

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química
(UPV-CSIC)



**ESTUDIO DE LA FOTORRESPUESTA A LA
LUZ VISIBLE DE NANOPARTÍCULAS DE ORO
DEPOSITADAS SOBRE ÓXIDO DE TITANIO**

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Presentado por:

Ferran Albarracín Sánchez

Dirigido por:

Prof. Hermenegildo García Gómez

Dr. Pedro Enrique Atienzar Corvillo

València. 2014

ÍNDICE

1. Introducción	3
1.1. Semiconductores y fotocatalisis	3
1.2. Óxido de titanio	5
1.3. Modificaciones del TiO ₂	7
1.4. Oro como dopante.....	9
2. Objetivos.....	11
3. Resultados y discusión	13
3.1. Preparación y caracterización de los materiales	13
3.2. Medidas de fotocorriente.....	17
3.3. Generación fotocatalítica de hidrógeno.....	18
3.4. Espectroscopia de absorción transitoria.....	19
4. Procedimientos experimentales	29
4.1. Preparación de las muestras.....	29
4.2. Técnicas de caracterización de los materiales.....	30
4.3. Técnicas de preparación y caracterización los films	31
5. Conclusiones	35
6. Resúmenes.....	37
7. Referencias bibliográficas.....	39

1. Introducción

1.1. Semiconductores y fotocatalisis

El término fotocatalisis es definido por la IUPAC como “la aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético”. La radiación incidente pertenece a la región visible o ultravioleta, y actúa solamente como activador de la reacción y no como catalizador, pues se consume en el proceso. El material que se utiliza como fotocatalizador heterogéneo es un semiconductor, el cual tiene una estructura de bandas que permite generar estados excitados al promover electrones a capas desocupadas. Estos estados, a su vez, favorecen la formación de otras especies altamente reactivas, las cuales, pueden desencadenar reacciones químicas, tales como la degradación de contaminantes, formación de productos de interés, generación de hidrógeno, etc.

Desde un punto de vista cuántico, los sólidos poseen diferentes niveles energéticos u orbitales deslocalizados que se extienden por toda la red tridimensional del material y que proceden de la combinación de los orbitales atómicos discretos de energía similar de los distintos átomos del sólido. Estos niveles electrónicos se agrupan en dos bandas energéticas, existiendo además entre ellas estados electrónicos no permitidos. La banda de mayor energía ocupada por electrones se denomina banda de valencia (BV) y la de menor energía la cual está de desocupada se conoce como banda de conducción (CB). El salto de energía entre ambas se conoce como *band gap* (BG) y su magnitud va a definir el comportamiento del sólido como conductor, aislante o semiconductor.

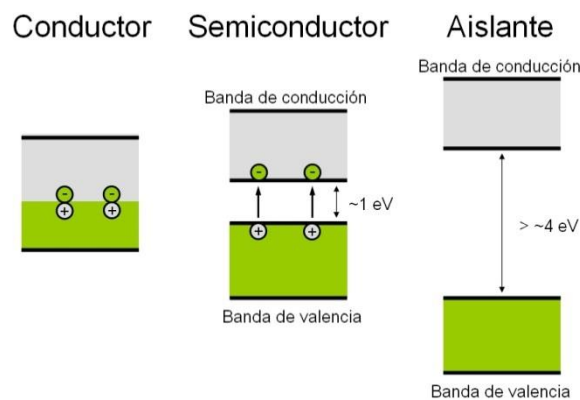


Figura 1.1. Diagrama de bandas para materiales conductores, semiconductores y aislantes

En la Figura 1.1 se muestra la distancia entre bandas de los diferentes tipos de materiales, y como esta distancia marca su comportamiento.

Cuando sobre un semiconductor incide un fotón con energía igual o superior al *BG*, se produce la promoción de uno de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, generando una carga formal positiva en la banda de valencia que recibe el nombre de hueco. Ambos portadores de carga pueden moverse libremente en sus respectivas bandas y migrar rápidamente hacia la superficie de la partícula, donde se pueden llegar a dar reacciones químicas. Esta separación de cargas induce un potencial redox en el material, ya que los huecos tienen capacidad oxidante, mientras que los electrones son capaces de reducir.

En los materiales conductores, los pares e^-/h^+ se recombinan inmediatamente. Sin embargo, en los semiconductores el tiempo de vida medio es del orden de nanosegundos, de manera que una fracción de los mismos puede difundir hasta la superficie de la partícula del fotocatalizador.

La capacidad de un semiconductor para llevar a cabo la transferencia de un electrón o un hueco fotogenerado a una molécula adsorbida está controlada por la posición de la banda de energía del semiconductor y el potencial redox del adsorbato. El nivel de energía inferior de la banda de conducción se corresponde con el potencial de reducción de los electrones fotogenerados, mientras que el nivel de energía superior de la banda de valencia determina la capacidad de oxidación de los huecos. Por tanto, desde un punto de vista termodinámico, una especie puede ser fotocatalíticamente reducida si su potencia redox está por debajo del potencial de los electrones fotogenerados en la banda de conducción, u oxidada si tiene un potencia redox por encima del que presenta el hueco generado.

En la siguiente figura se muestra la posición de la banda de valencia y de la banda de conducción, y por consiguiente el *band gap*, de algunos semiconductores. La posición energética de cada banda está medida respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). En oscuro se presenta la zona donde no es capaz el semiconductor de activar el agua ya que para permitir la evolución del hidrógeno la banda de conducción debe ser más negativa que 0 V (NHE) y para la evolución del oxígeno, la banda de valencia debe estar posicionada por encima de 1,23 V (NHE).

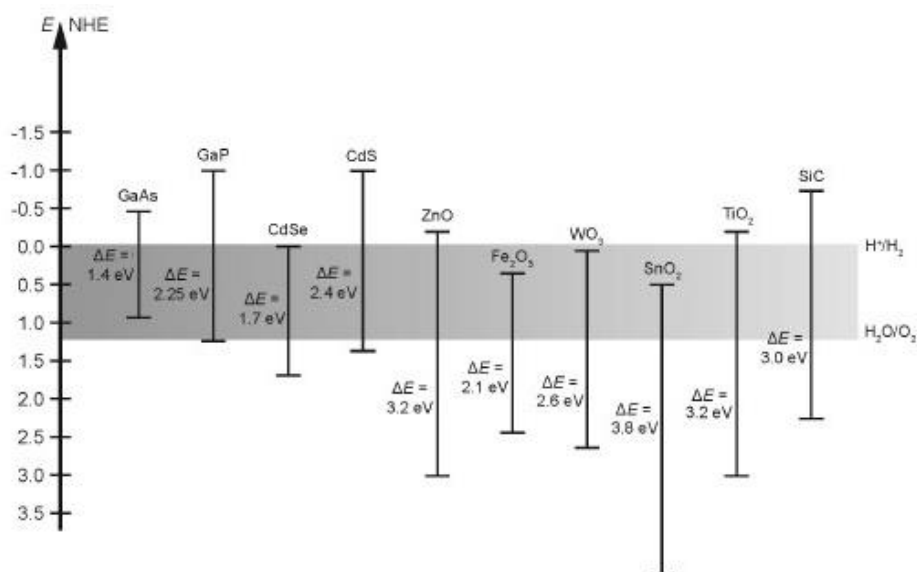


Figura 1.2. Posición de las bandas de valencia y conducción para algunos semiconductores

Fijándose en los mecanismos de reacción, estos suelen implicar la intervención de especies intermedias procedentes de la transformación parcial de los reactivos. Puesto que se trata de reacciones que ocurren en la interfase sólido-líquido, en la cinética global del proceso participarán las etapas típicas involucradas en un sistema heterogéneo: transporte de reactivos desde el seno del fluido a la superficie de la nanopartícula y adsorción en el catalizador, reacción en la fase adsorbida y, por último, desorción de los productos. El principio que gobierna la eficiencia de la reacción es la minimización de la recombinación de los pares e^-/h^+ y la potenciación de la separación de los mismos a través de la interfase sólido-líquido, siendo su fuerza impulsora la diferencia entre el potencial redox de las especies adsorbidas y el correspondiente a los niveles energéticos en los que se sitúen los pares e^-/h^+ generados en el semiconductor.

1.2. Óxido de titanio

El efecto fotocatalítico del dióxido de titanio se conoce desde 1972 cuando Honda y Fujishima descubrieron que, expuesto al sol, el TiO_2 podría producir la disociación fotocatalítica del agua.[1]

El TiO_2 es un semiconductor tipo n , debido a esto, su estequiometría real es TiO_{2-x} , y esto implica que existen cationes Ti^{3+} que actúan como agentes reductores cediendo electrones a la banda de conducción. Existen tres fases cristalinas de este material: anatasa, rutilo y brookita. Solo la anatasa y el rutilo presentan actividad

fotocatalítica ya que son las diferencias en su red cristalina las que dan lugar a distintas densidades y estructuras electrónicas. El origen de la mayor eficiencia de la fase anatasa es atribuido a que la fase anatasa presenta un nivel de Fermi ligeramente más alto que el rutilo. Sin embargo existen estudios que indican que una mezcla de ambas fases (75/25%) anatasa/rutilo es más activa aún.

La fotocatalisis puede ser una ruta de producción de combustibles solares y concretamente una ruta para la producción de hidrógeno a partir del agua y la de generación de combustibles mediante la reducción del CO₂.**[2-6]** El semiconductor más utilizado tanto en fotocatalisis como en producción de combustibles solares es el TiO₂ en forma anatasa.**[7-9]** Mientras que este semiconductor presenta alta eficiencia bajo irradiación ultravioleta ($h\nu < 380 \text{ nm}$), su principal inconveniente es la falta de fotorrespuesta bajo radiación visible.**[10-14]** De esta manera, el TiO₂, tiene potentes ventajas como fotocatalizador ya que tiene alta eficiencia intrínseca bajo irradiación a la longitud de onda adecuada, apoyado todo esto por la gran abundancia de este material, su robustez, su alta estabilidad y la baja toxicidad que presenta. Por todo ello se hace un gran esfuerzo para expandir las propiedades del TiO₂ a la región del visible.

El dióxido de titanio, además, es comúnmente usado en la fotocatalisis ambiental para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles en corrientes de aire **[15,16]** o compuestos orgánicos en sistemas acuosos debido a su alta estabilidad, actividad fotocatalítica, capacidad para la oxidación avanzada y bajo costo.

Otra cosa importante para un fotocatalizador es que la actividad de un fotocatalizador está influenciada por el área superficial disponible, la cual posibilita y potencia fenómenos como la adsorción y las reacciones catalíticas, y además, la eficiencia en la absorción de fotones está marcada por el tamaño de sus partículas primarias. Cuando el tamaño de la partícula semiconductor decrece a magnitudes nanométricas (<20nm), las proporciones relativas entre la superficie y el seno del material son comparables, el área superficial del material es incrementada y su estructura de bandas de energía se vuelve discreta exhibiendo propiedades ópticas y químicas diferentes a las generales del material.**[17]** La morfología y el tamaño de las partículas y de los agregados pueden afectar las propiedades de la dispersión de la luz,**[18]** así como también el grado de penetración del fotón, las propiedades de transporte de los reactivos y productos, y de la actividad fotocatalítica.

No obstante lo anterior, los beneficios de un tamaño de partícula pequeño pueden ser contrarrestados por el incremento de la velocidad de recombinación de los

e^-/h^+ superficiales.[19] Todos estos fenómenos son atribuidos a las propiedades estructurales, electrónicas y superficiales del TiO_2 , las cuales están directamente afectadas por el método de síntesis, las condiciones de cristalización del fotocatalizador y las interacciones superficiales en el medio de anclaje o dispersión.

