the measured one in dark conditions. Notably, from all measured photoconductors, we can assert that there was a perfect linear link between the flux of photons impinging on the nanotubes Φ_{ph} and I_{ph} , at least for the range of tested Φ_{ph} values (figure 5(b) inset). Moreover, it was experimentally found that I_{ph} was directly proportional to the bias voltage V , which was in good agreement with the expected response in the low injection regime [34] (figure 5(c)).

The lifetime of photogenerated charge carriers within the nanotubes was determined by fitting experimental time-resolved I_{ph} curves to exponential rise and decay laws. Time constants of $\tau_{rise} = 22 \pm 1$ s and $\tau_{decay} = 20 \pm 1$ s were found, and the bandwidth BW of these devices was estimated with the experimental data ($BW \sim 8 \times 10^{-3}$ Hz). Here, the well-known expression for the 3 dB bandwidth of a generic electronic device was used [35]:

$$BW = 1/2\pi\tau \tag{1}$$

where τ is the experimental value of carrier lifetime (in our case, $\tau_{decay} = 20$ s). Figure 5(c) shows the photoconductive gain (G_{ph}) of our TiO₂ nanotubes as function of bias voltage V . G_{ph} is defined as

$$G_{ph} = \frac{I_{ph}}{q\beta\Phi_{ph}WL} \approx \frac{1}{L^2} \eta\tau\mu V \tag{2}$$

where I_{ph} is the total photogenerated current, q is the electron charge, β is the fraction of photons not reflected by the surface (which we take as 1), Φ_{ph} is the photon flux, WL is the effective area illuminated of one nanotube, η is the quantum efficiency of carrier generation by one photon, μ^* is the mobility, τ the carrier lifetime and V the applied bias. The linear increase of G_{ph} (and I_{ph}) with V is directly related to the rising applied E , and as a consequence to the higher drift velocity of the carriers moving along the nanotubes. G_{ph} values lower than three were always found for these devices, which could be regarded as a poor result if it is compared to those obtained with other metal oxide nanomaterials, such as ZnO nanowires contacted and tested in a similar way [34, 36]. In this latter case G_{ph} values as high as 10^7 have been reported in the past. However, an accurate comparison among different materials and devices can only be made if the photoconductive gain is normalized to eliminate the contribution of geometry and the applied experimental conditions. For this reason, a generic and meaningful way to express the photoconductive gain was suggested elsewhere [34]:

$$g_{ph} \equiv \frac{L^2 G_{ph}}{V} \approx \eta\tau\mu^* \tag{3}$$

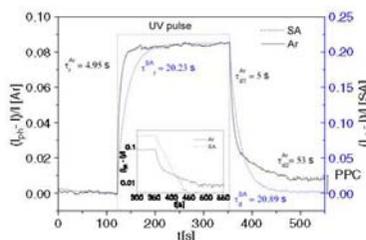


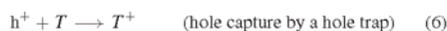
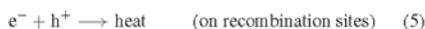
Figure 6. Time-resolved photocurrent at constant applied bias and photon flux under an oxygen-rich (dashed line) and oxygen-poor atmosphere (solid line). Photocurrent intensity in an Ar atmosphere was scaled up for a better visual comparison of the rise and decay times. The inset shows logarithmic representations of the times fall of Ar and SA pulses. The dotted line shows the interval in which UV light is applied.

where L is the distance between electrodes, V is the bias voltage, η is the quantum efficiency of carrier generation by one photon, μ^* is the mobility and τ the carrier lifetime. g_{ph} values for our TiO₂ nanotubes of 10^{-8} m² V⁻¹ were estimated using equation (3). This result is still two orders of magnitude worse than that observed with single crystalline ZnO nanowires (10^{-6} m² V⁻¹), which are regarded as very efficient UV photoconductors. This difference is simply explained because of the polycrystalline character of the nanotubes. Actually, one of the key parameters that modulate g_{ph} is the carrier mobility μ (see equation (3)), which was expected to be low in our samples. For this reason, nanotubes with more ordered walls would give rise to better figures of merit.

Figure 6 shows the dynamics of I_{ph} upon exposure of a single-nanotube device to UV pulses in two different atmospheres, synthetic air (SA) and Ar. The same Φ_{ph} and bias voltages were used in both cases. As far as the magnitude of the response is concerned, I_{ph} in SA was 2.5 times larger than the observed one in Ar. It is well known that oxygen molecules in air adsorb onto the surface of TiO₂, forming O₂⁻ species [37, 38]. In fact, these negative charges fixed at the surface and generated an electrical field that depleted the free charge carriers from the outer shell of the nanotubes, creating an almost insulating layer. Under illumination with photon energies above the band-gap of TiO₂, electron-hole pairs were generated straight away. Later, holes migrated to the surface driven by the built-in electrical field, and discharged the negative absorbed oxygen ions. Consequently, oxygen species were quickly photodesorbed from the surface. The unpaired electrons were either collected at the anode or recombined with holes generated when oxygen molecules were re-adsorbed and ionized at the surface. This hole-trapping mechanism through oxygen adsorption/desorption in TiO₂ enhanced the overall photoresponse in oxygen-rich conditions (SA) [36].

Time-resolved experiments allowed us to estimate the rise (τ_r) and decay (τ_d) time constants of I_{ph} in some of our devices which were exposed to SA and Ar atmospheres. Figure 6 shows that τ_r in SA was considerably larger than the corresponding time in Ar. This result was explained by the

Shockley–Read–Hall model for non-radiative recombination, which describes the capture of mobile electrons and/or holes at trap sites within semiconductors [39], and by the kinetic model developed by Thompson *et al* [40]. According to these works, five main reactions occur when TiO₂ is illuminated with UV light:



It is generally accepted that the time needed to reach equilibrium between mechanisms (4) and (5) is in the nanosecond range and, assuming that the hole trap filling given by reaction (6) is fast enough (in the second range), the final response is dominated by the photodesorption of oxygen (7). In absence of oxygen, the response time is shorter; since only the residual species at the surface are photodesorbed (reaction (7)). In contrast, in presence of oxygen it takes longer to reach a steady-state situation between the adsorption (8) and desorption (7) mechanisms. Regarding the decay time (τ_d), two different mechanisms were clearly identified in an Ar atmosphere (figure 6 inset); a fast one (~ 5 s) ascribable to the fast thermalization of electron and hole pairs ((5) and (6)), followed by a slow one (~ 60 s) which was not observed in oxygen-rich conditions. Actually, in the absence of oxygen, electron–hole recombination via (7) and (8) is no longer available, extending the carrier’s lifetime after switching off the light. For this reason, persistent photoconductivity (PPC) [41] was observed even a long time after switching off the light pulse. PPC phenomena are usually explained by the absence of surface recombination paths especially at low oxygen concentrations in air [42]. Thus, in PPC conditions, after the recombination of most of the electron–hole pairs through mechanisms (5) and (6), a significant number of electrons remain at the conduction band in the core of the material spatially separated from the holes, which accumulate at the surface.

