

El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones

Juan Rodriguez ^{1,2}

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias,
Casilla 31-139, Lima, Perú

²Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, San
Borja, Lima 41, Perú

Introducción

Reductivos: Pueden producir la reducción del agua y generar H_2 , sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen: CdTe, CdSe y Si.

Redox: En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen al CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅

Oxidativos: Pueden producir la oxidación del agua y generar O_2 , ya que la banda de valencia esta localizada a un potencial energético suficientemente negativo. Sin embargo el potencial de reducción de la banda de conducción es muy insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al MoS₂, Fe₂O₃, WO₃ y SnO₂.

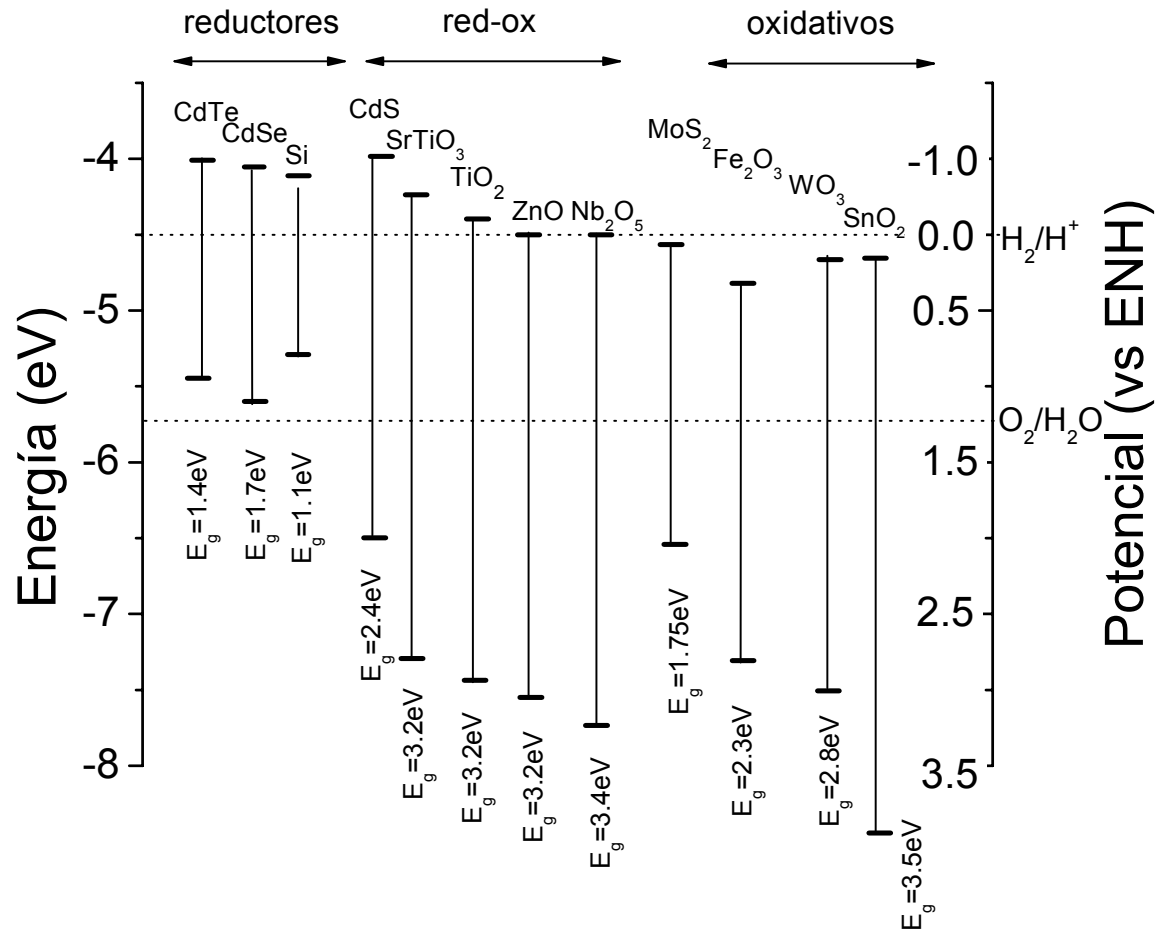


Figura 1. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [1], [2].

[1] A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications, Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd, Japan, 1999.

[2] T. Sakata and T. Kawai, Photosynthesis with semiconductor powders, chapter 10 in Energy resources through photochemistry and Catalysis ed. Michael Gratzel, Academic Press Inc, USA, 1983

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son: un adecuado potencial redox de la banda de valencia, de modo que sea suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica.

Su foto-activación debe caer dentro del intervalo luz visible-UV cercano, necesariamente menor a 4.1 eV para poder aprovechar la luz solar. Además debe presentar resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad y elevada área activa.

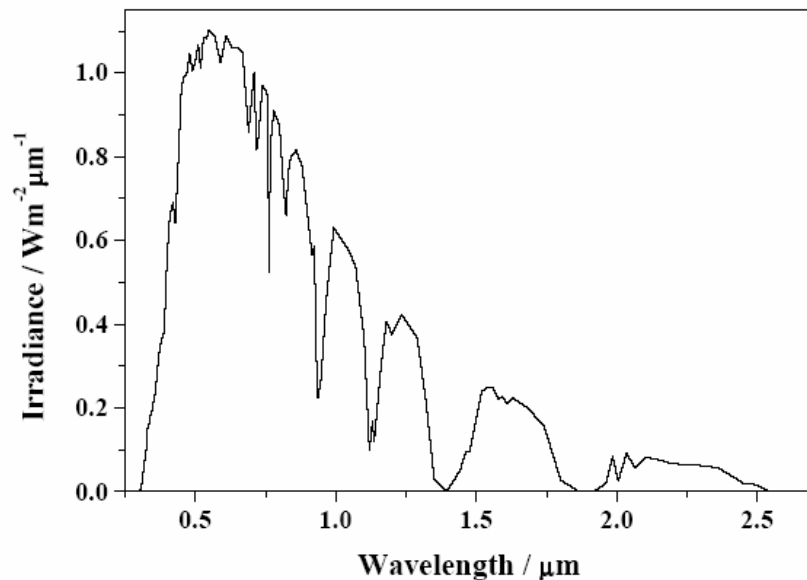
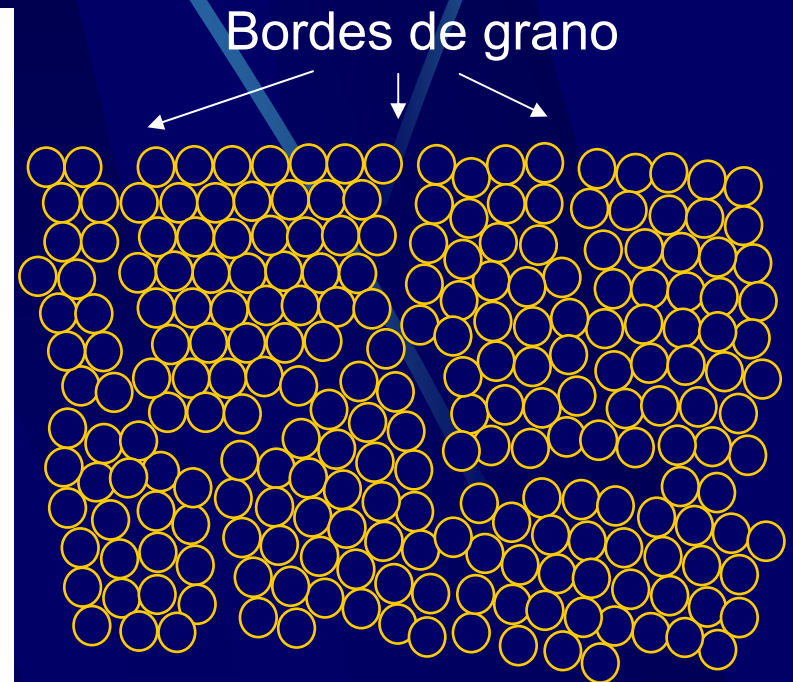