1.3. Modificaciones del TiO_2

Para el dióxido de titanio, la longitud de onda necesaria para la excitación de los electrones se encuentra en el campo UV. Esta es de 390 nm para la fase anatasa y 415 nm para el rutilo, por lo tanto, la fotocatalisis mediante dióxido de titanio se desarrolla de manera especialmente efectiva, cuando la radiación se encuentra disponible exactamente en esa longitud de onda. Dado que el campo UV constituye sólo una mínima parte de la luz solar y, en la luz artificial no está disponible, la utilización del dióxido de titanio como fotocatalizador estuvo limitada hasta ahora. Con la incorporación de un átomo externo (dopaje), el número de pares electrón-hueco puede aumentar significativamente con lo cual el efecto catalítico puede ser aprovechado sobre un espectro de ondas considerablemente mayor. En la Figura 1.3 se puede observar el funcionamiento de una nanopartícula de TiO_2 al ser irradiada con luz UV.

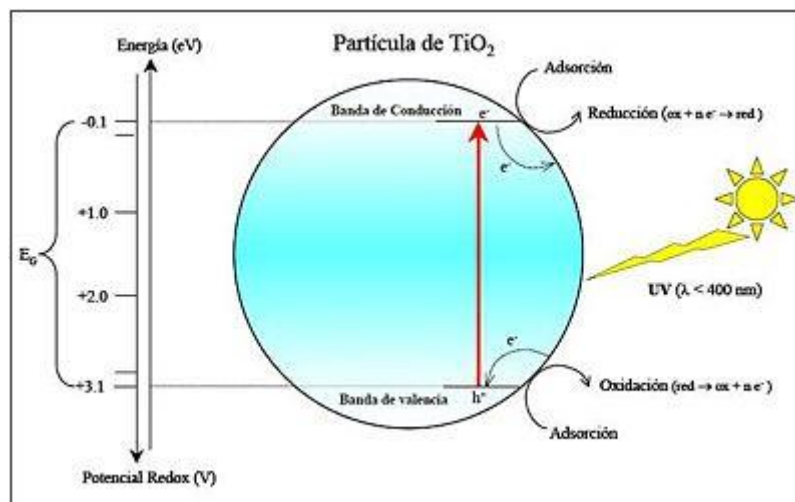


Figura 1.3. Mecanismo indirecto de la fotocatalisis heterogénea

La luz que proviene del Sol contiene aproximadamente un 45% de su energía dentro del rango visible y solo un 4% en el rango del UV, de esta manera la mejora en la fotorrespuesta del TiO_2 en la zona del visible provocaría un gran incremento en la eficiencia bajo luz solar. En la Figura 1.4 se presenta el espectro electromagnético del Sol.

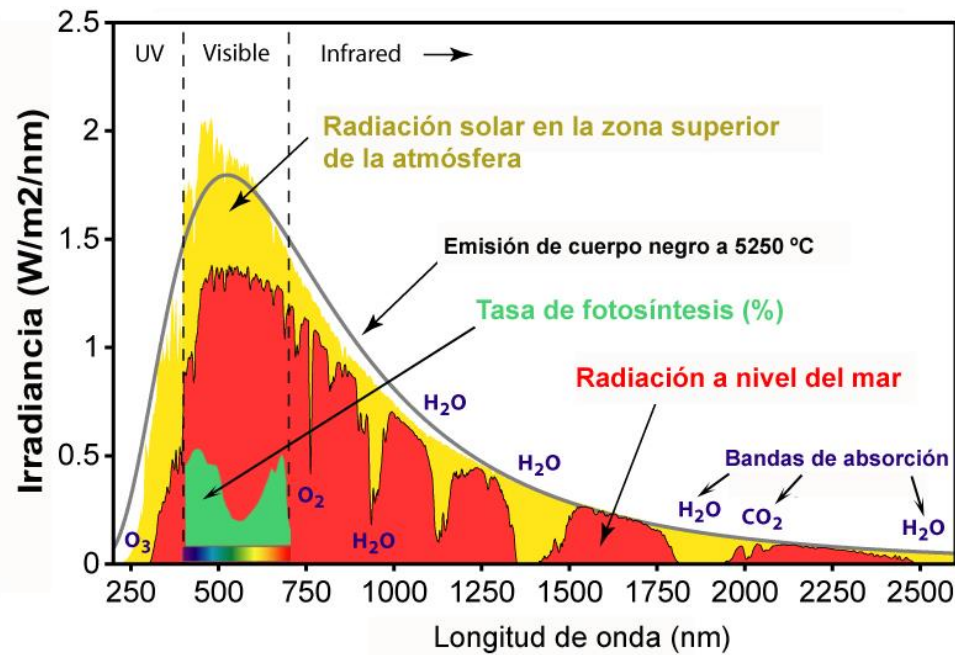


Figura 1.4. Espectro electromagnético de la radiación solar

El principal problema del TiO_2 es el valor de su BG ya que este es muy ancho (3.2eV), lo que significa que solamente los fotones que tienen una energía superior pueden activarlo, y estos fotones corresponden a la región del UV. Una manera de aumentar la eficiencia del semiconductor pasa por la disminución del su BG . Hay distintas maneras de dopar el óxido de titanio:

- **Dopaje catiónico:** Cuando un metal entra en la red en sustitución de un Ti para formar $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. La presencia del metal permite la creación de bandas intermedias dentro del BG del semiconductor, pero estas bandas pueden actuar también como centros de recombinación. Entre estos metales están el Fe, Mo, Ru, Os, Re, V y Rh.[20,21]
- **Dopaje aniónico:** Un anión entra en la red sustituyendo al oxígeno, de manera que se forma $\text{TiO}_{2-x}\text{A}_x$. Los elementos más estudiados son el nitrógeno, el carbono y el flúor.[22,23]
- **Recubrimiento con nanopartículas metálica:** Metales como Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru o Cu. Permiten que los fotoelectrones pueden pasar de la banda de conducción del TiO_2 al metal mientras que los huecos se quedan en el semiconductor permitiendo una mejor separación de cargas, inhibiendo así una mayor recombinación de pares e^-/h^+ .

1.4. Oro como dopante

Entre las diferentes estrategias para extender la fotorrespuesta del titanio al visible, una de las más interesantes es la deposición de nanopartículas de oro sobre su superficie.[24-34] Se ha propuesto que las NPs de Au soportadas sobre TiO_2 juegan un rol de co-catalizador en la obtención de hidrógeno a partir del agua aumentando la producción, pero además del rol de co-catalizador juega un papel importante introduciendo los efectos derivados del tener una banda de resonancia de plasmón en la región del visible (560nm), ya que hacen al material ser activo en el visible.[26,35] Esta absorción en el visible se debe a que a unos 560nm aparecen movimientos oscilatorios en los electrones de valencia que están confinados en una “caja” de tamaño nanométrico, no exhibiéndose este comportamiento para el material tipo *bulk*. La posición exacta y la forma de la banda de plasmón depende de muchos factores, incluyendo la constante dieléctrica del medio, el tamaño de partícula, la forma de las partículas y la carga coulombica de la nanopartícula entre otros. En la Figura 1.5 se observa la absorbancia debida al efecto plasmón.

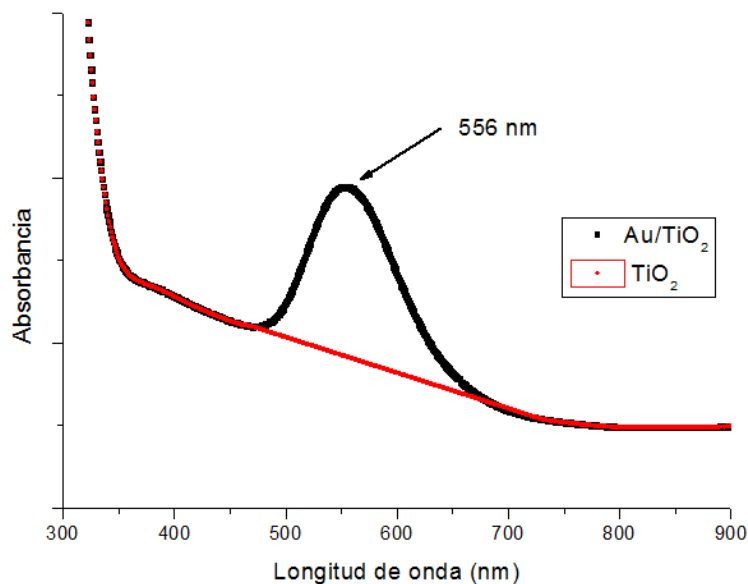


Figura 1.5. Absorbancia del Au/P25

A este efecto, está documentado que la presencia de nanopartículas de oro introduce fotorrespuesta en el visible al TiO_2 . [36,37] Mientras que el dióxido de titanio no absorbe luz visible, se ha propuesto que la fotoactividad en la región del visible del Au/TiO_2 debe venir por el hecho de la absorción de luz de las Au NPs y sus propiedades fotofísicas.[24]

Se ha estudiado el mecanismo de absorción de luz en AuNPs/TiO₂ en función de la longitud de onda incidente,[36] observándose dos fenómenos diferentes según se irradie con UV o con radiación visible. En las Figuras 1.6 y 1.7 se esquematiza dicho comportamiento.

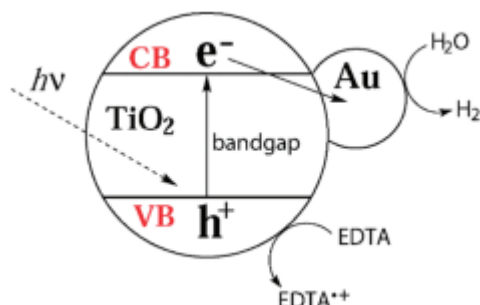


Figura 1.6. Mecanismo propuesto a través de luz UV

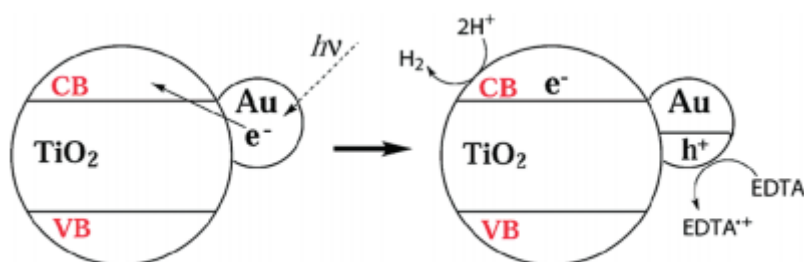


Figura 1.7. Mecanismo propuesto a partir de luz visible

En catálisis heterogénea y debido a la influencia de diferentes parámetros en la actividad catalítica, hay un gran número de estudios relacionados con el procedimiento de preparación, la influencia de la carga de oro, la influencia de la granulometría, la influencia del procedimiento de reducción de oro y cómo todos estos parámetros afectan la actividad catalítica del oro soportado sobre TiO₂. Debido al considerable interés en Au/TiO₂ como un catalizador heterogéneo y también teniendo en cuenta que el TiO₂ dopado particularmente con metales son ampliamente utilizados como fotocatalizadores con luz visible, un movimiento lógico es la confluencia de ambos campos, tratando de aplicar los conocimientos adquiridos en catálisis heterogénea en la preparación de la muestra y propiedades en el campo de la fotocatalisis.

2. Objetivos

A raíz del interés que presenta el dióxido de titanio y del auge que ha tenido este en muchos campos durante los últimos años, pero sobretodo centrándonos en las grandes y aprovechables propiedades fotofísicas y fotoquímicas que presenta este material, se hace imprescindible tener un conocimiento exhaustivo tanto de él, como de sus muchos derivados los cuales pueden mejorar alguna de sus propiedades. En este trabajo nos centraremos en las ventajas que ofrece el dopaje del TiO_2 con NPs de Au para la absorción de cantidades importantes de luz visible, ya que esta es la que nos llega en mayor cantidad del Sol, pudiendo ser esta nuestra fuente inagotable de energía.