In conclusion, the electrical and photoconductive properties of individual polycrystalline TiO₂ nanotubes grown by titanium anodization were investigated. Resistivity values comparable to the reported ones for single crystal anatase TiO₂ layers were found, and it was experimentally demonstrated that their photoconductive characteristics, which are explained in terms of the Shockley–Read–Hall model for non-radiative recombination in semiconductors, were strongly influenced by the experimental conditions such as the surrounding atmosphere. These devices may have potential applications in photocatalytic processes, such as CO₂ reduction or H₂O splitting, avoiding the interfering effects typical of nanotube arrays.

3. Methods

TiO₂ nanotube arrays were prepared by electrochemical anodization [43, 14] in a two-electrode cell with a platinum mesh as a counter electrode. The electrolyte consisted of 2% HF (Panreac, PA) in DMSO (99.9%, Alfa Aesar). Titanium foil (99.7%, Aldrich) with a thickness of 250 μm was used as the substrate, which was cleaned with isopropanol and acetone in an ultrasonic bath prior to anodization. Nanotube arrays were obtained applying 70 V (GLD1442, Greloc) for 72 h. The crystallization of TiO₂ was achieved by annealing the as-anodized samples at 500 °C under an O₂ ambient for 5 h.

The morphology of TiO₂ arrays was observed on a Hitachi H-4100 field emission scanning electron microscope (FESEM) and also on a Hitachi 800 MT transmission electron microscope. GIXRD patterns were recorded on a Siemens D500 diffractometer, equipped with parallel beam attachment (parallel plate collimator and flat LiF(100) monochromator in parallel arrangement) in the diffracted beam. Cu K α radiation (wavelength $\lambda = 1.5418$ Å) was selected. Measurements were performed with detector scans from 20 to 80 ($^\circ 2\theta$) at a fixed incidence angle of $\omega = 0.8^\circ$.

Electrical contacts from the nanotube to the micro-electrodes were fabricated with FIB techniques using the dual-beam Ga/e⁻ approach to prevent contamination of the sample with ions (HVGa = 30 kV; HVe⁻ = 5 kV) [21]. The system, a FEI Dual-Beam Strata 235 FIB, is equipped with a trimethylcyclopentadienyl platinum ((CH₃)₃CH₃C₅H₄Pt) injector to deposit Pt. Ten devices based on individual TiO₂ nanotubes were studied.

The electrical measurements were performed in a four-probe station placed inside a Faraday cage which avoids electrical measurements being affected by external electromagnetic noise. A Keithley 2400 source measure unit was used as both voltage and intensity source. Photoresponse measurements were carried out with a Hamamatsu LC8 UV spot light source with a 200 W mercury–xenon lamp (L8251 300–450 nm). In order to obtain almost monochromatic light, a Newport band pass filter (20MLF10-365) centered at 365 nm ($\Delta\lambda = 10$ nm) was used. To achieve the SA and Ar atmospheres, a Faraday box was filled with the respective gases.

Acknowledgments

The research leading to these results has received funding from the European Community’s 7th Framework Programme under grant agreement no. 247768, CONSOLIDER INGENIO 2009 CDS 00050 MULTICAT and CENIT SOST-CO2 (CEN-2008-1027) of the MCINN. The authors appreciate the access to the Parc Científic de Barcelona (PCB) where most of the characterizations were done. Special thanks to Jordi Albiol for his help with HRTEM measurements. T Andreu also thanks the DIUE of the Generalitat de Catalunya for the Beatriu de Pinós grant.

References

- [1] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, Hu W C, Singh R S, Chen Z and Dickey E C 2001 *J. Mater. Res.* **16** 3331–4