Fig. 1. Solar spectrum (ISO AM1.5)



Material nanocristalino



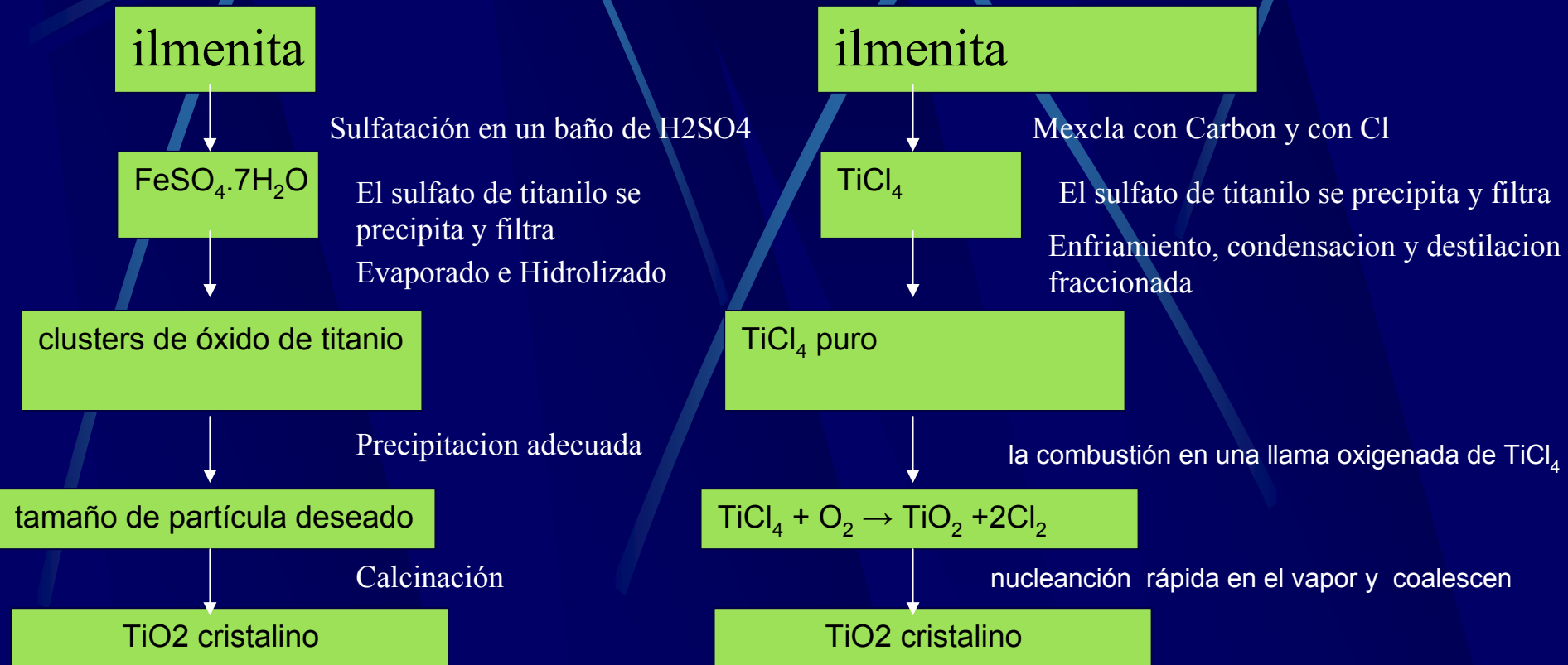
Los materiales nanocristalinos tienen la mayor razón de área-volumen

2. Síntesis de nanopartículas de TiO₂

2.1. Métodos industriales

2.1.1. Método Sulfato (47 %)

2.1.2. Método Cloro (53%)



2.1. Métodos de laboratorio

Estos métodos se emplean esencialmente para preparar materiales muy bien caracterizados a partir de soluciones acuosas o alcohólicas que contienen precursores de TiO_2 .

Los precursores usuales son :

- tetracloruro [i]
- alcóxidos de titanio [ii], [iii], [iv]

[i] K. Yanagisawa , J. Ovenstone, J. Phys. Chem. B. , 103 (1999) 7781

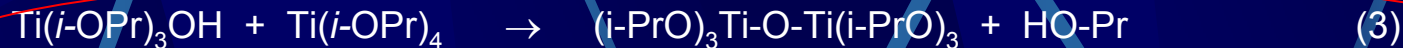
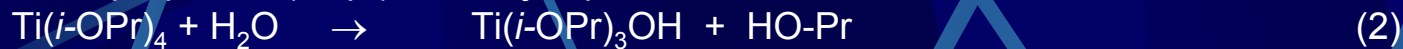
[ii] T. Wen, J. Gao., J. Shen., Z. Zhou , J. Mater. Sci., 36 (2001) 5923

[iii] P.Falaras, A. P. Xagas , J. Mater. Sci., 37 (2002) 3855

[iv] T. Sugimoto, X. Zhou, A.Muramatsu , J. Colloid and Int. Sci. , 252 (2002) 339

2.1. Métodos de laboratorio

Las reacciones involucradas en la hidrólisis de alcóxidos [1] se muestran a continuación, usando el *iso*-propóxido (*i*-Opr) como ejemplo:



condensación

Dependiendo de la cantidad de agua, pueden continuarse dando

polímeros (defecto estequiométrico de agua) o
partículas (en exceso de agua).

Las condiciones hidrotermales, que corresponden a temperaturas y presiones superiores a 100 °C y 0,1 Mpa respectivamente (en autoclaves a presión), se han usado con éxito para llevar a cabo la peptización, resultando nanopartículas cristalinas desagregadas y con bajo contenido de impurezas [\[i\]](#), [\[ii\]](#), [\[iii\]](#).

Estas condiciones favorecen la formación de estructuras metastables, más complejas, de baja simetría y que requieren menores cambios de entropía y entalpía que en condiciones normales [\[iv\]](#).