Los objetivos específicos de este trabajo son:

Con el objetivo de obtener más conocimiento de los efectos producidos por las AuNPs en la actividad fotocatalítica del TiO_2 , en el presente trabajo se trata de combinar un estudio de fotocorriente tanto del TiO_2 como del Au/TiO_2 con un estudio de producción directa de hidrógeno a partir del agua mediante irradiación en mezclas agua/metanol. Los estudios se realizarán con los materiales en tipo film ya que para producir electrodos con los distintos semiconductores se necesita soportarlo sobre un conductor. Los objetivos específicos de este trabajo son:

1. Estudio de fotocorriente tanto del TiO_2 como del Au/TiO_2 , tratando de obtener información que nos pueda servir para explicar los fenómenos ocurridos durante la irradiación de estos materiales en distintos rangos de frecuencia.
2. Por otra parte, comparar los materiales a partir de los datos de producción de hidrógeno a partir del agua irradiando a distintas longitudes onda discretas para ver cómo afecta el dopaje a la reacción fotocatalítica.
3. A continuación, tratar entender las discrepancias que aparecen entre el punto 1 y el 2, midiendo los estados transitorios a partir de la espectroscopía de absorción transitoria, usando tanto visible como láseres de UV. Esta técnica proporciona conocimiento de los procesos ocurridos una vez se absorbe la luz en el rango de los picosegundos, tiempo en el que aparecen los fenómenos de migración y recombinación de las cargas generadas e^-/h^+ .

3. Resultados y discusión

3.1. Preparación y caracterización de los materiales

El material utilizado como referencia de óxido de titanio es el P25 (“Evoniks”). Para el material que contiene oro, su preparación fue llevada a cabo mediante un método convencional de deposición-precipitación controlando el pH a 8,5, depositando las nanopartículas de oro sobre P25.[38]

La caracterización de los materiales se llevó a cabo realizando un espectro UV-Vis de reflectancia difusa. En la Figura 3.1 se observa que la muestra presenta la característica banda de plasmón entre 500 y 600 nm tal y como se observa en el zoom hecho para esa zona. Dicha banda está centrada en 555nm.

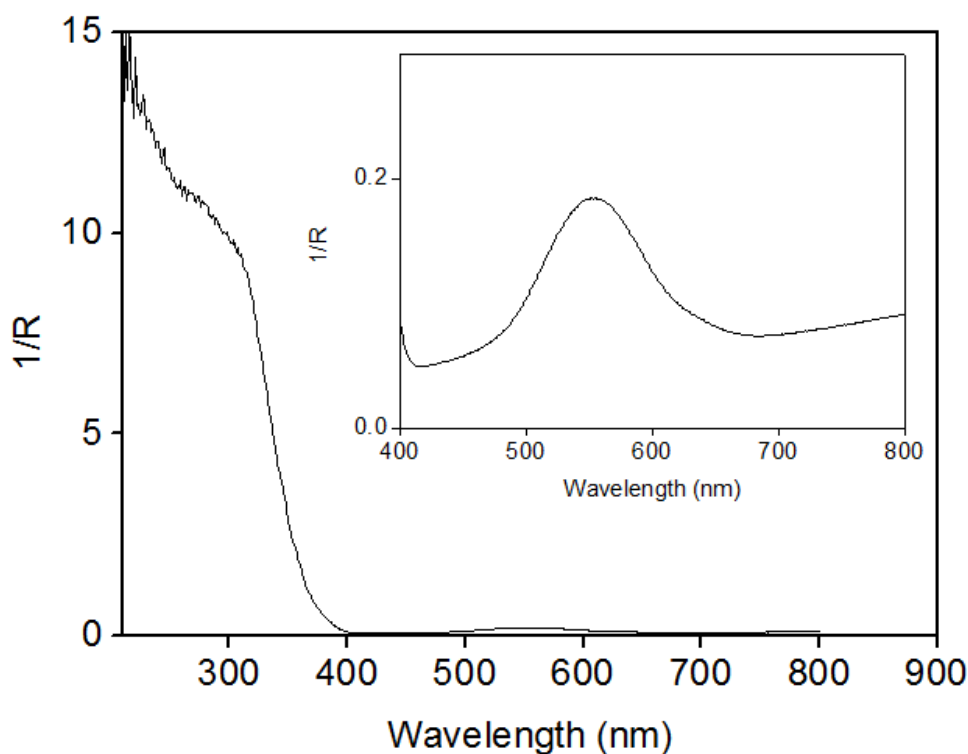


Figura 3.1. Espectro de reflectancia difusa de la muestra Au/P25.

Por otra parte la dispersión y el tamaño de nanopartícula se confirmó mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 3.2, 3.3 y 3.4 se muestran las imágenes de TEM, tanto de las nanopartículas de oro como de las de titanio.

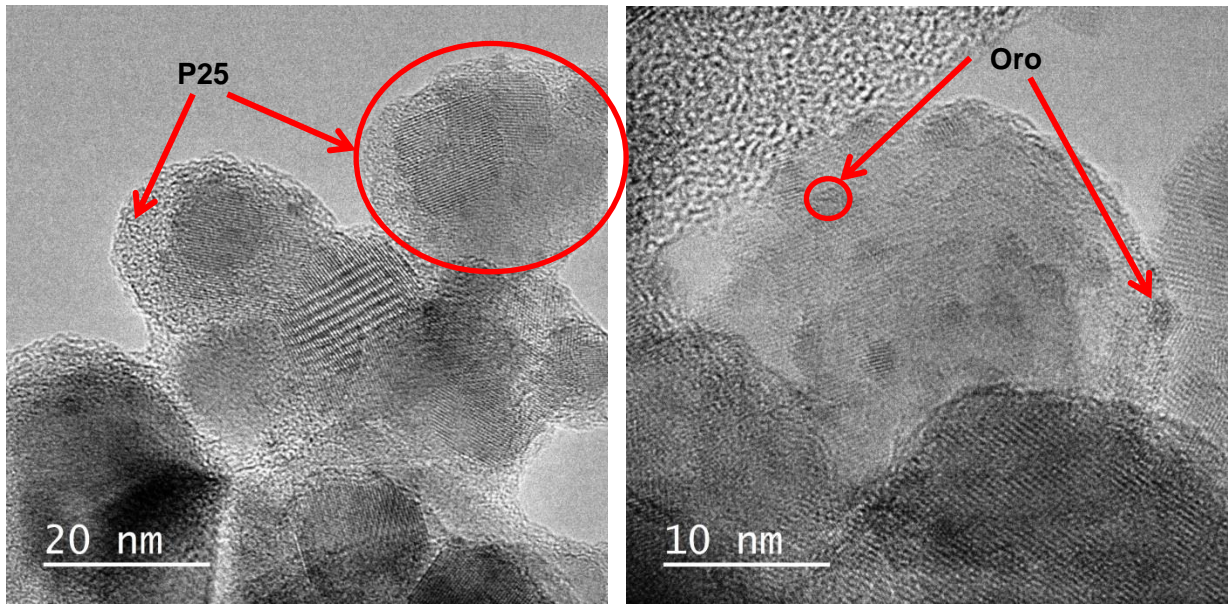


Figura 3.2. Imágenes de TEM en campo claro de las nanopartículas de oro depositadas sobre el P25.

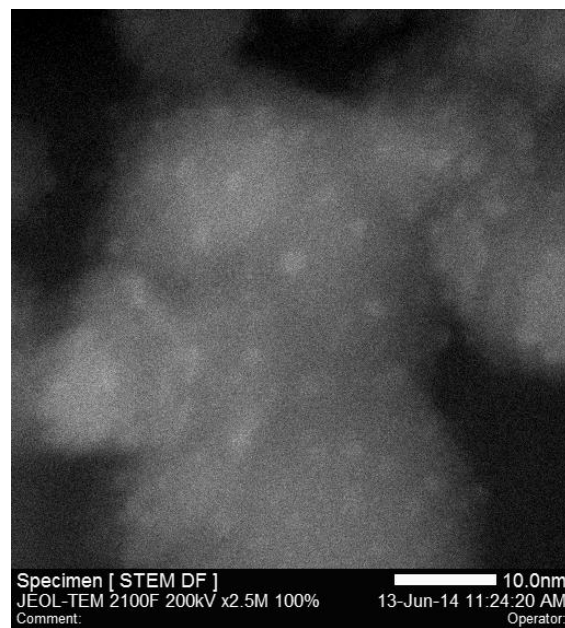


Figura 3.3. Imagen de TEM en campo oscuro.

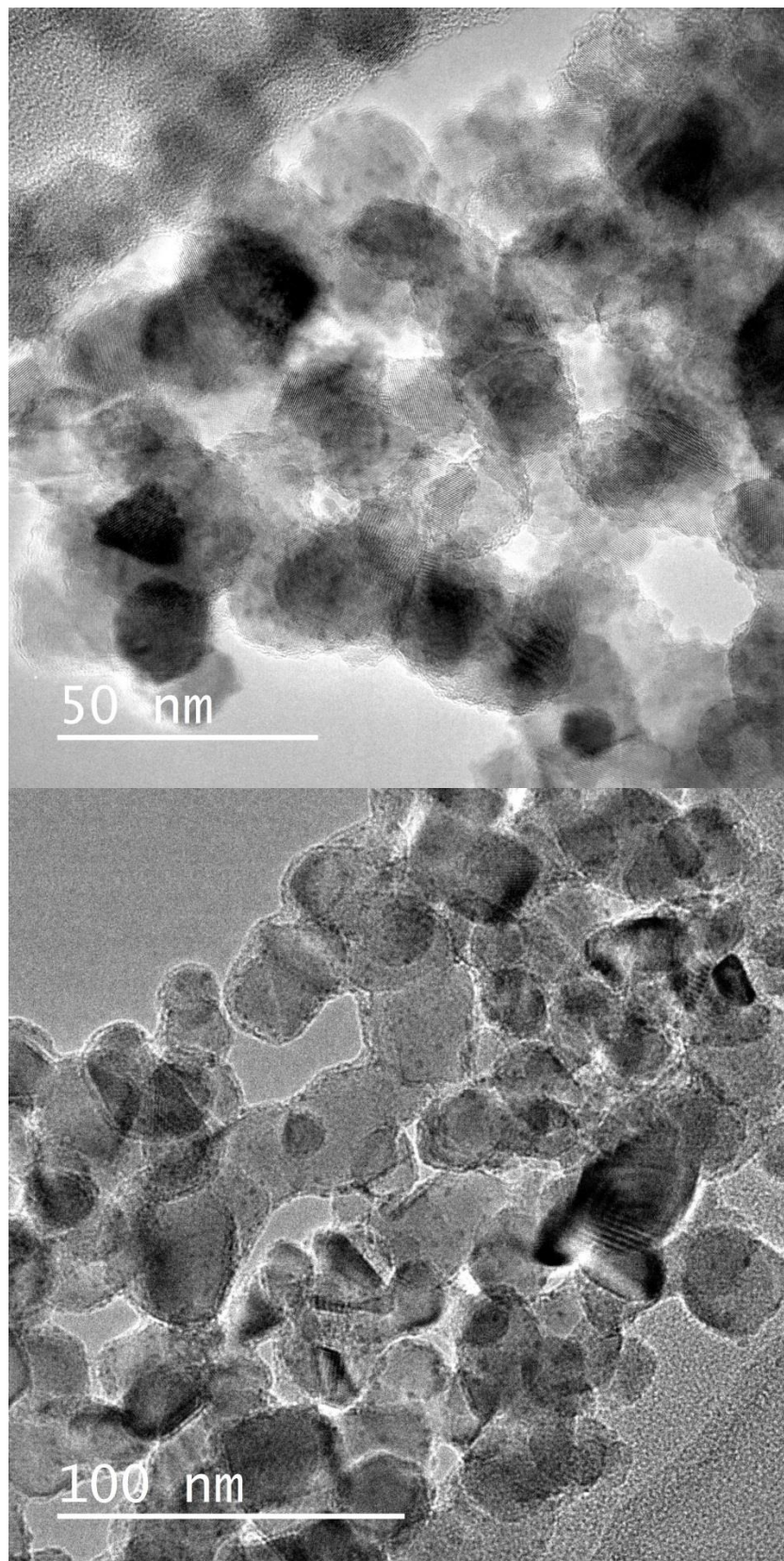


Figura 3.4. Imágenes de TEM de la muestra de 0,8 wt.% Au/TiO₂

En la Figura 3.2 de TEM en campo claro se observa perfectamente la buena dispersión de las nanopartículas de oro, depositadas sobre agregados de gran tamaño de partículas de P25 de entre 20 y 25 nm. En la Figura 3.3 de TEM en campo oscuro también se puede observar la buena dispersión alrededor de las partículas de P25.