- [2] Varghese O K, Gong D, Paulose M, Ong K G, Dickey E C and Grimes C A 2003 *Adv. Mater.* **15** 624–7
- [3] Zhu K, Neale N R, Miedaner A and Frank A J 2007 *Nano Lett.* **7** 69–74
- [4] Wang H W, Ting C F, Hung M K, Chiou C H, Liu Y L, Liu Z W, Ratnac K R and Ringer S P 2009 *Nanotechnology* **20** 055601
- [5] Mor G K, Shankar K, Paulose M, Varghese O K and Grimes C A 2005 *Nano Lett.* **5** 191–5
- [6] Wolcott A, Smith W A, Kuykendall T R, Zhao Y P and Zhang J Z 2009 *Small* **5** 104–11
- [7] Varghese O K, Paulose M, Latempa T J and Grimes C A 2009 *Nano Lett.* **9** 731–7
- [8] Woolerton T W, Sheard S, Reisner E, Pierce E, Ragsdale S W and Armstrong F A J. *Am. Chem. Soc.* **132** 2132–3
- [9] Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, David D, Perrin M Y and Aucouturier M 1999 *Surf. Interface Anal.* **27** 629–37
- [10] Macak J M, Tsuchiya H, Taveira L, Aldabergerova S and Schmuki P 2005 *Angew. Chem. Int. Edn* **44** 7463–5
- [11] Macak J M, Tsuchiya H and Schmuki P 2005 *Angew. Chem. Int. Edn* **44** 2100–2
- [12] Macak J M, Sirotna K and Schmuki P 2005 *Electrochim. Acta* **50** 3679–84
- [13] Shankar K, Mor G K, Prakasam H E, Yoriya S, Paulose M, Varghese O K and Grimes C A 2007 *Nanotechnology* **18** 065707
- [14] Yoriya S, Paulose M, Varghese O K, Mor G K and Grimes C A 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13770–6
- [15] Law M, Greene L E, Johnson J C, Saykally R and Yang P D 2005 *Nat. Mater.* **4** 455–9
- [16] Lai Y K, Sun L, Chen C, Nie C G, Zuo J and Lin C J 2005 *Appl. Surf. Sci.* **252** 1101–6
- [17] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, Shankar K and Grimes C A 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 2011–75
- [18] Freitag M, Martin Y, Misewich J A, Martel R and Avouris P 2003 *Nano Lett.* **3** 1067–71
- [19] Hernandez-Ramirez F, Tarancon A, Casals O, Pellicer E, Rodriguez J, Romano-Rodriguez A, Morante J R, Barth S and Mathur S 2007 *Phys. Rev. B* **76** 085429
- [20] Hernandez-Ramirez F, Prades J D and Morante J R 2009 *Sensors Mater.* **21** 219–27
- [21] Hernandez-Ramirez F et al 2006 *Nanotechnology* **17** 5577–83
- [22] Strelcov E, Dmitriev S, Button B, Cothren J, Sysoev V and Kolmakov A 2008 *Nanotechnology* **19** 355502
- [23] Prades J D, Jimenez-Diaz R, Hernandez-Ramirez F, Barth S, Cirera A, Romano-Rodriguez A, Mathur S and Morante J R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 123110
- [24] Prades J D, Jimenez-Diaz R, Hernandez-Ramirez F, Barth S, Pan J, Cirera A, Romano-Rodriguez A, Mathur S and Morante J R 2009 *Int. J. Nanotechnol.* **6** 860–9
- [25] Fan Z Y, Wang D W, Chang P C, Tseng W Y and Lu J G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5923–5
- [26] Akl A A, Kamal H and Abdel-Hady K 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 8651–6
- [27] Tang H, Prasad K, Sanjines R, Schmid P E and Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042–7
- [28] Huber B, Gnaser H and Ziegler C 2004 *Surf. Sci.* **566–568** 419–24
- [29] Forro L, Chauvet O, Emin D, Zuppiroli L, Berger H and Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 633–5
- [30] Knauth P 2002 *J. Solid State Electrochem.* **6** 165–71
- [31] Toshio S, Igor K, Harlan U A and Philippe C 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 2007–14
- [32] Chen Q and Xu D 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 6310–4
- [33] Sze S M 1981 *Physics of Semiconductor Devices* (New York: Wiley)
- [34] Prades J D et al 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 14639–44
- [35] Kamiya T, Saito F, Wada O and Yajima H 1999 *Femtosecond Technology* (Berlin: Springer)
- [36] Soci C, Zhang A, Xiang B, Dayeh S A, Aplin D P R, Park J, Bao X Y, Lo Y H and Wang D 2007 *Nano Lett.* **7** 1003–9
- [37] Diebold U 2003 *Surf. Sci. Rep.* **48** 53–229
- [38] Anpo M, Che M, Fubini B, Garrone E, Giamello E and Paganini M C 1999 *Top. Catal.* **8** 189–98
- [39] Shockley W and Read W T 1952 *Phys. Rev.* **87** 835
- [40] Thompson T L and Yates J T 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 18230–6
- [41] Prades J D et al 2008 *Nanotechnology* **19** 465501
- [42] Prades J D, Hernandez-Ramirez F, Jimenez-Diaz R, Manzanares M, Andreu T, Cirera A, Romano-Rodriguez A and Morante J R 2008 *Nanotechnology* **19** 465501
- [43] Ruan C, Paulose M, Varghese O K, Mor G K and Grimes C A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 15754–9

Effectiveness of nitrogen incorporation to enhance the photoelectrochemical activity of nanostructured $\text{TiO}_2\text{:NH}_3$ versus $\text{H}_2\text{-N}_2$ annealing

Cristian Fàbrega^{1,6}, Teresa Andreu², Frank Güell¹,
Joan Daniel Prades³, Sònia Estradé^{3,4}, Jose Manuel Rebled^{3,5},
Francesca Peiró³ and Joan Ramon Morante^{1,2}

¹ M2E-XaRMAE, Departamento d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, Planta 2, E-08028 Barcelona, Spain

² IREC, Catalonia Institute for Energy Research, Jardins de les Dones de negre, 1, E-08930 Sant Adrià, Spain

³ MIND-IN²UB, Departamento d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, Planta 2, E-08028 Barcelona, Spain

⁴ TEM-MAT, SCT-UB, Solé i Sabarís 1, E-08028 Barcelona, Spain

⁵ Institut de Ciència de Materials de Barcelona-CSIC, Campus UAB, E-08193 Bellaterra, Spain

E-mail: cfabrega@el.ub.es

Received 9 December 2010, in final form 4 March 2011

Published 7 April 2011

Online at stacks.iop.org/Nano/22/235403

Abstract

Highly ordered TiO_2 nanohole layers were synthesized by anodic oxidation of titanium foils using ethylene glycol and ammonium fluoride as the electrolyte. The effectiveness of different methods, namely annealing at 500°C in NH_3 and in H_2 diluted in N_2 , to incorporate nitrogen into TiO_2 and thus extend its photoelectrochemical (PEC) activity to the visible range was studied. The intra-gap levels introduced by both processes were identified by means of XPS and PL measurements. Water splitting experiments demonstrated that annealing in H_2 improved the photocatalytic activity of pure TiO_2 , while annealing in ammonia led to a decrease in the PEC performance.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

After the pioneering work of Fujishima and Honda [1], who demonstrated the possibility to electrolyze water to hydrogen fuel using a solar-driven titanium dioxide photoelectrode (PE) cell, researchers looked for other semiconductor oxides or solid solutions resistant to photocorrosion. As alternatives, conventional semiconductors like Si, GaAs, InP, CuInSe and CdTe display impressive efficiencies as PEs but their low stability in water solutions and high cost hinders their use for such applications [2].

On the other hand, TiO_2 has been extensively investigated as an environmentally harmonious and clean photocatalyst. Titania's main advantages are its reasonable optical and electronic properties, a fair photocatalytic activity, and especially its low cost, excellent chemical stability and non-toxicity [3, 4]. However, its practical application has been limited by its low efficiency and wide bandgap, which requires ultraviolet (UV) radiation as the excitation source. To overcome these limitations many authors have been exploring different approaches ranging from doping with metals [5, 6] and non-metals [7–9] to loading with noble metals [10–12]. Despite the relatively good performance of loading with noble metals, their cost and availability limit its commercial use.

⁶ Author to whom any correspondence should be addressed.