Aunque hasta la fecha no hay un estudio sistemático que aclare el rol que juegan tales condiciones en la naturaleza de los productos de la reacción, parece ser que la naturaleza del solvente juega un rol fundamental ya que la temperatura y la presión influyen fuertemente sobre propiedades tales como la constante dieléctrica, la viscosidad, entre otras [\[v\]](#).

[\[i\]](#) A. Chemseddine y T. Moritz, Eur. J. Chem.(1999) 235

[\[ii\]](#) S.D. Burnside, V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks y M. Gratzel, Chem Mater., 10 (1998) 2419

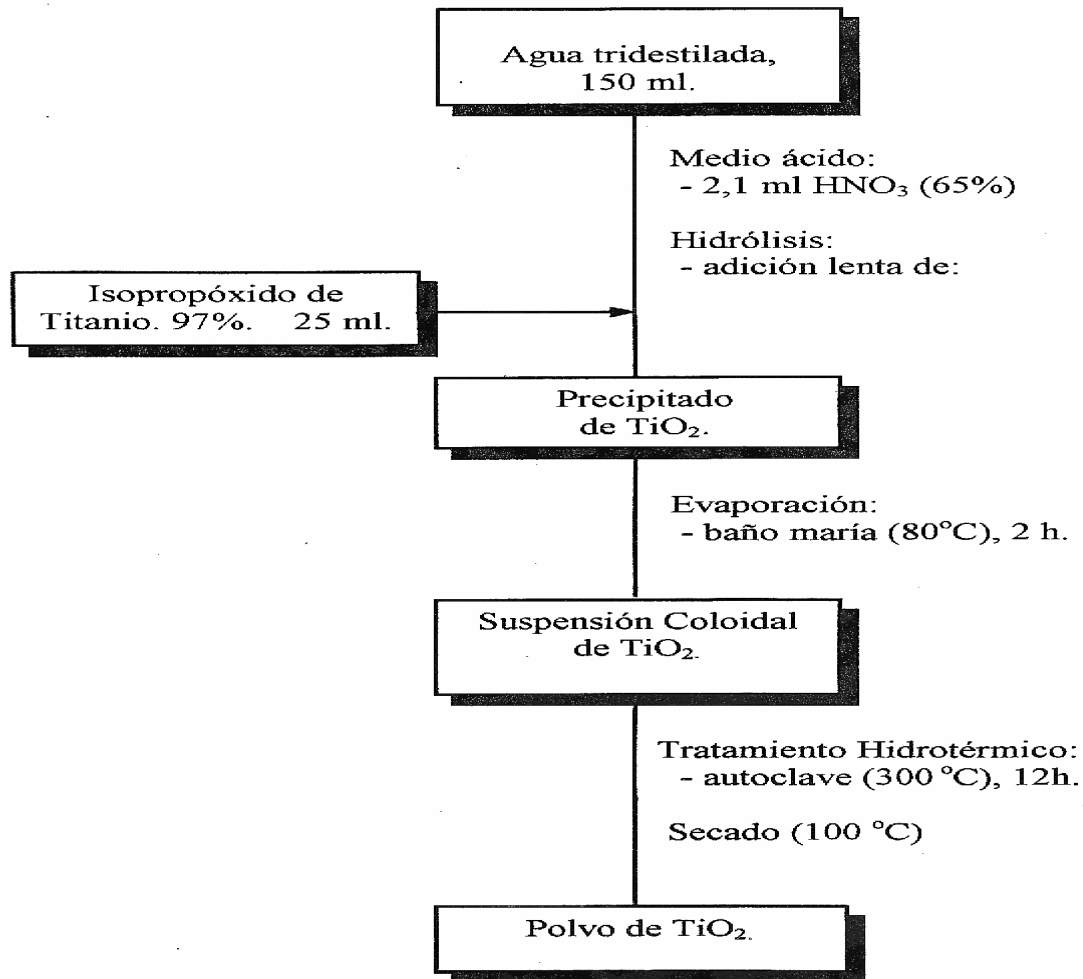
[\[iii\]](#) A. Chemseddine y T. Moritz, Eur. J. Chem.(1999) 235

[\[iv\]](#) A. Stein, S.W. Sëller, T.E. Mallouk, Science 259 (1993) 1558

[\[v\]](#) J.P Jolivet, M. Henry and J. Livage, Water and cations in aqueous solution in Metal oxide chemistry and synthesis, John Willey & sons, LTD, England, 2000

Fabricación de nano polvos de TiO₂

Diagrama de Flujo “Preparación de Polvos de TiO₂”



La preparación de partículas se lleva a cabo en tres pasos principales:

- Hidrólisis
- Peptización
- Tratamiento Hidrotérmico

Las partículas obtenidas del tratamiento hidrotérmico se llevan al rotavapor ,

El pH del medio juega un rol muy importante determinando las velocidades de hidrólisis y condensación.