A partir de las fotos tomadas en el TEM, se puede hacer un análisis del tamaño promedio de las nanopartículas de oro, pudiendo realizar una distribución de tamaño de nanopartícula. En la Figura 3.5 se observa la distribución de nanopartículas obtenidas.

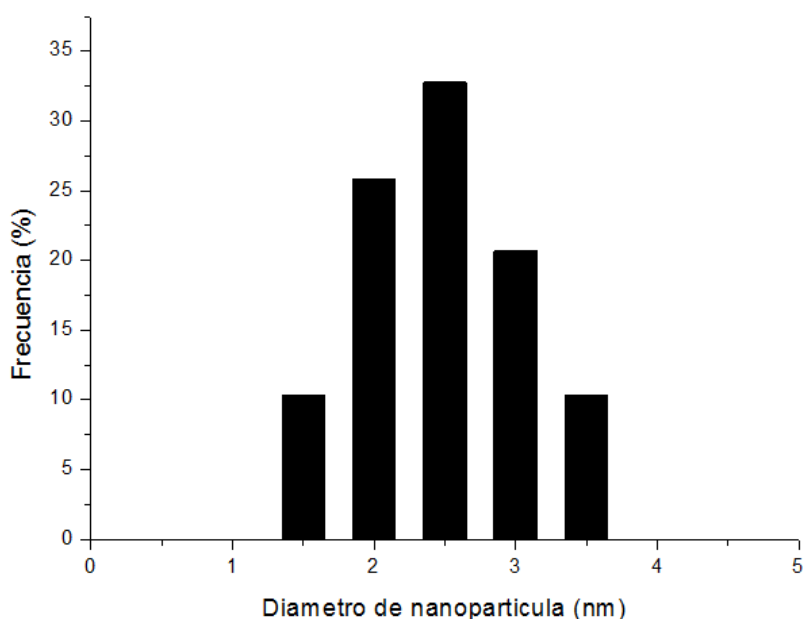


Figura 3.5. Distribución del tamaño de las nanopartículas de oro.

Observando la Figura 3.5 se comprueba que el diámetro medio de las nanopartículas está entre 2 y 3 nm, con lo que se ha comprobado que el material está correctamente sintetizado ya que se ha obtenido una distribución de nanopartícula homogénea y con buena dispersión, y además, con una estrecha distribución de tamaños.

3.2. Medidas de fotocorriente

Para proceder con las medidas de fotocorriente, se preparan delgadas películas de las dos muestras en base titania (con y sin oro) soportadas sobre un electrodo de FTO (fluorine tin oxide), conductor y transparente, usando un procedimiento común como es el método Dr. Blade. La fotorrespuesta de los dos materiales se midió utilizando una lámpara de Xenon de 150 W y un potenciostato. Los espectros de fotocorriente se presentan en la Figura 3.6.

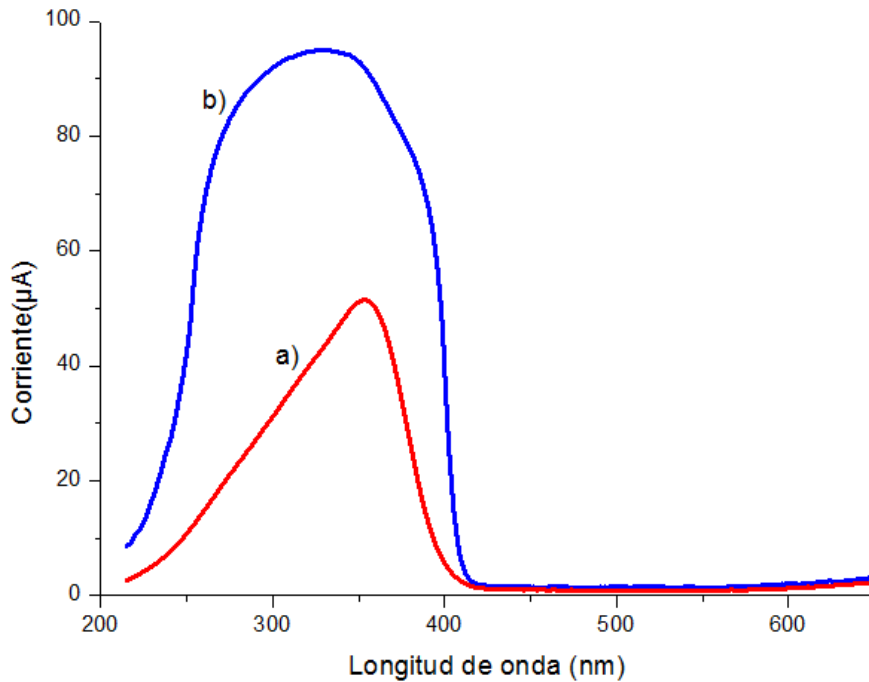


Figura 3.6. Espectro de fotocorriente del P25 a) y del Au/P25 b) soportado sobre FTO.

Se ve que los espectros son coincidentes, aunque la intensidad de corriente generada por el Au/P25 es mucho mayor y la banda es mucho más amplia que la de P25 bajo las mismas condiciones. El espectro recogido muestra la banda de fotorrespuesta bien conocida del óxido de titanio centrada en 360 nm.^[1] Lo importante a remarcar es que el material con oro no exhibe fotorrespuesta a longitudes de onda superiores a 410 nm. Esto parece indicar que la presencia de NPs de Au no introduce una fotorrespuesta en el rango visible debido al efecto plasmón. El hecho de que el oro posea una coloración y que el espectro de reflectancia difusa muestre absorción en el visible, hace pensar que hay algún fenómeno que influye en este tipo de física. Para ello se realizarán otro tipo de experimentos para poder racionalizar los resultados obtenidos.

3.3. Generación fotocatalítica de hidrógeno

En la segunda etapa de este trabajo, se midió la actividad fotocatalítica para la generación de hidrógeno en mezclas metanol/agua catalizada por P25 o Au/P25 en función de la longitud de onda de irradiación.

De esta manera, se realizaron experimentos de producción de hidrógeno a partir del agua irradiando a diferentes longitudes de onda, tanto para el P25 como para el Au/P25. Así se barre desde 630 nm a 330 nm cada 30 nm, realizándose 11 experimentos para cada muestra, pudiéndose medir el H₂ generado para una longitud de onda monocromática. Los resultados se presentan en la Figura 3.7.

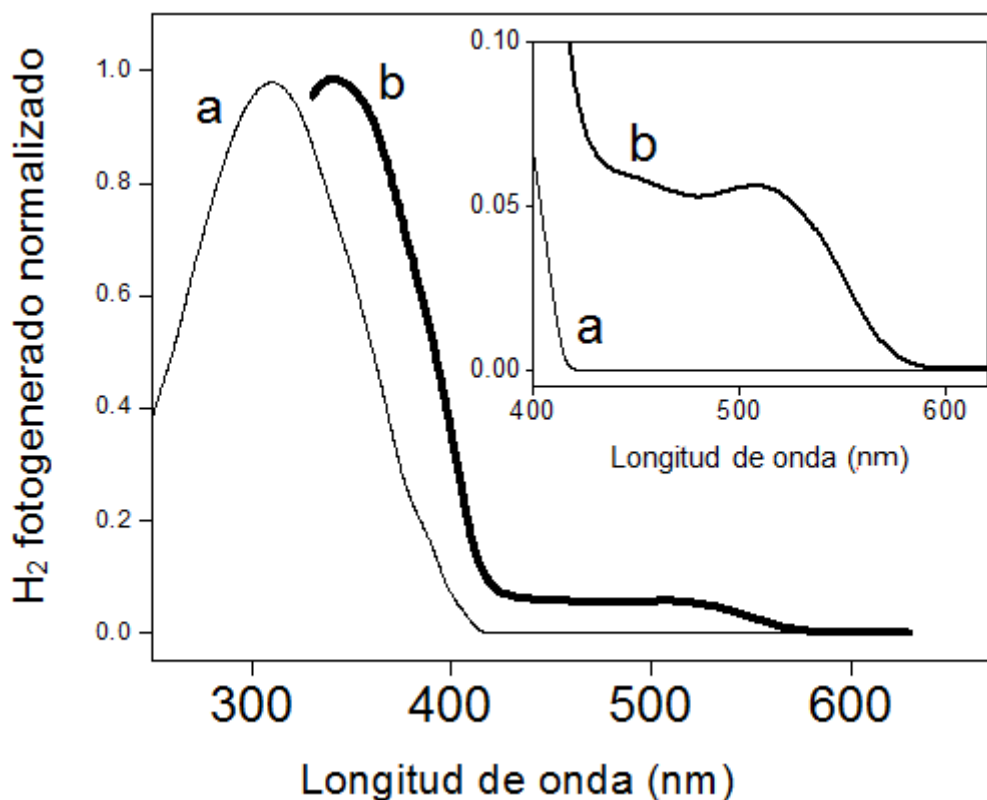


Figura 3.7. Generación fotocatalítica de hidrógeno en mezclas agua/metanol (2:1 vol.%) catalizada por P25 (a) y Au/P25 (b) como función de la longitud de onda de irradiación.

Como puede verse, mientras que el P25 muestra fotorrespuesta a la evolución de H₂ exclusivamente a longitudes de onda más cortas que 410 nm, el Au/P25 exhibe actividad de generación de hidrógeno en la gama visible de 560 a 430 nm. Así, el espectro de fotocorriente del P25 (Figura 3.6) está de acuerdo con los datos de evolución de hidrógeno de la Figura 3.7 para todas las longitudes de onda.

Fijándose en el perfil del espectro de actividad para el Au/P25, este está de acuerdo con la Figura 3.1 en las bandas de absorción de las NPs Au para diferentes longitudes de onda. Cabe notar, sin embargo, que la evolución de H₂ bajo irradiación de la luz visible es mucho menor que bajo irradiación de la luz UV. La diferente eficiencia en la generación H₂ podría estar relacionada con la excitación directa de TiO₂ que forma parte del Au/TiO₂ bajo luz UV. De esta manera, se piensa que las NPs de Au actúan principalmente como co-catalizadores o fotosensibilizadores del TiO₂ por inyección de electrones desde las NPs Au bajo luz UV.

No obstante, las Figuras 3.6 y 3.7 muestran evidencias contradictorias con respecto a la actividad de luz visible respecto a las NPs Au. Fijándose en el espectro de fotocorriente, el oro no debería poder generar hidrógeno para longitudes de onda mayores que 410 nm, en cambio se muestra que la evolución de hidrógeno en una banda alrededor de 500 nm es superior a la del P25, que no genera H₂.

Con el fin de racionalizar este contradictorio desempeño observado por los espectros de fotocorriente y fotocatalítico, se llevó a cabo un estudio de espectroscopia de absorción transitoria a escala de un microsegundo.

3.4. Espectroscopia de absorción transitoria

Tachikawa, Majima y sus colaboradores realizaron a una muestra de Au/P25 espectroscopia de absorción transitoria de femtosegundo, muestra similar a la aquí preparada pero con mucha más cantidad de oro en su composición (9,6 wt.%), ellos vieron que cerca del 14% del total de la separación de cargas fotogeneradas desaparecen después de 3 ns.[26] Sin embargo, no proporcionan información acerca de la población residual de e⁻/h⁺ fotogenerados que han sobrevivido. Éstos desaparecen en la escala de microsegundo que es la escala más relevante desde el punto de vista de la fotocatalisis, ya que las reacciones fotocatalíticas transcurren en dicho régimen temporal. A raíz de esto se pensó en la espectroscopia de absorción transitoria en la escala de microsegundo como herramienta para poder explicar el comportamiento de los portadores de carga una vez generados.