Transition metals attracted researchers from the outset as the best candidates to modify the optical properties of TiO₂ as various simulation studies had predicted [13]. However, the experimental results obtained so far have not clarified the role played by them inside the structure nor their influence on the electronic band structure. In fact, some authors showed that transition metals can be counterproductive by decreasing their catalytic activity [14, 15]. On the other hand, doping with non-metals, particularly nitrogen, has been shown to be the best option for the improvement of titanium dioxide efficiency. Notwithstanding the large efforts that have been spent in studying this topic, the origin of such enhancement is still in question. While some authors argued that this improvement lies on the bandgap narrowing caused by substitution of nitrogen on oxygen sites [7], others consider that vacancy formation inherent to nitrogen doping [16] is responsible for such activity [17].

Another factor that strongly influences the efficiency of solar light conversion is the surface area. Nanotubes and other one-dimensional materials (i.e. nanowires and nanofibers) exhibit very attractive properties and functional performance because of their large active surface area in which different reactions of interest take place, as well as providing a direct path for electronic conduction along them [18, 19].

In the present work, we fabricated highly ordered TiO₂ nanohole layers and studied the effectiveness of two different annealing processes under NH₃ and H₂ (5% in N₂), in order to extend its photoelectrochemical activity to the visible range.

2. Experimental details

2.1. Fabrication of TiO₂ nanoholes

Highly ordered TiO₂ nanoholes were prepared by electrochemical anodization of titanium foil (Sigma-Aldrich, 0.25 mm thick, 99.7%) in a two-electrode cell with a platinum mesh as the counter electrode at room temperature. The electrolyte consisted of 0.25 wt% of ammonium fluoride (NH₄F Fluka, 98%) in ethylene glycol (EG Fluka, 99.5%). The anodization process was conducted in three steps: (1) 40 V with a 5 V min⁻¹ ramp for 2 h followed by sonication in order to remove the anodized film; (2) with the same electrolyte used in the first step, 40 V for 16–20 h followed by a peeling-off of the thick anodized membrane and (3) a short anodization for 1 h at 40 V with the same electrolyte. For the second and third steps, 40 V was applied instantly at the beginning of the anodization. The anodization current was monitored continuously using a digital multimeter (Agilent, 34401A). After the anodization process, all samples were annealed at 500 °C for 5 h under O₂ atmosphere. In order to incorporate nitrogen into TiO₂, a second annealing process was carried out in two different reducing atmospheres at 500 °C for 5 h, under NH₃(TiO₂/NH₃) and 5% of H₂ in N₂ (TiO₂/H₂).

2.2. Structural and optical characterization

The morphologies of TiO₂ nanoholes arrays were observed with a Hitachi H-4100FE field emission scanning electron

microscope (FESEM). High resolution topology was performed on an XE-100 atomic force microscope (AFM) from Park Systems Co. configured with the true non-contact mode. A Siemens D500 Diffractometer, equipped with a parallel beam attachment in the diffracted beam, was used to record grazing incident x-ray diffraction (GIXRD) patterns. The Cu K α radiation (wavelength $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) was selected. TEM observation was carried out in a JEOL 2010 FEG working at 200 kV. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were done with a PHI equipment 5500 Multitechnique model with the Al K α radiation (1486.6 eV). Room-temperature photoluminescence (PL) measurements were made with a Kimmon IK Series He–Cd CW laser (325 nm and 40 mW). Fluorescence was measured through an Oriel Corner Stone 1/8 74000 monochromator, detected with a Hamamatsu R928 photomultiplier, and amplified through a Stanford Research Systems SR830 DSP lock-in amplifier.

2.3. Photoelectrochemical activity

The photocatalytic activity was evaluated by measuring the water splitting current under visible light irradiation (Solar Light Xe lamp 16S 300W with AM.0 and AM1.5 filters) at 96 mW cm⁻². All tests were carried out in a 1 M NaOH solution using a three-electrode configuration. The potentiodynamic (*I*–*V*) behavior was measured with a PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research) potentiostat using platinum wire as a counter electrode and Ag/AgCl as reference electrode. Newport bandpass filters (10 nm) were used for IPCE measurements.

3. Results and discussion

3.1. Morphological characterization

The first anodization was aimed at cleaning and polishing the titanium foil. The second step, which consists of a long-term anodization (16–20 h), results in the formation of a membrane of several microns (figure 1(a)). This membrane detached spontaneously after the sample was dried because of the surface tension between this layer and the titanium substrate. This membrane was formed by closed-end nanotubes (figures 1(b) and (c)) attached wall to wall. In figure 1(d) concave dimples can be observed on the exposed surface of the Ti substrate after the second anodization step, which match the convex shape of the closed ends of the nanotubes. In some localized areas the self-organized hexagonally packed structure can be observed, as shown in the 3D AFM image (figure 1(d) inset). The hexagonally ordered structure of dimples is then used as a template in the third short-time anodization step (1 h), which produced hexagonally packed TiO₂ nanoholes (figures 1(e) and (f)). This self-template process results in well-ordered structures at relatively large scale (several microns). The diameters of the nanoholes range between 70–80 nm with a wall thickness of about 40 nm. Although the nanohole structure is preserved even after the annealing process under oxygen atmosphere (figure 2(a)), AFM images revealed that, as a result of the crystallization process and the consequent atomic rearrangement, the surface became more rough and

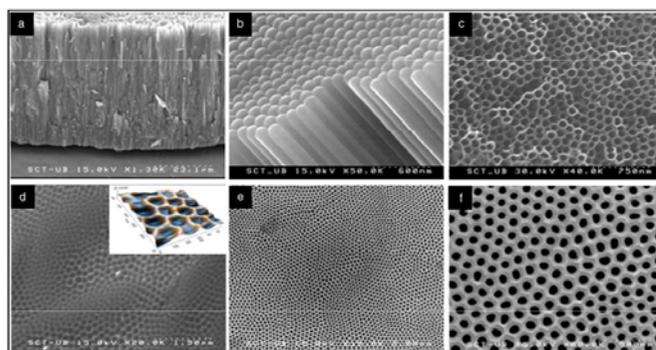


Figure 1. (a) Cross-section FESEM image of the peeled-off membrane obtained after the second anodization step for 20 h. (b), (c) Bottom and top view of the membrane. (d) FESEM and 3D AFM (inset) of the exposed surface of the titanium foil after the second anodization step. (e), (f) Top view of the nanoholes formed after the third anodization step.