El pH también influye sobre la estructura cristalina del TiO_2 ,

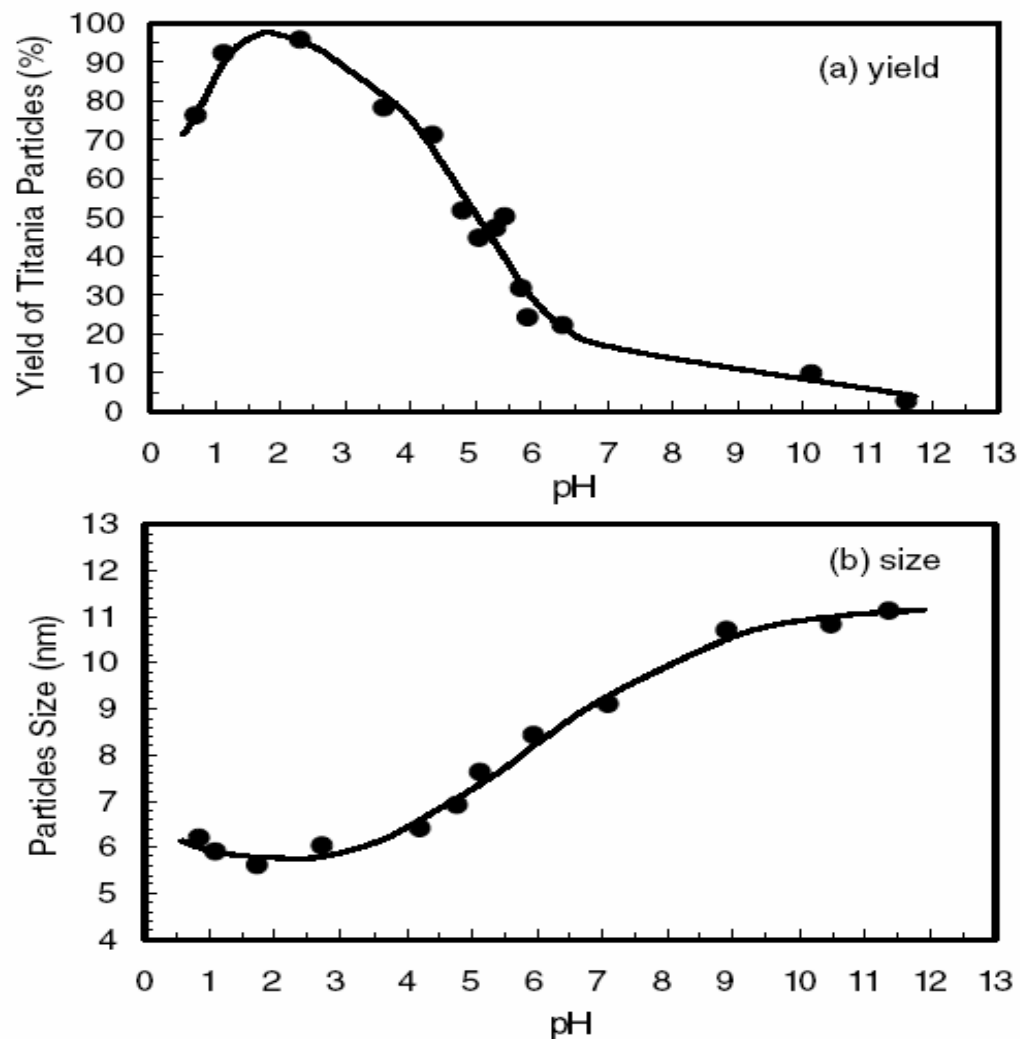


FIG. 10. (a) The yield of TiO_2 particles, as a function of the initial pH, after aging 0.25 mol dm^{-3} $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel at 100°C for 30 min in the presence of NaClO_4 to adjust the ionic strength to 0.10. (b) The mean size of TiO_2 as a function of the initial pH after aging the $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel at 100°C for 24 h, where TiO_2 yield $\sim 100\%$ for a pH < 7 , $\sim 70\%$ at pH 9.0, and $\sim 0\%$ at pH 11.6.

3. Fotocatalizadores soportados como películas

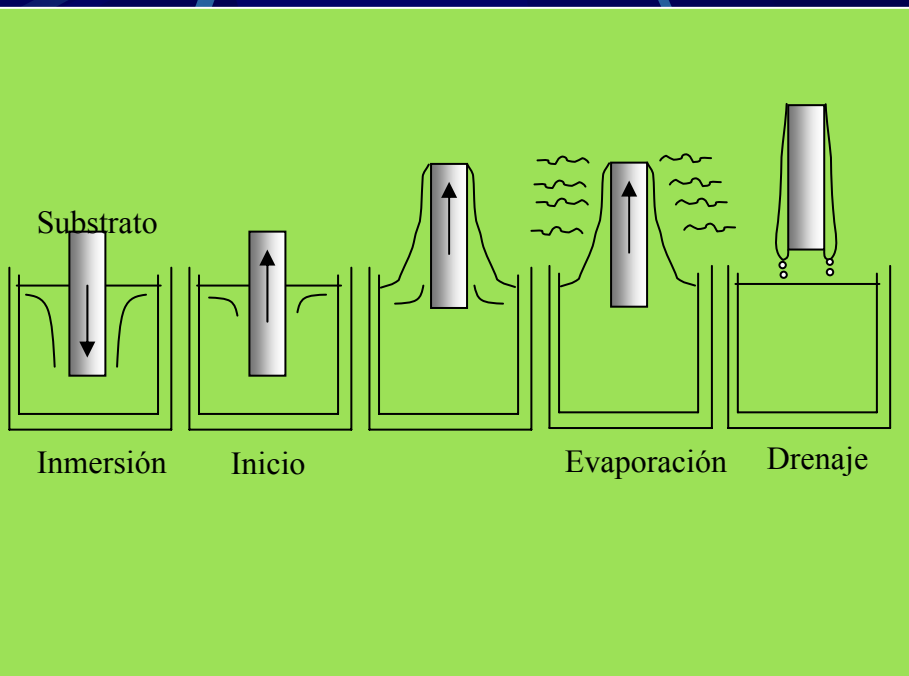
A que se conoce como “Película Delgada”?

Película = capa de un material sobre un substrato

3.1. Métodos de depósito que utilizan suspensiones en fase líquida.

3.1.1. Dip-coating:

Se sumerge el sustrato en el sol, se lo mantiene inmerso durante un tiempo, y luego se lo extrae a velocidad controlada



U velocidad con la que se retira el sustrato

η la viscosidad del líquido η

son suficientemente grandes, tensión superficial es desprec. el espesor h resulta de

$$h = 0.8(\eta U / \rho g)^{1/2}$$

ρ densidad y del drenaje producido por la fuerza de gravedad g ,

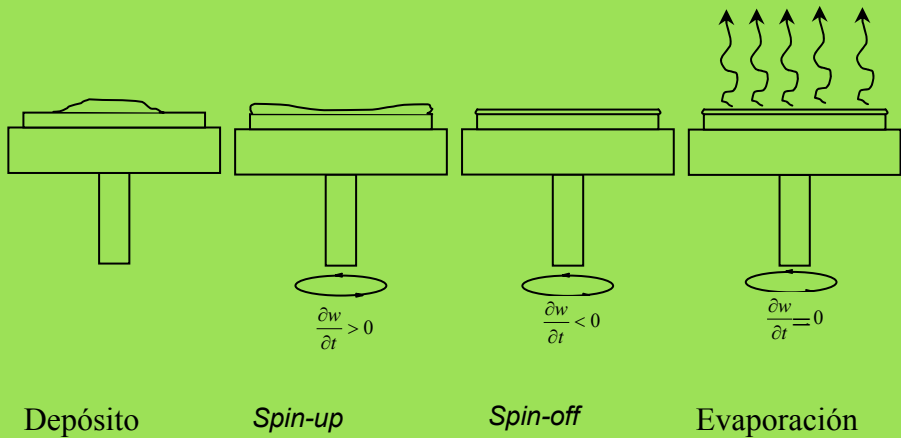
En los procesos sol-gel, η y U no son en general suficientemente grandes, y debe considerarse el efecto de la tensión superficial, que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial γ , paralela a la de gravedad:

$$h = 0,94(\eta U) \gamma^{-1/6} (\rho g)^{1/2}$$

Figura 2. Etapas del proceso de *dip-coating*.

3.1. Métodos de depósito que utilizan suspensiones en fase líquida.

3.1.2. Spin-coating:



El espesor de una película describe por la ecuación

$$h(t) = h_0 / (1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 t / 3\eta)^{1/2}$$

h_0 es el espesor inicial,
 t es el tiempo
 ω la velocidad angular;
 ρ y η se suponen constantes.