El objetivo de esta prueba es poder explicar el por qué en los espectros de fotocorriente del Au/P25 no se generan portadores en la región del visible tal y como apuntan los datos de generación de hidrógeno y el espectro de reflectancia difusa. Para poder explicar este fenómeno hay que poder observar qué ocurre en la escala de tiempo donde ocurren estos fenómenos. Así, la idea es comparar con el P25 el

comportamiento del material con Au. De esta forma, se realizaron experimentos de espectroscopia de absorción transitoria de los materiales para dos longitudes de onda, una en la UV (355 nm) y otro en la zona visible (532 nm), pudiendo ver en la escala de microsegundo cómo se comportan los e^-/h^+ fotogenerados. Estas dos longitudes de onda son escogidas ya que excitan a los materiales en las dos zonas de interés, excitando a 355 nm se irradia al soporte de P25, en cambio a 532 nm lo que absorbe son las NPs de Au.

En la Figura 3.8 se muestran los espectros de absorción transitoria de los materiales a 355 nm, longitud de onda próxima al máximo de absorción de la titania.

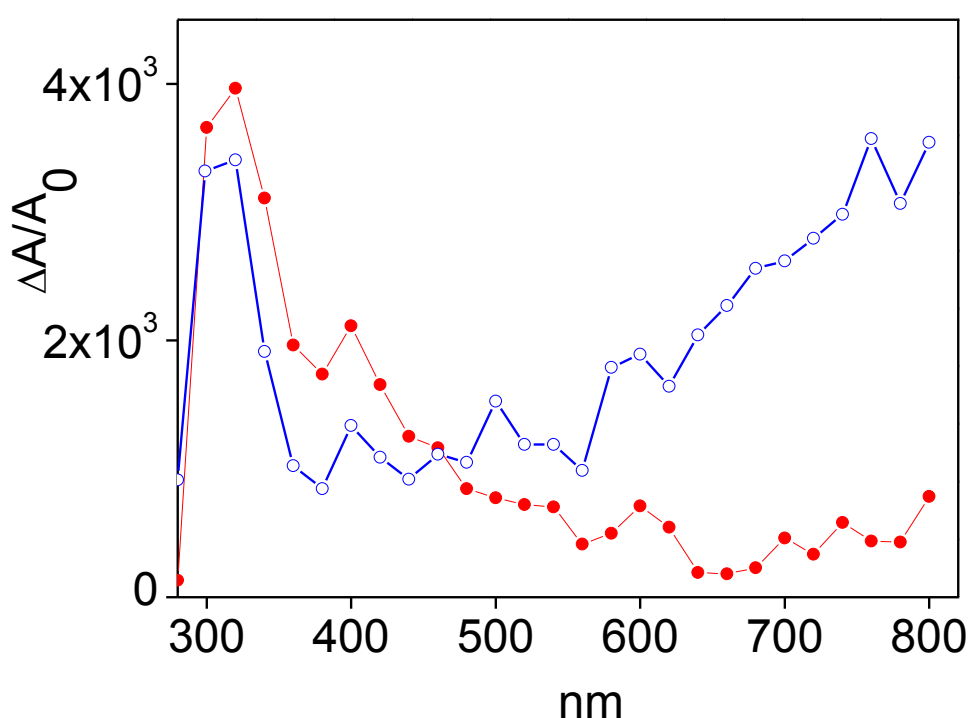


Figura 3.8. Espectros de absorción transitoria UV-vis en acetoniitrilo del P25 (●) y del Au/P25 (○) registrados a partir de 0,16 μ s a 355 nm bajo atmósfera de argón.

Básicamente los espectros de absorción transitorios a 355 nm (ver Figura 3.8) exhiben dos bandas de absorción de los estados excitados, una estrecha alcanzando un máximo a 320 nm y otra mucho más amplia creciendo en intensidad desde 550 nm hasta el límite extremo rojo del monocromador. La principal diferencia a esta longitud de onda de excitación UV es que además del pico de 320 nm, pico típico de absorción del estado excitado del P25, el Au/P25 presenta el crecimiento de banda ancho con máximo en el rojo extremo. Esta banda ancha debe ser atribuida a la alteración del proceso fotoquímico producido por la presencia de NPs de Au. Esta banda que aparece a partir de 550 nm implica transferencia de carga entre el soporte y las

nanopartículas. De hecho la comparación de los espectros de absorción transitorios para el Au/P25 a 355 y 532 nm de excitación (Figura 3.8 y 3.10) muestran una considerable semejanza lo que hace pensar que el estado excitado que absorbe a partir de 550 nm es el mismo. Esto implica que al irradiar el soporte (355 nm) o las NPs (532 nm) en ambos casos se produce una interacción entre el estado de separación de cargas entre ambos materiales generando el mismo estado transitorio, lo que hace pensar que la transferencia electrónica es un fenómeno superficial, simplemente un contacto entre ambas superficies es suficiente, el fenómeno es puntual, así que no necesita migrar a través de una estructura ordenada.

A continuación, en las Figuras 3.9 y 3.10 se muestran los perfiles temporales de los estados transitorios excitados a 355 nm y registrando a 320 nm y a 680 nm la desaparición de los portadores de carga.

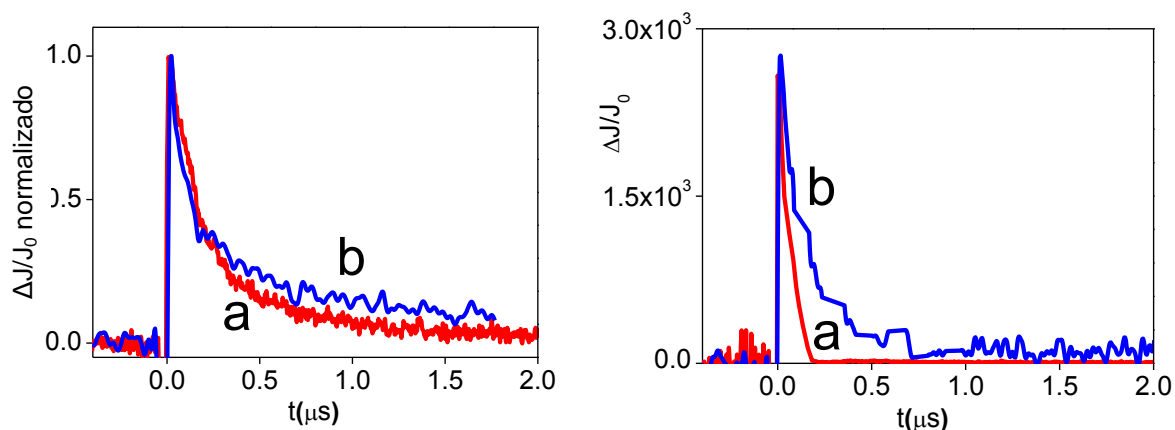


Figura 3.9. Perfil temporal de señales monitorizadas a 320 nm (izquierda) y 680 nm (derecha) en una suspensión en acetonitrilo de P25 (a) y Au/P25 (b) registradas después de excitar con el láser a 355 nm bajo atmósfera de argón.

En la Figura 3.9 (izquierda) se observa que la desaparición de los estados transitorios monitorizando a 320 nm es similar para el P25 y el Au/P25, por lo que cabe pensar que predomina el TiO_2 sobre el Au a esta longitud de onda (355 nm). En cambio en la Figura 3.9 (derecha) se ve la desaparición de los transitorios monitorizando a 680 nm (donde había absorción para el transitorio del Au/P25 pero no para el P25, ver Figura 3.8), pudiendo ver que para el material con oro los tiempos de vida de los transitorios son ligeramente superiores a los del material sin oro. La principal diferencia en esta longitud de onda de excitación UV (355 nm) es que la desaparición de los transitorios a la longitud de onda larga (680 nm) es, considerablemente más rápida que a 320 nm y desaparece completamente a los 500 ns después del destello (consulte la Figura 3.9, grupo b). Los espectros de

desaparición registrados a las dos longitudes de onda son similares para los dos materiales, indicando que el efecto del P25 es el predominante, aunque el oro juega un papel de separador de cargas que para la excitación a 355 nm no es muy importante.

Excitando a 355 nm y registrando por ejemplo a 680 nm (Figura 3.9 (der)), para el caso del Au/P25 su tiempo de vida es demasiado corto para permitir hacer medidas de desactivación, ya que dicho tiempo de vida es próximo a la resolución temporal del láser. En contraposición, el perfil temporal del pico de 320 nm tiene mayor tiempo de vida medio y su desaparición exhibe dos regímenes temporales. Una de sus componentes, aproximadamente el 55% del total de la señal, desaparece completamente en el tiempo igual al de respuesta del equipo. El segundo régimen corresponde a la desaparición de la señal desde 0.5 hasta unos pocos microsegundos.

A continuación se muestra el espectro de absorción de las especies transitorias generadas al irradiar las muestras a 532 nm con el láser.

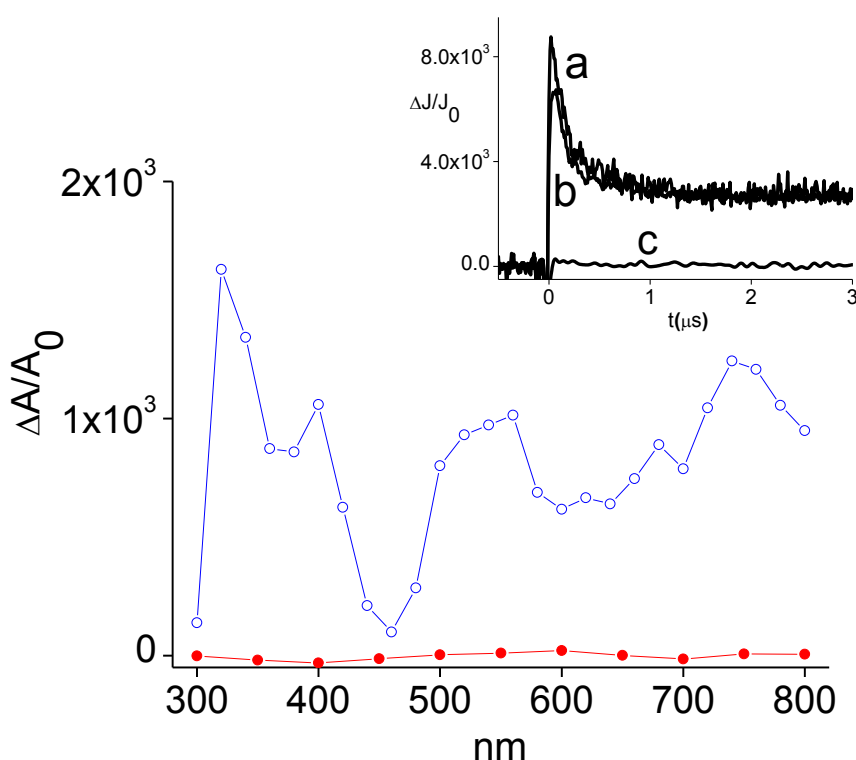


Figura 3.10. Espectros de absorción transitoria UV-vis en acetonitrilo del P25 (●) y del Au/P25 (○) registrados a partir de 0,5 μ s a 532 nm bajo atmósfera de argón. El recuadro superior muestra el perfil temporal de las señales monitorizadas a 320 nm (a) y 740 nm (b) para una suspensión de Au/P25 en acetonitrilo y a 320 nm (c) para una suspensión de P25 en acetonitrilo.

La Figura 3.10 muestra un perfil de absorción para la muestra con oro es muy parecido al de la Figura 3.8, en cambio irradiando a 532 nm con el láser, el material de

P25 no genera estados excitados ya que el TiO_2 no es activo en esta zona. En la Figura 3.10, fijándose en el zoom se puede ver el perfil temporal de los estados excitados generados para el material con oro y sin oro. El material sin oro como era de esperar no genera estados excitados, pero en cambio, monitorizando la desaparición de los transitorios a 320 y 740 nm se observa que el Au/P25 sí que genera estados excitados y además exhibe un comportamiento con dos regímenes cinéticos de desaparición como el descrito anteriormente, una primera etapa rápida hasta 0.5 microsegundos y una posterior desaparición lenta. Observando la similitud de los dos perfiles de desaparición (a) y (b) adquiridos a 320 nm y 740 nm, cabe pensar que el estado excitado de ambas señales corresponde a la misma especie excitada, supuestamente a la separación de cargas producida en la NP de Au. Dado que estas NPs tienen un confinamiento cuántico esta separación de cargas resulta homogénea debido a su reducido tamaño, estando la mayoría de los átomos de Au en la superficie.