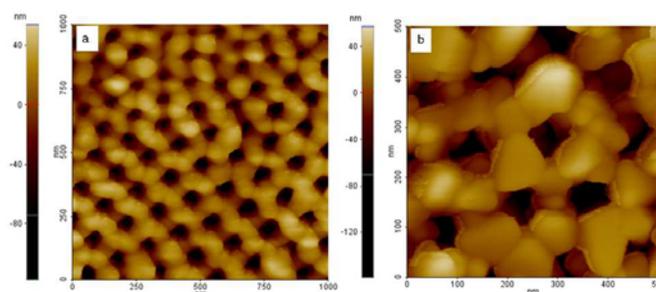


Figure 2. AFM images of the samples after the oxygen annealing process.

the walls thicker (figure 2(b)). No morphology changes were observed in the samples annealed under NH_3 and H_2 (5% in N_2).

3.2. Grazing incident x-ray diffraction

All as-grown samples were amorphous and only foil Ti peaks were observable in the XRD spectra. After the first annealing process at 500°C for 5 h under O_2 atmosphere, amorphous TiO_2 transformed into a mixture of anatase and rutile phases (figure 3(a) inset). In order to clarify the origin of this composition of phases, GIXRD measurements were performed. Figure 3 shows the intensity dependence of the anatase (101) and rutile (110) main peaks as a function of the incident angle of radiation on the sample. At very low incident angles, between 0° and 1° , the anatase peak starts to increase until it reaches a maximum value around 2° . At that very moment, the rutile phase begins to appear. This trend suggests that our samples consist of a surface layer of anatase nanoholes (anodized film) on top of a rutile layer, formed during the annealing process (figure 4(a)). To confirm this assumption we made a TEM observation (figure 3(b)).

The sample was prepared using a Focused Ion Beam Strata DB235 (FEI Company) equipped with a micromechanical arm (Omniprobe Inc.) which allows us to extract the TEM lamellae exactly where the interface is (figures 3(b)-1). The diffraction images on the selected regions (figures 3(b)-3 and -4) support our assigning of the anatase and rutile phase to nanotubes and substrate, respectively, confirming our assumption of a layered structure. The poor crystallinity of the nanotube region is due to the TEM sample preparation process in which the sample is diminished by bombarding with gallium ions. This layered structure has to be seen as an improvement. It is well known that an appropriate phase mixing/multi-heterostructure enhances the photocatalytic activity of TiO_2 [20]. As shown in figure 4(b), the TiO_2 rutile bands are located between the ones of anatase. This specific arrangement facilitates the smooth transfer of photo-excited electrons from anatase TiO_2 to rutile TiO_2 , and blocks their back-diffusion and recombination.

3.3. X-ray photoelectron spectroscopy

The XPS spectra of the annealed samples were recorded to examine three main spectral regions: the Ti 2p region near

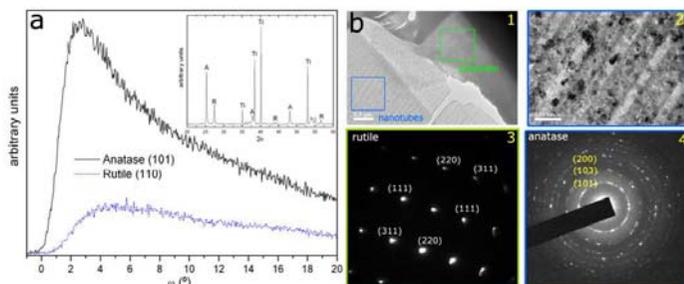


Figure 3. (a) Intensity dependence of the anatase (black solid line) and rutile (blue dotted line) main peaks as a function of the incident angle of radiation on the sample. XRD spectra of the samples after the oxygen annealing process (inset). (b) TEM image of the anodized layer and the titanium substrate and the corresponding diffraction images.

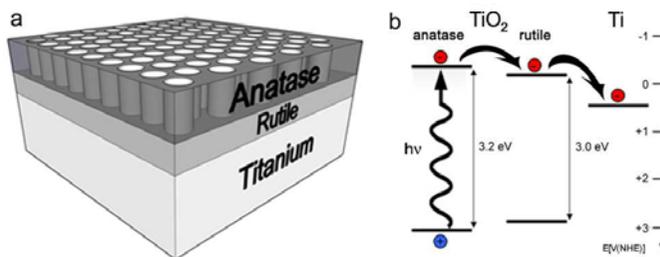


Figure 4. (a) Sketch of the different layers coexisting in the samples after the annealing process and (b) intended scheme of the bandgap alignment.

460 eV, the O 1s region near 530 eV and the N 1s region near 400 eV. All samples exhibited a main peak centered at 529.5 eV, which is characteristic of the O 1s orbital in TiO₂ (not shown). An additional oxygen peak, with lower intensity, was observed at higher binding energies (~531 eV), suggesting the presence of surface hydroxyl groups [21]. Figure 5 represents the N 1s spectra acquired for (a) TiO₂, (b) TiO₂/H₂ and (c) TiO₂/NH₃. Among them we can distinguish three different contributions at ~400, ~397 and ~396 eV. The first, which appears in all samples, are ascribable to the γ-N state of chemisorbed molecular N₂ [21, 22]. Despite the great controversy in the assignment of the various states in which nitrogen can be found in the structure of titanium oxide, the aforementioned peak is the one that possess greater consensus among authors. The second and third peaks have been assigned, by different authors, either to substitutional nitrogen [7, 23] or TiN [24, 25]. We attributed the 397 and 396 eV peaks to substitutional nitrogen in TiO₂ and TiN, respectively. This assignment can be argued as follows: to introduce nitrogen in our samples, we used two very different ambient conditions. The first atmosphere contained hydrogen diluted in N₂. Taking into account the low reactivity of N₂ and the low concentration of reducing agent the reduction of Ti⁴⁺ to Ti⁺² and the subsequent reaction with nitrogen to form TiN

seems infeasible. The second one was a highly reductive and reactive atmosphere of ammonia (which decomposes, at high temperatures, into nitrogen and hydrogen). These conditions appear to be most likely for the formation of TiN on the surface as a result of the following reactions:



In fact, reaction (1) is not a direct process and may occur through several successive steps that overlap at high temperature:



Effectively, as shown in figure 5(d), the binding energy of the Ti 2p_{3/2} peak shifts to lower energies when the valence state of Ti⁴⁺ is reduced to Ti⁺³ and Ti⁺². In addition, a larger shift to lower energies can be appreciated in the case of the sample annealed under NH₃ atmosphere, supporting our assumption about the higher reducing power of this environment.