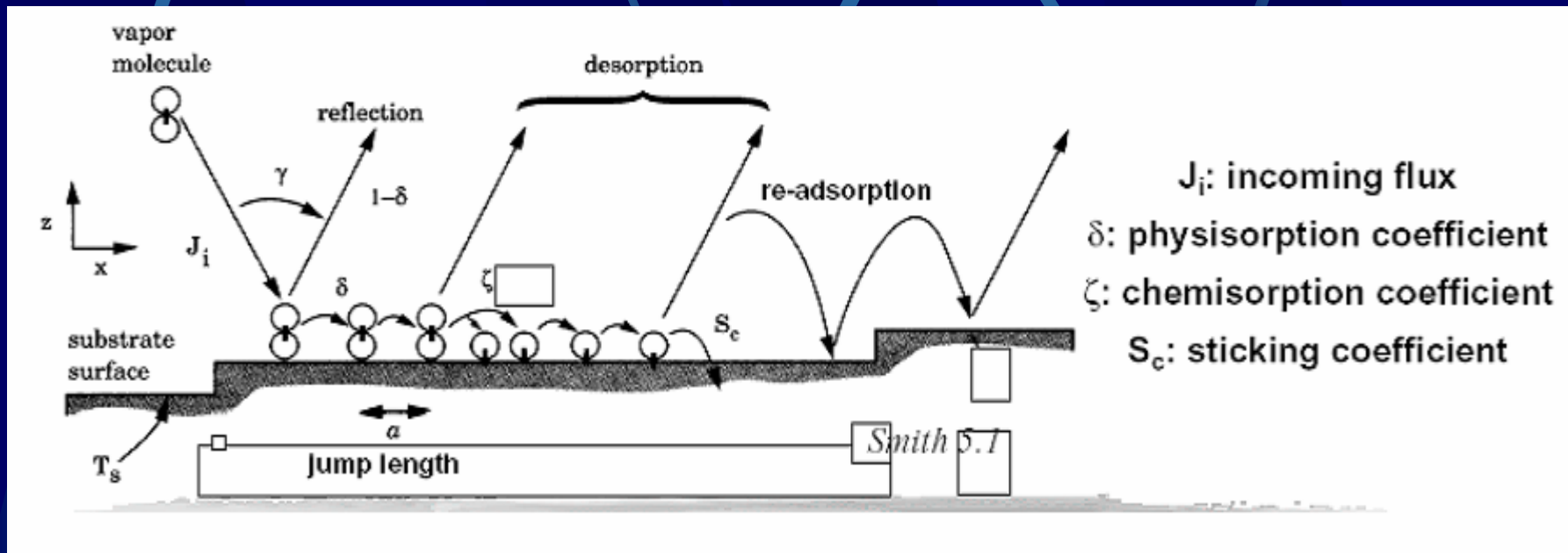
Figura 2. Etapas del proceso de *spin-coating*.

3.2. Métodos de depósito que utilizan fase gaseosa o vapor

Crecimiento de películas delgadas:

Pasos básicos:

- 1) Adsorción (fisisorción) de átomos o moléculas
- 2) Difusión superficial
- 3) Formación de enlaces molécula-molécula y substrato-molécula (quimisorción)
- 4) Nucleación: agregación de átomos o moléculas
- 5) Estructura y formación microestructural (amorfo, policristalino, monocristalino, defectos, rugosidad, etc)
- 6) Cambios en la película, e.g. Difusión, crecimiento cristalino, etc.



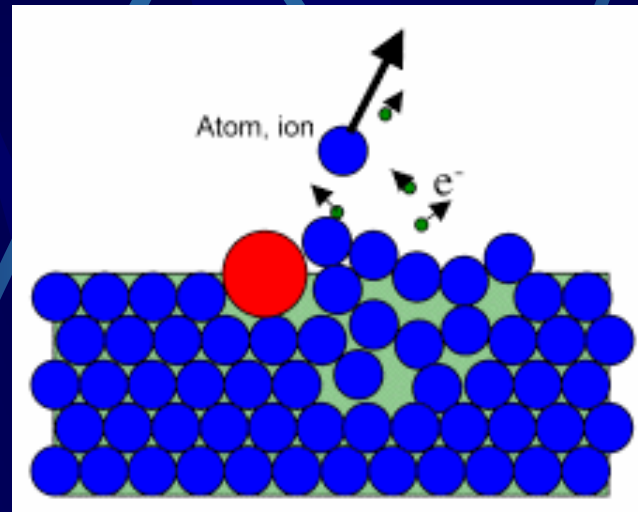
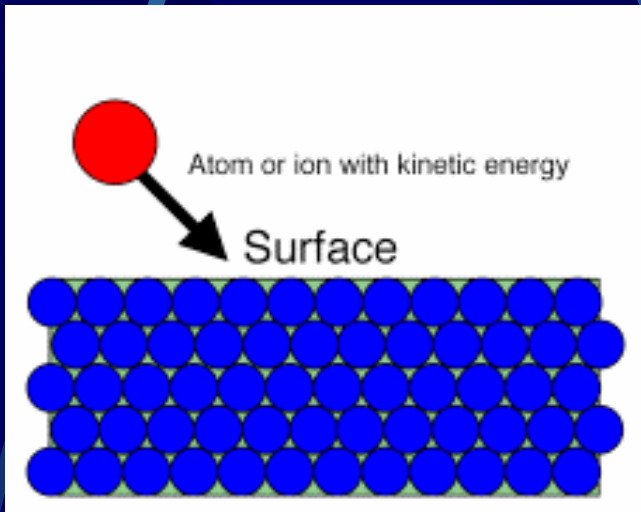
ζ : Fracción de moléculas que se disocian y forman un enlace químico ;

S_c : Fracción de moléculas que están adsorbidas en la escala de tiempo experimental ;