A raíz de los resultados obtenidos, para conseguir entender mejor la naturaleza de estos estados transitorios, se realizarán experimentos de desactivación (*quenching*) mediante un donante de electrones como es el metanol y un aceptor de electrones como es el oxígeno.

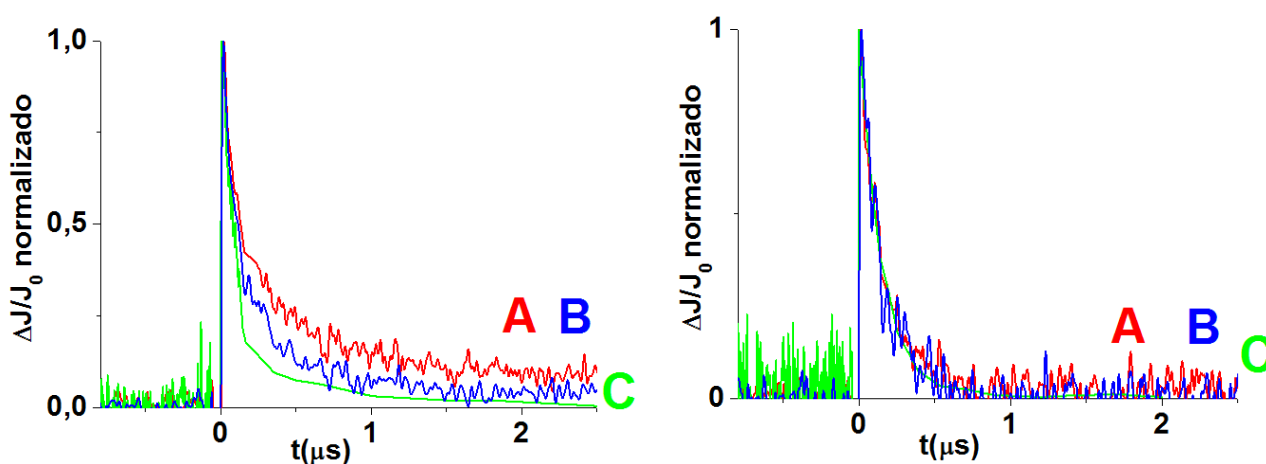


Figura 3.11. Perfil temporal de señales a 320 nm (izquierda) y 720 nm (derecha) de una suspensión de Au/P25 en acetonitrilo bajo destello láser a 355 nm en atmósfera de argón (a), en presencia de oxígeno (b) y en presencia de metanol (c).

Viendo la Figura 3.11 sin normalizar se comprueba que tanto el metanol como el oxígeno disminuyen notablemente la intensidad inicial, tanto para la banda de 320 nm como para la de 720nm, produciendo una desactivación estática. Para el caso de 320 nm además en el segundo régimen, el lento, también se produce una

desactivación dinámica ya que varían los tiempos de vida. Estas observaciones pueden ser racionalizadas teniendo en cuenta que el régimen rápido de la señal a 320 nm corresponde a la absorción del estado excitado (separación de cargas) en la superficie de la NP o en lugares accesibles para los desactivadores, así que estos son capaces de desactivar una gran cantidad de estados excitados en superficie. Este estado de separación de cargas evoluciona hacia otro régimen transitorio, a partir de 0.5 μ s, cuyos electrones, huecos o los dos absorben en el mismo rango de longitudes de onda, pero estos no son accesibles a los desactivadores porque se ven inalterados por la presencia de O₂ y MeOH. Es posible que se genere un estado de separación de cargas atrapado dentro de la partícula.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la excitación con luz verde a 532 nm da origen a la generación de un estado transitorio en escala de microsegundo en el caso del Au/P25, pero no para el P25, mostrando así la influencia de las NPs de Au en la absorción de luz visible del fotocatalizador. Aunque los espectros transitorios excitados a 532 nm son mucho más amplios y menos definidos que los adquiridos para la excitación a 355 nm, estos muestran también las dos regiones con los máximos relativos a longitudes de onda similares, 720 y 320 nm, como se comentó anteriormente para la excitación de Au/P25 a 355 nm.

Posteriormente se realizó el mismo experimento bajo las mismas condiciones pero excitando con el láser a 532 nm. De esta manera se podrá ver la influencia de las NPs de Au en la región de la banda del plasmón contrastando con el experimento de antes.

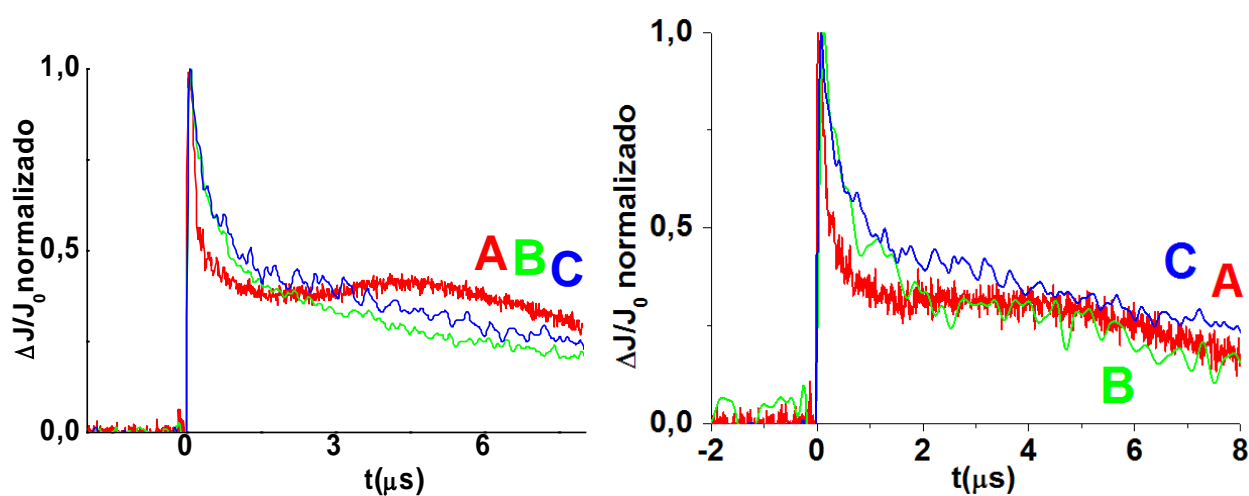


Figura 3.12. Perfil temporal de la señal monitorizada a 320 nm (izquierda) y 720 nm (derecha) de Au/P25 suspendido en acetonitrilo adquirida después de excitar con el láser a 532 nm bajo atmósfera de argón (a), desactivada por oxígeno (b) y desactivada por metanol (c).

Las señales monitorizadas a 320 nm y 720 nm muestran tres regímenes cinéticos diferentes, es decir, una rápida desaparición que corresponde en el tiempo con la resolución del sistema de fotólisis de destello láser correspondiente al 55% de la señal y que se completa en menos de 1 μ s; un segundo régimen que consiste en un crecimiento de la señal de 1 a 4 μ s y un tercer régimen correspondiente a la desaparición final de la señal (Figura 3.12).

Sobre la adición de oxígeno o metanol se observa una variación similar del perfil temporal de la señal para los dos desactivadores. En presencia de desactivadores, la desaparición consiste en una bajada más lenta del régimen rápido (0 a 0.5 μ s), la ausencia del crecimiento de la señal y una desaparición final lenta después de 1,5 μ s (Figura 3.12).

Otra vez estas observaciones pueden interpretarse teniendo en cuenta que la señal transitoria corresponde al estado de separación de cargas situado en al menos en dos lugares diferentes, superficie e intrapartícula. Las diferencias entre la desaparición sin desactivadores y con desactivadores bajo 532 nm pueden entenderse teniendo en cuenta que la ubicación de las especies portadoras de carga pueden estar ubicadas en las NPs de Au cuando se excita con luz visible y el crecimiento de la señal podría indicar la migración de electrones de NP Au al P25. En este caso, la lenta desaparición debido a la desactivación de los electrones por el O₂ o los huecos por el metanol indica que la eliminación de uno de los dos tipos de portadores de carga disminuye el proceso de recombinación aumentando el tiempo de vida medio. En la Figura 3.13 se resume un marco conceptual para racionalizar las observaciones principales hechas a través de la espectroscopia de absorción transitoria.

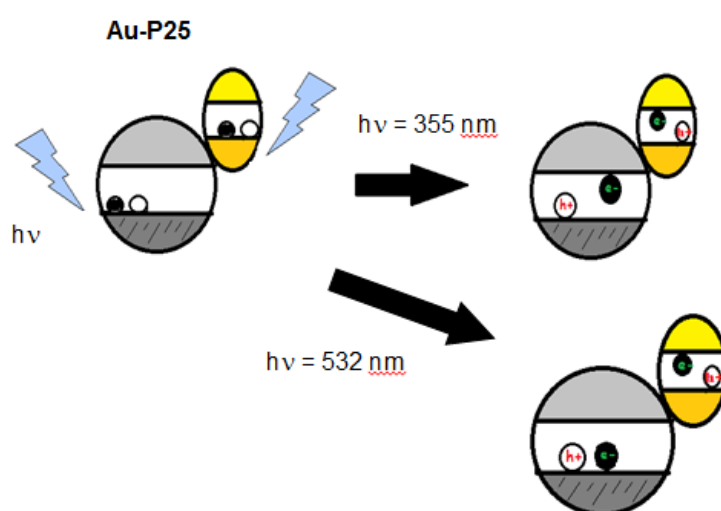


Figura 3.13. Racionalización de los resultados de la espectroscopia de absorción transitoria.

Basándose en las medidas de espectroscopia de absorción transitoria, se comprueba que las muestras de Au/P25 dan fotorrespuesta a la luz visible, pero en cambio para las muestras de P25 no se observa fotorrespuesta bajo las mismas condiciones. Además, debido al corto tiempo de vida de los estados transitorios, se propone la Figura 3.14 como un esquema para poder explicar cómo afecta la irradiación con luz visible y cómo a partir de esta se puede producir hidrógeno con el Au/P25 y en cambio este no genere fotocorriente para esa misma luz.