3.4. Photoluminescence

PL emission spectra have been widely used to investigate the efficiency of charge trapping, migration and transfer

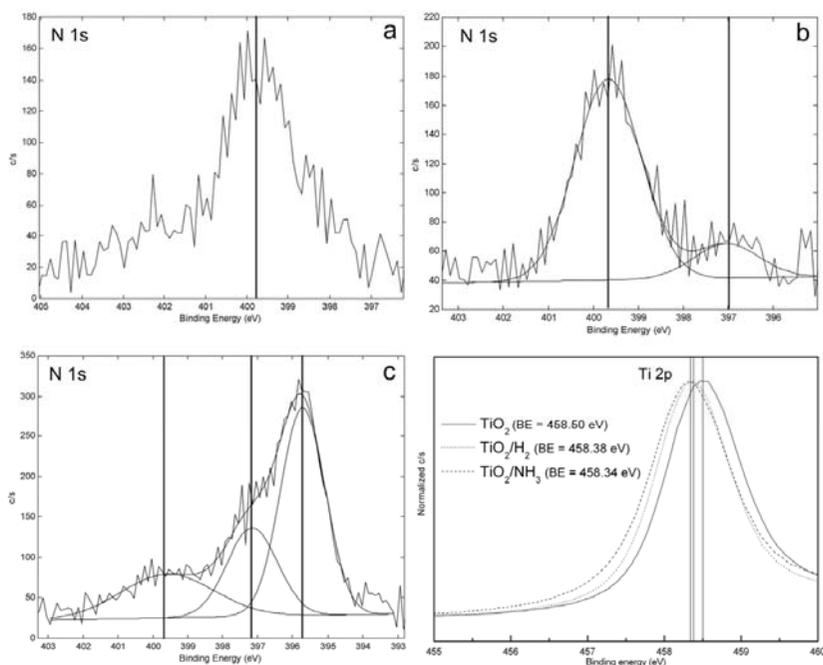


Figure 5. High resolution x-ray photoelectron spectroscopy of the (a) TiO_2 , (b) TiO_2/H_2 , (c) TiO_2/NH_3 samples in the N 1s and (d) Ti 2p core levels.

in order to understand the fate of electron-hole pairs in semiconductors [26, 27]. In general, it is difficult to observe the PL phenomenon at room temperature for bulk TiO_2 due to its indirect bandgap. In contrast, some nanometer-sized TiO_2 particles and mesoporous structured TiO_2 powders have been reported to exhibit room-temperature photoluminescence [26, 27].

Figure 6 shows the room-temperature PL spectra of the TiO_2 , TiO_2/H_2 and TiO_2/NH_3 samples excited at 325 nm. The direct transmissions from the conduction band to the valence band of anatase and rutile phases are present in all the spectra (figure 6 inset) as expected, assuming the configuration proposed in figure 4. A broad band in the visible region is also observed in all samples. The PL spectrum, for both TiO_2 and TiO_2/H_2 samples, consisted of a broad emission band ranging from 480 to 700 nm with two well-differentiated peaks sited at 550 and 610 nm. The origin of these emission bands have been usually attributed to surface defects, oxygen vacancies and/or self-trapped electrons (STE) [28–33]. PL spectra of TiO_2 and TiO_2/H_2 samples are almost identical and only differ in the intensity of their emissions. The emission band of TiO_2 and TiO_2/H_2 samples is shown to be a superposition of transitions involving spatially separated trapped electrons and trapped holes, which are, respectively, about 0.7–0.6 eV and 1.8–

2.5 eV below the conduction band edge [34]. According to these results a schematic model of the bandgap structure was proposed (see figure 7).

However, the TiO_2/NH_3 sample shows a more intense emission in the area of 520 nm. It was proved by DFT calculations that N-doping favored the formation of O vacancies, which were experimentally found to be about 0.8 eV below the conduction band [16] and can efficiently act as light absorption and emission centers [31]. This result is in accordance with our XPS measurements that show the TiO_2/NH_3 sample has a higher content of reduced titanium due to the greater reducing power of the NH_3 atmosphere and the greater concentration of N impurities introduced.

3.5. Photoelectrochemical properties

Figure 8(a) shows current versus voltage characteristics and the corresponding maximum light energy to chemical energy conversion efficiency under simulated sunlight in 1.0 M NaOH. The photoconversion efficiency, η , was calculated as [35]

$$\eta(\%) = j_p[(E_{\text{rev}}^0 - |E_{\text{app}}|)/I_0] \times 100,$$

where j_p is the photocurrent density (mA cm^{-2}). E_{rev}^0 is the standard reversible potential, which is 1.23 V/NHE and

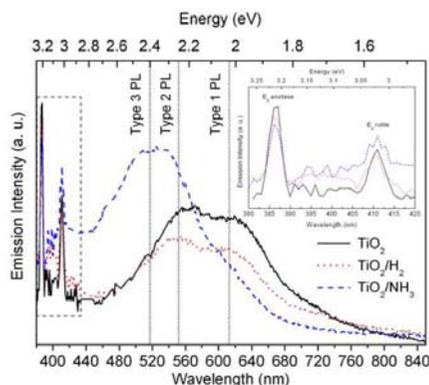


Figure 6. Photoluminescence spectra of TiO_2 , TiO_2/H_2 and TiO_2/NH_3 samples excited at 325 nm. Magnification of the band-to-band PL emission (inset).

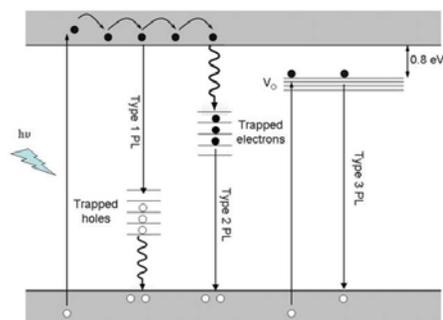


Figure 7. Suggested scheme of the band levels for the PL emissions obtained from the TiO_2 , TiO_2/H_2 and TiO_2/NH_3 samples.

$E_{app} = E_{meas} - E_{aoc}$ is the applied potential, where E_{meas} is the electrode potential (versus Ag/AgCl) of the working electrode at which photocurrent was measured under illumination (I_0 in mW cm^{-2}) and E_{aoc} is the electrode potential (versus Ag/AgCl) of the same working electrode under open circuit conditions, under the same illumination and in the same electrolyte. The electrodes showed n-type behavior, i.e. positive photocurrents at anodic potentials. The dark current in each case was negligible and no photocurrent saturation is observed.