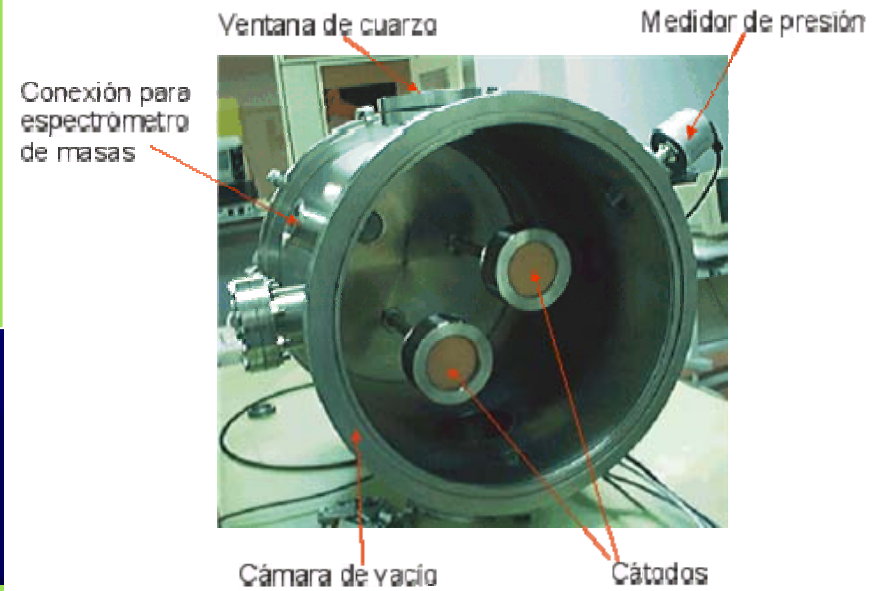
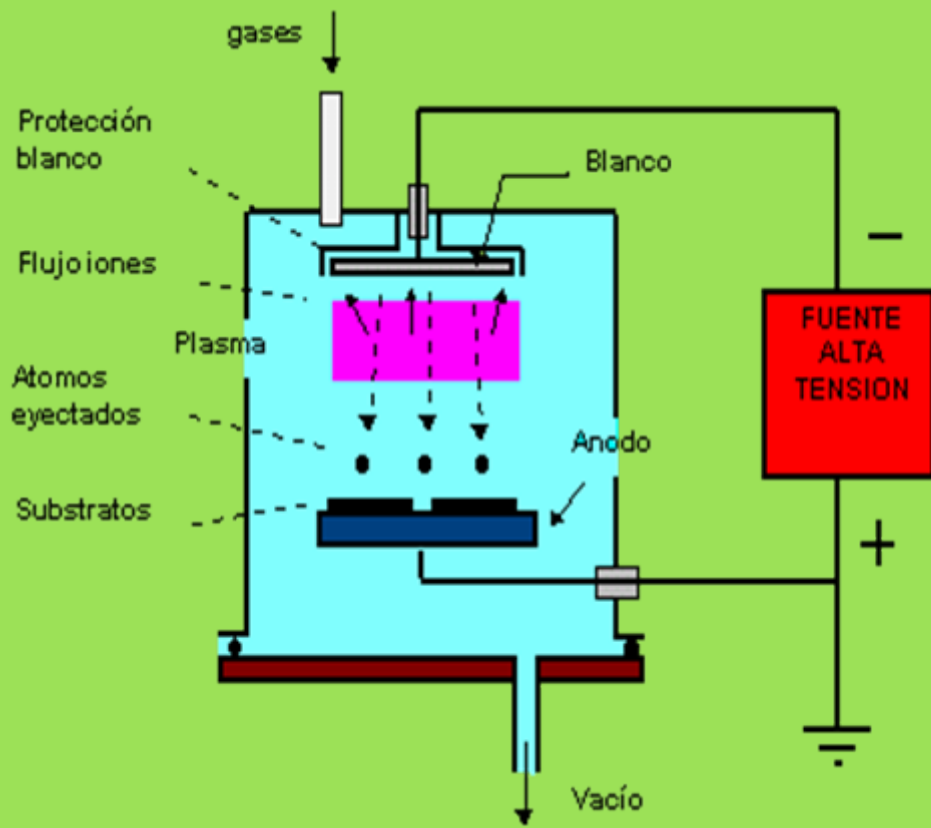
3.2.1. Bombardeo (sputtering)

Se logra la desmovilización de átomos por el bombardeo de iones rápidos, pesados y no reactivos de un gas noble “Estamos ante un tipo de billar atómico”.

Los iones son extraídos de un plasma, las energías típicas de los iones 500 eV...10keV, mientras que las energías de enlace son de 1-5 eV



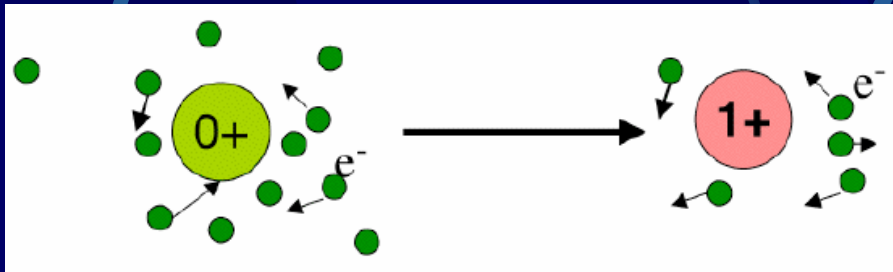
El impacto de un átomo o ion en una superficie produce el “sputtering”, debido a una transferencia en el momentum de la partícula que llega. A diferencia de muchas otras tecnicas en fase vapor, en este caso no hay fundicion del blanco



Que es un plasma?

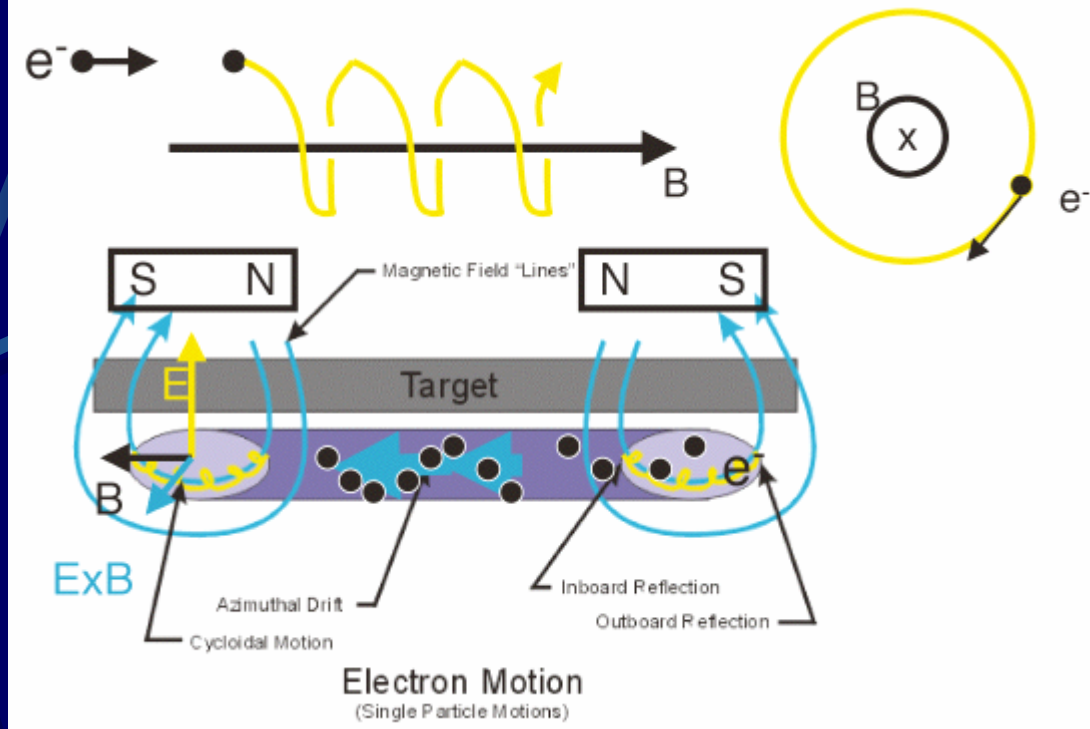
El plasma es un fluido de iones positivos y electrones, en un estado electrico casi neutral. El recipiente que contiene este fluido esta formado por campos eléctricos y magnéticos.