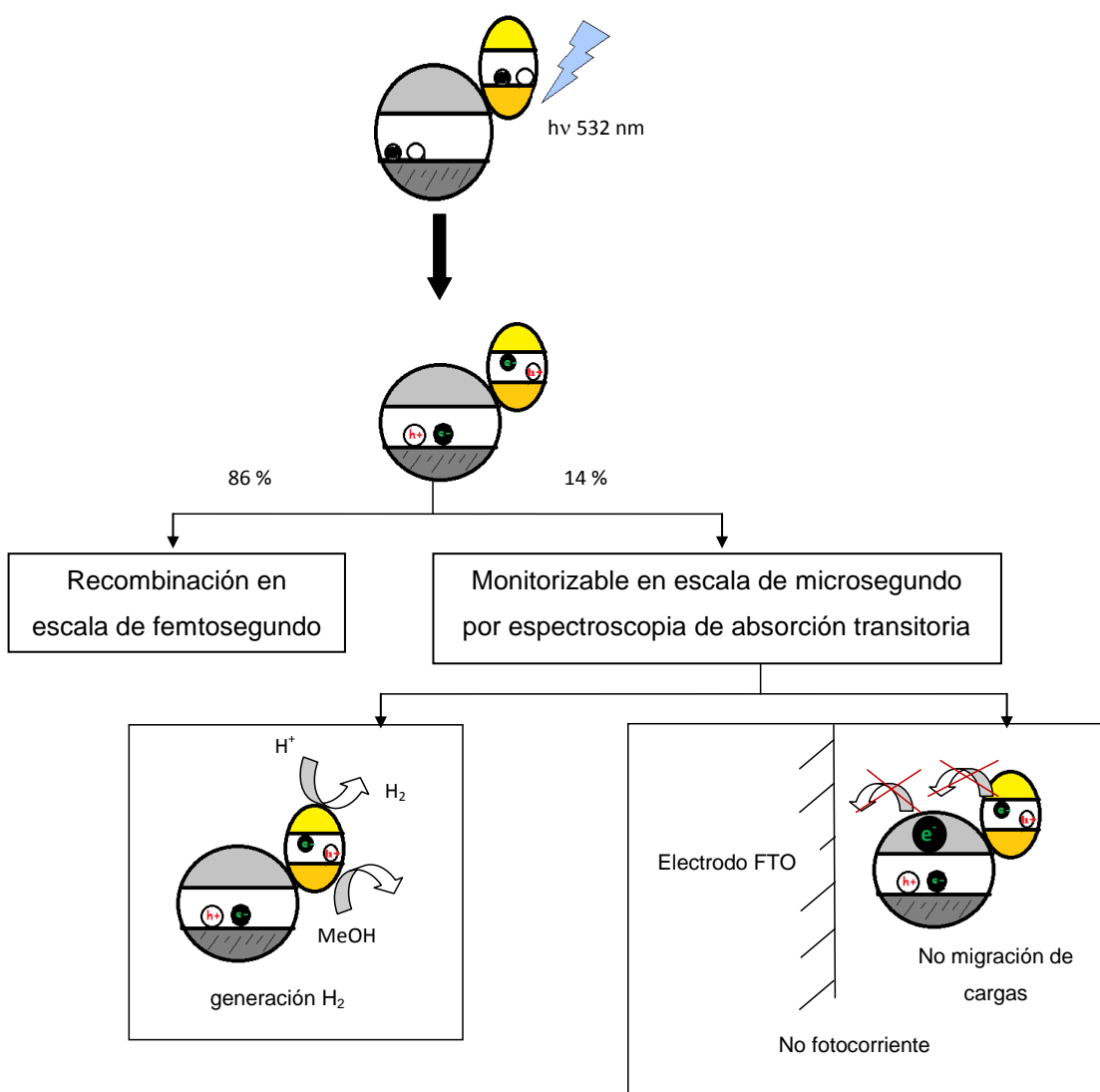


Figura 3.14. Racionalización de la falta de generación de fotocorriente con luz visible mientras que la luz sí que genera H_2

De acuerdo con lo propuesto, la excitación mediante luz visible del Au/P25 debería conducir a la separación de cargas tal y como se ha detectado por

espectroscopia de absorción transitoria. Por ello, debe haber varias ubicaciones para los e^- y h^+ fotogenerados, con lo que la migración/reubicación de la separación de cargas inicial compite con la recombinación de los portadores en cada etapa. En concordancia con la espectroscopia transitoria de femtosegundo,³⁶ sobre el 14% de los pares electrón/hueco fotogenerados inicialmente debe sobrevivir a la recombinación más allá de 3 ns y esta población residual es la que ha sido objeto de seguimiento en el presente estudio. En la región del microsegundo la desactivación del estado de separación de cargas, que compite con la recombinación, por aceptores y por donadores de electrones es posible, según lo observado en la Figura 3.12. Esta desactivación debe ser suficiente para la generación de hidrógeno a partir de mezclas de metanol/agua irradiando en el visible, ya que la desactivación de los huecos por el metanol produce que los electrones promovidos tengan una vida media superior. Además, se ha podido observar la variación del perfil temporal del estado excitado bajo radiación visible del Au/P25, lo que implica que hay transferencia de electrones entre el metanol y el Au/P25, la cual tarde o temprano generará hidrógeno.

Sin embargo, puesto que el tiempo de vida del estado transitorio fotogenerado es corto, en el rango de pocos microsegundos, la migración de cargas interparticular es desfavorable. Tal y como se indica en la Figura 3.14, la fotocorriente requiere migración de cargas interparticular a través de distancias de decenas de micrómetros, esta migración de cargas desde el TiO_2 hasta el electrodo de FTO no debe ser lo suficiente eficiente y por ello no se consigue detectar para la muestra de Au/P25.

En otras palabras, la separación de cargas ocurre en el Au/P25 bajo la irradiación de luz visible y los huecos generados son desactivados por los electrones donados por el metanol, pudiendo los electrones generar hidrógeno. Sin embargo, la migración de las cargas distancias micrométricas no se lleva a cabo debido a la corta vida de los transitorios de separación de carga, dando lugar una falta de fotocorriente. Cuando la irradiación es con luz UV, la población de portadores de carga es mucho más grande y el papel diferente que juegan las nanopartículas de oro en el proceso de separación de cargas permite que la fotocorriente sea posible.

4. Procedimientos experimentales

4.1. Preparación de las muestras

4.1.1 Preparación del material Au/TiO₂

Se parte de un TiO₂ comercial (Evoniks P25), el cual consiste en una mezcla de fases 80:20 anatasa/rutilo. El P25 será el material con el que se compare la eficiencia del Au/P25 y su diferente comportamiento en la región del visible. Para la preparación del material dopado con oro, se usó el método de precipitación-deposición.[40] El proceso consiste en suspender 1 g de P25 en 100 mL de una solución acuosa de HAuCl₄ (con la concentración requerida). Una vez mantenida la muestra en suspensión bajo agitación, se lleva la dispersión a pH 8.5 con NaOH (0.2M). La suspensión se mantiene a 75°C bajo fuerte agitación durante 5 horas. Posteriormente la mezcla se filtra y se lava con abundante agua desionizada (18 MΩcm) para eliminar todos los cloruros que puedan quedar. Después se lleva a una estufa a vacío a 80°C durante 48 horas, para después calcinar a 400°C en aire durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 1.25°C/min.

4.1.2. Preparación de los films de TiO₂ y Au/TiO₂

Para las medidas de fotocorriente y fotocatalisis se prepara una pasta dispersando 100 mg del material (TiO₂ y Au/TiO₂) en una mezcla de 2 mL de acetona y 1 mL de una solución de α-tert-pineol al 6 wt% en etilcelulosa. La suspensión se mantiene bajo agitación durante 24 horas. Una vez pasadas las 24h se abre el vial para evaporar la acetona a temperatura ambiente, obteniendo una pasta densa y fácil de expandir.

Por otro lado, se utiliza como soporte electrodos conductores de FTO (fluorine tin oxide, "Solaronix") de 10x10 cm², los cuales se cortan con bolígrafo de punta de diamante a dimensiones de 0.8x10 cm². Una vez se tienen las dimensiones requeridas los electrodos de FTO cortados se limpian correctamente.

Para la preparación de nuestro electrodo se parte del FTO, que se delimita con cinta adhesiva la parte a recubrir. Una vez delimitada, se expande la pasta usando el método doctor blade, obteniendo un film de entre 1 y 2 μm de material depositado sobre el FTO.³⁹

Una vez depositadas las pastas de TiO_2 y Au/TiO_2 sobre el electrodo, se retiran los adhesivos, quedando perfectamente delimitada el área recubierta. Los films se llevan a una mufla donde son sinterizados a 450°C durante 30 minutos bajo atmósfera normal.

4.2. Técnicas de caracterización de los materiales

4.2.1. Microscopia electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina.

Los análisis de las muestras se realizaron empleando el microscopio JEOL 2100F a 200 kV. Para la preparación de las muestras se depositó una microgota de una suspensión del material en etanol sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta con una película de grafito.

4.2.2. Plasma Acoplado Inductivamente

EL método analítico de Inducción de Plasma Acoplada es una técnica usada para detectar concentración de metales. La meta del ICP es hacer que los elementos emitan su onda específica de luz la cual puede ser medida. El ICP permite analizar por efectos de ionización a elevadas temperaturas de plasma (8.000 K) inducido en un campo magnético con argón pudiendo cuantificar casi la totalidad del sistema periódico exceptuando sodio, potasio y gases nobles.

4.2.3. Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa

La absorción de energía electromagnética en la región UV-Vis, que corresponde con la zona del espectro electromagnético entre 200 y 800 nm, se debe a las transiciones de los electrones desde su nivel energético fundamental a otro nivel energético excitado superior. Esta técnica espectroscópica ofrece información sobre la diferencia de energía entre los orbitales frontera entre los cuales tienen lugar los saltos electrónicos.

Las medidas de espectroscopía por reflectancia difusa UV-Vis de las muestras se realizaron en un espectrofotómetro Varian Cary 5G. El estudio por reflectancia difusa de los sólidos opacos se realizó utilizando una esfera rígida integradora, obteniéndose espectros cuya intensidad viene expresada en unidades de reflectancia (R) en tanto por cien, tomando como 100% la reflectancia del BaSO₄ en todo el rango de longitudes de onda. El espectro de absorción se obtiene representando 1/R.

4.3. Técnicas de preparación y caracterización los films

4.3.1. Técnica de deposición de capa fina por arrastre con cuchilla (“Doctor Blade”)

Esta técnica consiste en distribuir con una cuchilla una pasta de material sobre una superficie delimitada con un determinado espesor. Así, delimitando la superficie a recubrir con trozos de celo, mediante una espátula se deposita la pasta sobre la zona libre del electrodo y con la cuchilla se extiende ésta sobre la superficie de interés. Posteriormente, se retira el celo, con lo que queda formada la capa sobre el electrodo de un espesor que viene controlado por el grosor de la cinta adhesiva.

4.3.2. Medidas de espectro de fotocorriente

Los espectros de fotocorriente se basan en la detección de la corriente generada por el semiconductor al ser iluminado a distintas longitudes de onda. Para ello se hace un barrido de longitudes de onda de irradiación en el rango que se quiera estudiar, de manera que se vaya registrando la corriente que se va generando en el electrodo donde está depositado el semiconductor. El espectro de fotocorriente es una medida potencioestática, de manera que en todo el barrido el voltaje permanece constante.

Las medidas de fotocorriente se llevaron a cabo con una lámpara de Xenon de 150 W acoplada a un monocromador Czerny-Turner PTI model 101 Monochromator. La corriente eléctrica fue medida por un potenciostato AMEL 7050 Potentiostat conectado a un *working* electrodo, el cual hemos preparado con nuestro material depositado, un *counterelectrode* de platino (“Trallero and Schlee”) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (“Trallero and Schlee”).

Los experimentos fueron hechos en una cubeta de cuarzo de tres bocas de 10 mL de volumen conteniendo una mezcla de agua/metanol 2:1 como electrolito. La solución fue purgada 15 minutos con nitrógeno.

Las medidas de fotocorriente se realizan aplicando un bias de 0 V, midiendo corriente generada mientras se irradia desde 800 nm a 200 nm a 1 nm/s.

4.3.3. Producción fotocatalítica de hidrógeno

La generación de hidrógeno se realizó con la misma lámpara citada arriba acoplada al mismo monocromador. Los fotocatalizadores fueron depositados sobre los films de FTO de 0.8x1.5 cm² preparados según apartado 4.3.1.

Los experimentos fueron de 4 h de irradiación a una longitud de onda determinada (monocromática). Se realizaron experimentos de 4 h para las longitudes de onda de entre 630 nm y 330 nm cada 30 nm (11 pruebas por cada fotocatalizador).

El experimento consistió en coger el film e introducirlo en un vial de cuarzo de 8 mL conteniendo 2.5 mL de una mezcla de agua/metanol 2:1. El sistema se purgó durante 15 minutos con argón antes de empezar a irradiar. Cabe indicar que durante los experimentos realizados no se detectó aumento de la temperatura.

La detección del hidrógeno producido se realizó inyectando 100 µL cogidos de la parte superior del reactor e inyectándolo en un cromatógrafo de gases Agilent 7890 A GC System el cual tiene un detector TCD utilizando argón como gas portador. La columna es una GS-MOL de 15 metros y 0.55 mm de diámetro interno.