As we can see, the ammonia-treated sample, besides showing a lower open circuit potential (OCP), has a photocurrent even lower than that corresponding to the reference sample. This degradation in the ammonia-treated sample can be explained on the grounds of the results obtained in XPS measurements. As we mentioned above, we assigned one of the contributions of the N 1s to the presence of titanium nitride on the surface. It is known that the excess of nitridation

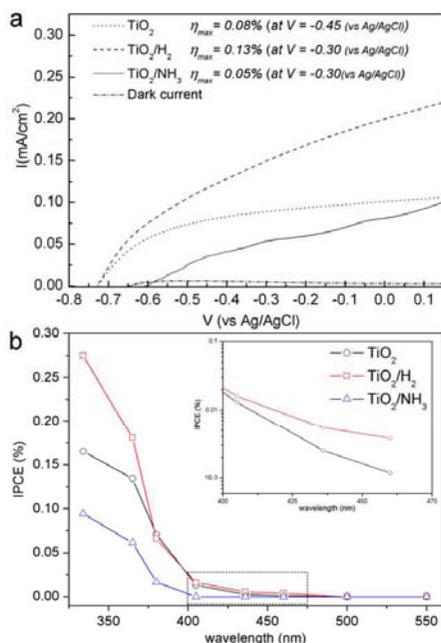


Figure 8. (a) Current versus voltage characteristics and the corresponding maximum light energy to chemical energy conversion efficiency under simulated sunlight. (b) Measured IPCE spectra of TiO_2 (circles—black line), TiO_2/H_2 (squares—red line) and TiO_2/NH_3 (triangles—blue line) samples collected at incident wavelengths ranging from 334 to 550 nm at a potential of 0 V versus Ag/AgCl.

leads to the formation of TiN and thus a worsening of the photocatalytic activity [36, 21]. In contrast, the hydrogen-treated sample displayed a significant enhancement of the photocurrent and conversion efficiency compared with the reference one. This improvement can be argued on the fact that the reduction under hydrogen atmosphere and the consequent formation of oxygen vacancies generate n-type conductivity [18], which results in a better charge collection through the contact. This can be correlated with the PL results shown above. Because the PL emission is the result of radiative recombination of excited electrons and holes, the lower PL intensity of the hydrogen-treated sample clearly implies enhanced contribution of non-radiative processes, such as electron and hole traps, surface defects, etc.

IPCE measurements were carried out in order to clarify the impact on the photoelectrochemical response of the different wavelengths (figure 8(b)). These results clearly show that the TiO_2/H_2 sample is not only more responsive to UV than the other samples but also display significant activity upon exposure to the visible part of the spectra. According to the literature, this ability to collect visible light could be

attributed to both oxygen vacancies levels introduced below the conduction band and/or substitutional nitrogen doping sited above the valence band [7, 16].

4. Conclusion

In summary, highly ordered nanoholes were synthesized by anodic oxidation of titanium foils with a three-step process followed by a heating treatment under different reduction atmospheres, O₂, H₂ (5% in N₂) and NH₃. The GIXRD measurements showed that samples were formed by a layer of nanoholes with an anatase structure on the top of a thin layer of rutile, which was confirmed by TEM observations. This intermediate layer improved the electron-hole separation and diminished the recombination losses by facilitating the forward transfer of electrons and blocking the reverse process. The states introduced in the bandgap by the annealing processes were determined and correlated with the photocatalytic activity of the samples with the help of XPS and PL measurements. Highly reducing ambient, such as NH₃, led to the formation of undesirable phases, such as TiN, which resulted in a lower photocatalytic activity. On the other hand, a hydrogen atmosphere promoted the creation of surface defects, oxygen vacancies and low doping levels of nitrogen, avoiding the formation of TiN. For this reason, annealing with hydrogen seems to be the best choice to enhance the photocurrent and conversion efficiency of TiO₂ produced by anodization. It has been demonstrated that this enhancement is related (1) to the formation of oxygen vacancies, which favors the n-type conductivity that results in a better charge collection at the metal contacts and (2) to the introduction of additional intra-gap states that extends the TiO₂ spectral sensitivity to the visible region.

Acknowledgments

The research leading to these results has received funding from the Spanish project CONSOLIDER INGENIO 2009 CDS 00050 MULTICAT of the MICINN. The authors appreciate the access to the Scientific and Technical Services (SCT-UB) where most of the characterizations were done. T Andreu also thanks the DIUE of the Generalitat de Catalunya for the Beatriz de Pinós grant.

References

- [1] Fujishima A and Honda K 1972 *Nature* **238** 37–8
- [2] Khaselev O and Turner J A 1998 *Science* **280** 425–7
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W and Bahnemann D W 1995 *Chem. Rev.* **95** 69–96
- [4] Fujishima A, Rao T N and Truk D A 2000 *J. Photochem. Photobiol. C* **1**–21
- [5] Zhu J F, Chen F, Zhang J L, Chen H J and Anpo M 2006 *J. Photochem. Photobiol. A* **180** 196–204
- [6] Dvoranová D, Brezová V, Mazúr M and Malatí M A 2002 *Appl. Catal. B* **37** 91–105
- [7] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K and Taga Y 2001 *Science* **293** 269–71
- [8] Burda C, Lou Y, Chen X, Samia A C S, Stout J and Gole J L 2003 *Nano Lett.* **3** 1049–51
- [9] Park J H, Kim S and Bard A J 2006 *Nano Lett.* **6** 24–8
- [10] Sato S and White J M 1980 *Chem. Phys. Lett.* **72** 83–6
- [11] Diebold U 2003 *Surf. Sci. Rep.* **48** 53–229
- [12] Sakthivel S, Shankar M V, Palaniichamy M, Arabindoo B, Bahnemann D W and Murugesan V 2004 *Water Res.* **38** 3001–8
- [13] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H and Asai K 2002 *J. Phys. Chem. Solids* **63** 1909–20
- [14] Fàbrega C, Andreu T, Cabot A and Morante J R 2010 *J. Photochem. Photobiol. A* **211** 170–5
- [15] Litter M I and Navio J A 1996 *J. Photochem. Photobiol. A* **98** 171–81
- [16] Livraghi S, Paganini M C, Giamello E, Selloni A, Di Valentín C and Pacchioni G 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 15666–71
- [17] Finazzi E, Di Valentín C, Selloni A and Pacchioni G 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 9275–82
- [18] Fàbrega C, Hernandez-Ramirez F, Prades J D, Jimenez-Diaz R, Andreu T and Morante J R 2010 *Nanotechnology* **21** 445703
- [19] Mor G K, Shankar K, Paulose M, Varghese O K and Grimes C A 2005 *Nano Lett.* **5** 191–5
- [20] Hurum D C, Agrios A G, Gray K A, Rajh T and Thurmayer M C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 4545–9
- [21] Zhang Z et al 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 2343–53
- [22] Vitiello R P, Macak J M, Ghicov A, Tsuchiya H, Dick L F P and Schmuki P 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 544–8
- [23] Chen X and Burda C 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 15446–9
- [24] Naresh C S and Harland G T 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 3072–9
- [25] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P and Gopinath C S 2005 *Chem. Mater.* **17** 6349–53
- [26] Yamashita H, Ichihashi Y, Zhang S G, Matsumura Y, Souma Y, Tatsumi T and Anpo M 1997 *Appl. Surf. Sci.* **121/122** 305–9
- [27] Yoon M, Seo M, Jeong C, Jang J H and Jeon K S 2005 *Chem. Mater.* **17** 6069–79
- [28] Iijima K, Goto M, Enomoto S, Kunugita H, Erna K, Tsukamoto M, Ichikawa N and Sakama H *J. Lumin.* **128** 911–3
- [29] Tang H, Berger H, Schmid P E, Lévy F and Burri G 1993 *Solid State Commun.* **87** 847–50
- [30] Sildos I, Suisalu A, Aarik J, Sekiya T and Kurita S 2000 *J. Lumin.* **87–89** 290–2
- [31] Zhang W F, Zhang M S, Yin Z and Chen Q 2000 *Appl. Phys. B* **70** 261–5
- [32] Prades J D, Cirera A, Morante J R and Comet A 2007 *Thin Solid Films* **515** 8670–3
- [33] Prades J D, Arbiol J, Cirera A, Morante J R, Avella M, Zanotti L, Cornini E, Faglia G and Sberveglieri G 2007 *Sensors Actuators B* **126** 6–12
- [34] Knorr F J, Mercado C C and McHale J L 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 12786–94
- [35] Khan S U M, Al-Shahry M and Ingler W B Jr 2002 *Science* **297** 2243–5
- [36] Wong M-S, Pang Chou H and Yang T-S 2006 *Thin Solid Films* **494** 244–9