En muchas aplicaciones de recubrimientos plasmaticos, los iones positivos son generados por colisiones entre partículas neutras y electrones energéticos. Los electrones en un plasma son altamente mobiles, especialmente si los comparamos con los grande iones (por ejem. El Argon para el caso del sputtering)

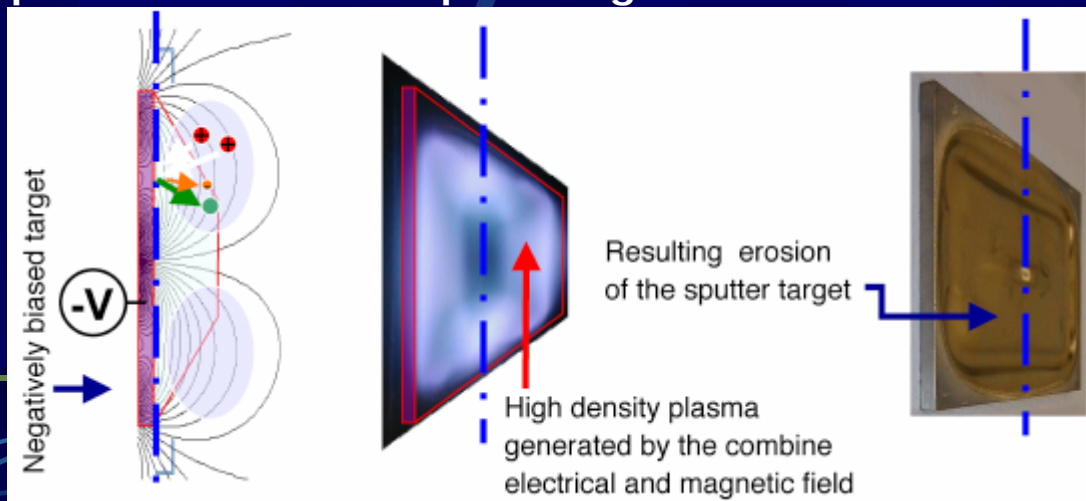


Conversion de un atomo neutro en un ion mediante colisiones electrónicas en un plasma.





Magnetron Sputtering El confinamiento entre un target bajo un potencial negativo y un campo magnetico produce plasma denso . Altas densidades de iones son generados en el plasma confinado y estos iones son atraidos por el target negativo produciendose un "sputtering" a altas razones de depósito.



Sputtering reactivo:

Un gas inerte es mezclado con un gas reactivo (N_2 , H_2 , O_2 , S_2 , CH_2 , CH_4 ...)

Estas moléculas se disocian en el plasma y reaccionan con los átomos eyectados del blanco bajo “sputtering” pudiéndose formar Nitruros, hidruros, óxidos, sulfuros, carburos, etc.

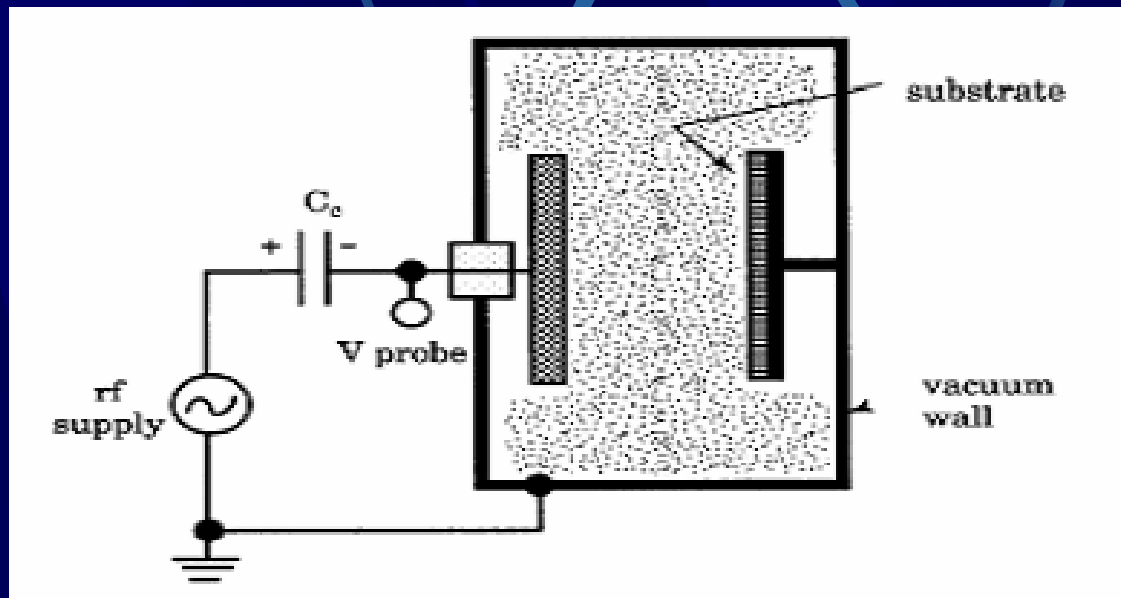
Las presiones parciales del Ar/x determinan la estequiometría



Sputtering de radiofrecuencia RF

Con este tipo de fuente se puede realizar sputtering sobre materiales no conductivos

Se usa un frecuencia rf de (13.56 MHz), la cual es situada entre la frecuencia de plasma del ion y la frecuencia de plasma del electrón. La razón de depósito es directamente proporcional a la potencia rf aplicada al cátodo