4.3.4. Espectroscopia de absorción resulta en el tiempo

La espectroscopia de absorción transitoria es una extensión de la espectroscopia de absorción. Aquí, la absorbancia de una muestra, para una longitud de onda particular o para un rango de longitudes de onda, se mide en función del tiempo después de la excitación por un destello de luz. En un experimento típico, tanto la luz de excitación ("bomba") como la luz para medir la absorbancia ('sonda') son generados por un láser pulsado.

Suspensiones de P25 o Au/P25 en acetonitrilo fueron preparadas por sonicación del polvo durante 10 minutos a 150 W. La cantidad de sólidos en suspensión fue la calculada para obtener una densidad óptica a 355 o 532 nm de 0,35 unidades. Las suspensiones fueron persistentes durante el tiempo necesario para las mediciones, cerca de 3 horas, sin la deposición de cualquier sólido.

Las medidas se realizaron con 3 ml de estas suspensiones en acetonitrilo colocadas en cubetas de cuarzo Suprasil de 1x1 cm² cerradas con septums. Las suspensiones fueron purgadas con argón 10 minutos antes de las medidas para evitar la presencia de oxígeno.

Las medidas transitorias fueron realizadas usando el tercero (355 nm, 40 mJ/pulso) y el segundo (532 nm, 55 mJ/pulso) armónico de un láser de Nd: YAG (7 ns fwhp) como fuente de excitación. La señal transitoria fue registrada utilizando una lámpara de xenón 150 W y monitorizando el rayo láser a través de una fibra óptica para recoger la luz transmitida. La señal del sistema de detección del monocromador/fotomultiplicador fue capturada por un digitalizador Tektronix 2440 y transferida a una computadora que controla el experimento y proporciona capacidades de almacenamiento de información adecuadas para el procesamiento de los datos.

Las medidas de desactivación por oxígeno se realizaron abriendo la cubeta al exterior durante 10 minutos. Por otra parte, las medidas de desactivación por un donador de electrones fueron hechas burbujeando argón dentro de una solución de metanol hasta su saturación a temperatura ambiente 10 minutos antes de introducirla dentro de la cubeta que contiene el acetonitrilo con la suspensión del semiconductor.

5. Conclusiones

Muchos autores [24,37] han encontrado que el Au/TiO₂ es un fotocatalizador muy eficiente bajo luz visible para la producción de hidrógeno desde mezclas agua/metanol, pero el origen de la actividad fotocatalítica bajo la luz visible está aún bajo debate. Aquí hemos podido encontrar que con poca carga másica de oro el P25 exhibe actividad fotocatalítica con luz visible para la fotoproducción de hidrógeno pero no es capaz de generar fotorrespuesta medible. En este trabajo hemos sido capaces de racionalizar esta aparente contradicción con la información obtenida de la espectroscopia de absorción transitoria que, de acuerdo con la literatura, es capaz de detectar estados de separación de carga cuyo tiempo de vida desaparece en la escala de microsegundo.

La intensidad de los estados excitados es inferior a 532 nm que a 355 nm, además los perfiles temporales son diferentes para las dos longitudes de onda, haciendo indicar que el mecanismo de excitación es diferente. La desactivación a través de donadores o aceptores de electrones es observable en cierta medida y esta desactivación es compatible con el proceso que conduce a la generación de hidrógeno bajo luz visible. Pero la baja intensidad y el corto tiempo de vida de la separación de cargas y la insuficiente densidad de portadores de carga hacen insuficiente la migración de electrones entre partículas para alcanzar el electrodo de FTO y producir fotocorriente detectable. Así, los datos presentes proporcionan valiosa información sobre la actividad del TiO₂ modificado con nanopartículas de Au.

6. Resúmenes

RESUMEN

En el marco de comprensión sobre el origen de la fotorrespuesta a la luz visible del dióxido de titanio dopado con nanopartículas de oro, se comparan los espectros de fotocorriente y la producción fotocatalítica del P25 y del Au/P25. Realizando los experimentos se observó que ninguno de los dos materiales presentaba fotorrespuesta en el espectro de fotocorriente para la región del visible, pero, en cambio, el Au/P25 sí que era efectivo para la producción de hidrógeno irradiando entre 400 y 575nm. Este comportamiento contradictorio bajo luz visible se puede explicar a partir de la información obtenida de la espectroscopía de absorción transitoria ya que irradiando a 532 nm se detecta la separación de cargas para el material que contiene oro pero no para el que no contiene. El estado transitorio desaparece en el rango de los microsegundos observándose dos comportamientos distintos, uno de ellos con un tiempo de vida inferior al microsegundo (55%) el cual puede deberse al desactivado por aceptores de electrones como el O_2 y dadores de electrones como el CH_3OH , y el segundo de ellos tiene lugar entre 0.5 y 5 microsegundos el cual no responde a la presencia de desactivadores. Este comportamiento sugiere que la producción fotocatalítica de hidrógeno es resultado de la desactivación en la recombinación de cargas debido a la presencia de metanol, el cual puede atrapar los huecos evitando la recombinación. Así, la falta de fotocorriente en esa zona es debida al bajo tiempo de vida de la separación de cargas, haciendo complicado la migración de las cargas a distancias mayores que unas micras.

RESUM

Aquest treball apareix arrel el intent per comprendre la resposta a la llum visible del diòxid de titani dopat amb nanopartícules d'or, comparant-se els espectres de fotocorrent y la producció fotocatalítica d'hidrogen del P25 y de l'Au/P25. A partir de aquesta informació es troba que ningun dels dos materials presenta resposta en el espectre de fotocorrent per a la regió del visible, però, en canvi, el material dopat amb or sí que presentava producció d'hidrogen en aquesta regió de l'espectre mentre que el P25 sense dopar no. Aquest comportament contradictori baix llum visible es pot explicar a partir de la informació obtinguda a partir de l'espectroscopia d'absorció

transitòria, ja que irradiant a 532 nm es pot detectar la separació de càrregues per al material que conté or, però no per al altre. Aquest transitori desapareix en el rang dels microsegons observant-se dos comportaments distints, un de ells en un temps de vida inferior al microsegon (55%) el qual es deu a la desactivació degut a la presència de acceptors d'electrons com el O₂ o també a la presència de donadors d'electrons com el CH₃OH, i el segon d'ells que té lloc entre 0.5 i 5 microsegons, el qual no correspon a la presència de desactivadors. Aquest comportament suggereix que la producció fotocatalítica d'hidrogen es resultat de la desactivació de la possible recombinació de càrregues degut a la presència de metanol que es capaç d'atrapar els buits evitant així la possible recombinació. Així, la falta de fotocorrent en eixa zona es deguda al baix temps de vida de la separació de càrregues, fent impossible la migració de les càrregues distàncies majors a unes poques micres.

ABSTRACT

In the context of gaining understanding on the origin of the visible light photoresponse of titanium dioxide containing gold nanoparticles, the photocurrent spectra and photocatalytic hydrogen evolution of P25 and Au/P25 have been compared. It was observed that while no photocurrent was detected upon irradiation in the visible region either of the two photocatalysts, Au/P25 exhibits photocatalytic hydrogen evolution for wavelengths between 400 to 575 nm. This contradictory behaviour upon visible light irradiation of Au/P25 has been rationalized based on the information provided by transient absorption spectroscopy. 532 nm excitation allowed the detection of the charge separation state for Au/P25, but not for P25. The transient decays in the submillisecond time scale with two time regimes, one of them with a lifetime of less than one microsecond (55%) that can be quenched by electron acceptors (O₂) and electron donors (CH₃OH) and a second regime taking place from 0.5 to 5 μs that does not respond to the presence of quenchers. It is suggested that photocatalytic hydrogen generation results from methanol quenching of the charge separation state in each semiconductor nanoparticle, but the lack of photocurrent is due the short lifetime of charge separation, making unlikely interparticle charge migration for distances in the micrometer length scale.

7. Referencias bibliográficas

- (1) Fujishima A., Honda K., *Nature* **1972**, 238, 37 – 38.
- (2) Centi, G.; Perathoner, S. *ChemSusChem* **2010**, 3, 195-208.
- (3) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, 1890-1898.
- (4) Hammarstrom, L.; Hammes-Schiffer, S. *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, 1859-1860.
- (5) Roy, S. C.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A. *Acs Nano* **2010**, 4, 1259-1278.
- (6) Serpone, N.; Lawless, D.; Terzian, R. *Solar Energy* **1992**, 49, 221-34.
- (7) Liu, G. H.; Hoivik, N.; Wang, K. Y.; Jakobsen, H. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, 105, 53-68.
- (8) Dhakshinamoorthy, A.; Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H. *ChemSusChem* **2012**, DOI: 10.1002/cssc.201200670.
- (9) Corma, A.; Garcia, H. *Journal of Catalysis* **2013**, 308, 168-175.
- (10) Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, 293, 269-271.
- (11) Ihara, T.; Miyoshi, M.; Iriyama, Y.; Matsumoto, O.; Sugihara, S. *Applied Catalysis B-Environmental* **2003**, 42, 403-409.
- (12) Kisch, H.; Macyk, W. *Chemphyschem* **2002**, 3, 399-+.
- (13) Mrowetz, M.; Balcerski, W.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 17269-17273.
- (14) Rehman, S.; Ullah, R.; Butt, A. M.; Gohar, N. D. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 170, 560-569.
- (15) Deveau, P., et al. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 144, 692–697.
- (16) Lasek, J. Yu, Y., Wu, J. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2013**, 14, 29–52.
- (17) Brus, L. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **1986** vol. QE-22, NO. 9.
- (18) Maira, A.J. et Al. *Journal of Catalysis*, **2000**, 192, 185–196.
- (19) Zhang, Z. et Al. *Journal of Physical Chemistry*. **1998**, 102, 10871-10878.
- (20) Choi, W., Termin, A., Hoffman, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, 84, 13669.
- (21) Wilke, H., Breuer, H. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chem.* **1999**, 121, 49.

- (22) Shen, M., Wu, Z. *Matter. Lett.* **2006**, *60*(5), 693.
- (23) Justicia, I., Ordejón, P., Canto, G., Mozos, J. *Advanced Materials*. **2002**, *14*(19), 1399
- (24) Primo, A.; Corma, A.; Garcia, H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 886-910.
- (25) Li, X. Z.; Li, F. B. *Environmental Science & Technology* **2001**, *35*, 2381-2387.
- (26) Liu, Z.; Hou, W.; Pavaskar, P.; Aykol, M.; Cronin, S. B. *Nano Letters* **2011**, *11*, 1111-1116.
- (27) Subramanian, V.; Wolf, E.; Kamat, P. V. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 11439-11446.
- (28) Tian, Y.; Tatsuma, T. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 7632-7637.
- (29) Primo, A.; Marino, T.; Corma, A.; Molinari, R.; Garcia, H. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 6930-6933.
- (30) Alvaro, M.; Cojocaru, B.; Ismail, A. A.; Petrea, N.; Ferrer, B.; Harraz, F. A.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H. *Applied Catalysis B-Environmental* **2010**, *99*, 191-197.
- (31) Marino, T.; Molinari, R.; Garcia, H. *Catalysis Today* **2012**, *206*, 40-45.
- (32) Neatu, S.; Cojocaru, B.; Parvulescu, V. I.; Somoghi, V.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 4050-4054.
- (33) Rayalu, S. S.; Jose, D.; Joshi, M. V.; Mangrulkar, P. A.; Shrestha, K.; Klabunde, K. *Applied Catalysis B-Environmental* **2013**, *142*, 684-693.
- (34) Tanaka, A.; Fuku, K.; Nishi, T.; Hashimoto, K.; Kominami, H. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 16983-16989.
- (35) Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Haruta, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1994**, *77*, 59-67.
- (36) Silva, C. G.; Juarez, R.; Marino, T.; Molinari, R.; Garcia, H. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 595-602.
- (37) Bian, Z.; Tachikawa, T.; Zhang, P.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *136*, 458-465.
- (38) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, 405-8.
- (39) Oregan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- (40) Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 212-222.