Apèndix D

Currículum científic

CRISTIAN FÀBREGA GALLEGO

Nascut el 24 de febrer de 1980 a Barcelona.

Publicacions

1. C. Fàbrega, T. Andreu, J.R. Morante, "Acidic and basic sites in iron modified nano-TiO₂ for gas sensors" *Sensor Letters* 6 (2008) 1041-1044.
2. C. Fàbrega, T. Andreu, A. Cabot, J.R. Morante, "Location and catalytic role of iron species in TiO₂:Fe photocatalysts: An EPR study" *Journal of Photochemistry and photobiology A-Chemistry* 211 (2010) 170-5.
3. C. Fàbrega, F. Hernández-Ramírez, J.D. Prades, R. Jiménez-Díaz, T. Andreu, J.R. Morante, "On the photoconduction properties of low resistivity TiO₂ nanotubes" *Nanotechnology* 21 (2010) 445703.
4. C. Fàbrega, T. Andreu, F. Güell, J.D. Prades, S. Estradé, J.M. Rebled, F. Peiró, J.R. Morante, "Effectiveness of nitrogen incorporation to enhance the photoelectrochemical activity of nanostructured TiO₂: NH₃ versus H₂-N₂ annealing" *Nanotechnology* 22 (2011) 235403.
5. J. Li, M. Hoffmann, H. Shen, C. Fabrega, J. D. Prades, T. Andreu, F. Hernandez-Ramirez, and S. Mathur. "Excitonic Staircase in One-Dimensional CdS@TiO₂ and CdS@Anatase@Rutile TiO₂ Heterostructures: Band-Gap Alignment for Enhanced Photoelectrochemical Activity" En procés de revisió.
6. J. Fan, A. Shavel, R. Zamani, C. Fàbrega, J. Rousset, S. Haller, F. Güell, A. Carreté, T. Andreu, J. Arbiol, J.R. Morante, A. Cabot. "Control of the doping concentration, morphology and optoelectronic properties of vertically aligned chlorine-doped ZnO nanowires" *Acta Materialia*, acceptat.

Contribucions a Congressos.

1. Conferència: *7th East Asian Conference On Chemical Sensors Singapore (EACCS)*.
Lloc de celebració: Singapur.
Any: 2007
Tipus de contribució: Oral
Autors: C. Fàbrega, T. Andreu, J.R. Morante
Títol: "Acid and Basic sites in Modified Nano-TiO₂ for gas sensors"
2. Conferència: *Nanotech Insight*
Lloc de celebració: Barcelona, Universitat Autònoma.
Any: 2009
Tipus de contribució: Pòster
Autors: C. Fàbrega, T. Andreu, J.R. Morante
Títol: "Highly ordered anodic growth of titanate nanotubes in a three step process"
3. Conferència: *Materials Research Society-2010 Fall Meeting*.
Lloc de celebració: Boston (USA)
Any: 2010
Tipus de contribució: Pòster
Autors: C. Fàbrega, Hernández-Ramírez, F, J.D. Prades, R. Jiménez-Díaz, T. Andreu, J.R. Morante
Títol: "On the photoconduction properties of low resistivity TiO₂ nanotubes"
4. Conferència: *European Materials Research Society-2011 Spring Meeting*.
Lloc de celebració: Nize (França)
Any: 2011
Tipus de contribució: Oral
Autors: J. Fan, W. Li, A. Shavel, C. Fàbrega, T. Andreu, F. Güell, J. R. Morante, A. Cabot
Títol: "Controlled synthesis and tunable optical and photoelectrochemical properties: from ZnO nanorods to ZnO/ZnS heterostructure nanotubes"
5. Conferència: *European Materials Research Society-2011 Spring Meeting*.
Lloc de celebració: Nize (França)
Any: 2011
Tipus de contribució: Pòster
Autors: C. Fàbrega, T. Andreu, F. Güell, J.D. Prades, J.R. Morante
Títol: "Control of nitrogen incorporation to enhance the solar photoelectrochemical activity of nanostructured TiO₂"

6. Conferència: *The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies.*

Lloc de celebració: Cairns (Australia)

Any: 2011

Tipus de contribució: Invited

Autors: C. Fàbrega, T. Andreu, F. Güell, J.D. Prades, J.R. Morante

Títol: *"Effectiveness of nitrogen incorporation to enhance the photoelectrochemical activity of nanostructured TiO₂: NH₃ vs. H₂-N₂ annealing"*