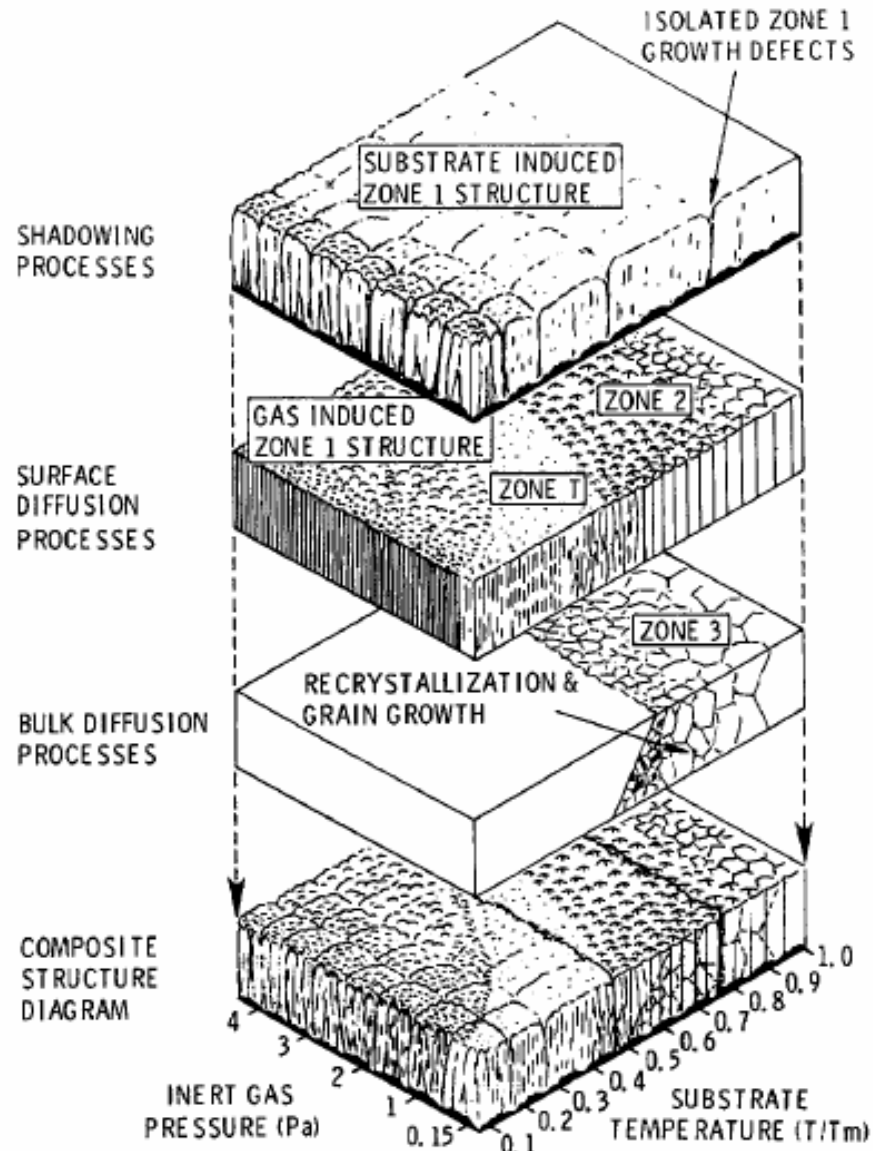


Evolución microestructural

Coalescencia del primer núcleo hasta formar un film continuo

Parámetros esenciales:
Razón T_s/T_M (energía térmica) pequeña

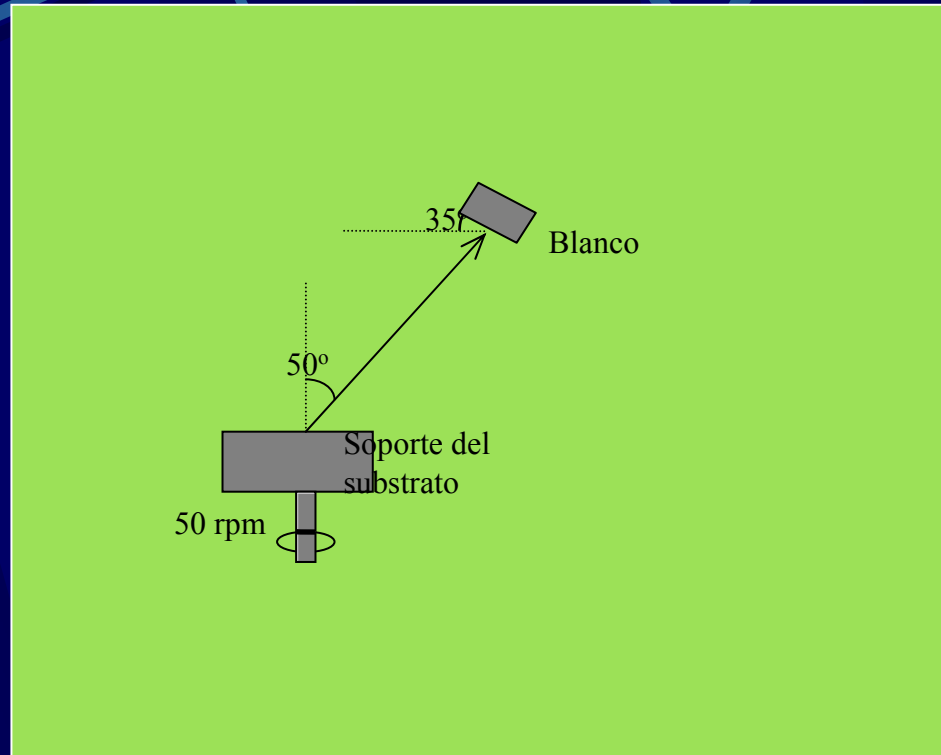
Estructura mediante el modelo de zonas, válido para PDV, CVD y para metales, semiconductores y aislantes



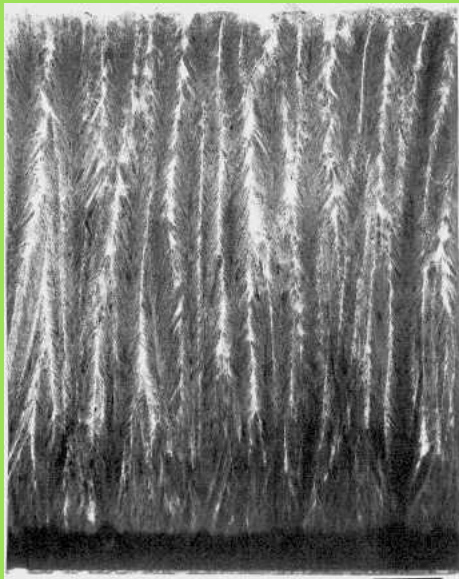
Ohring 5.12

superposition of physical processes which establish structural zones

3.2.1. Bombardeo (sputtering)

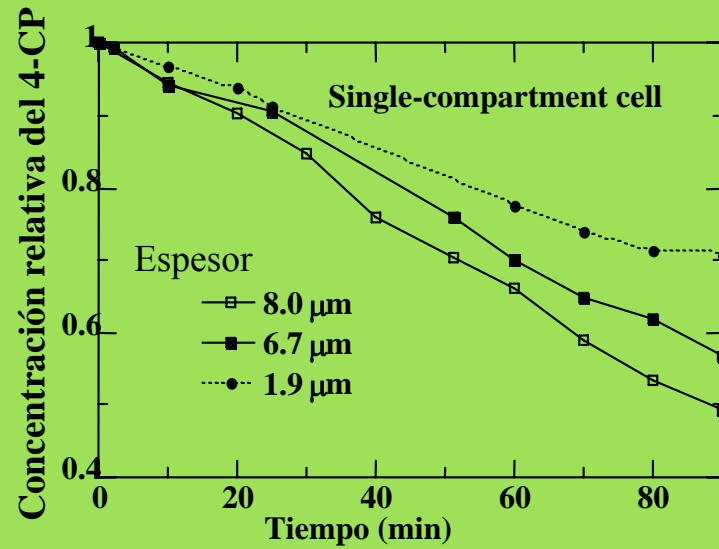


3.2.1. Bombardeo (sputtering)

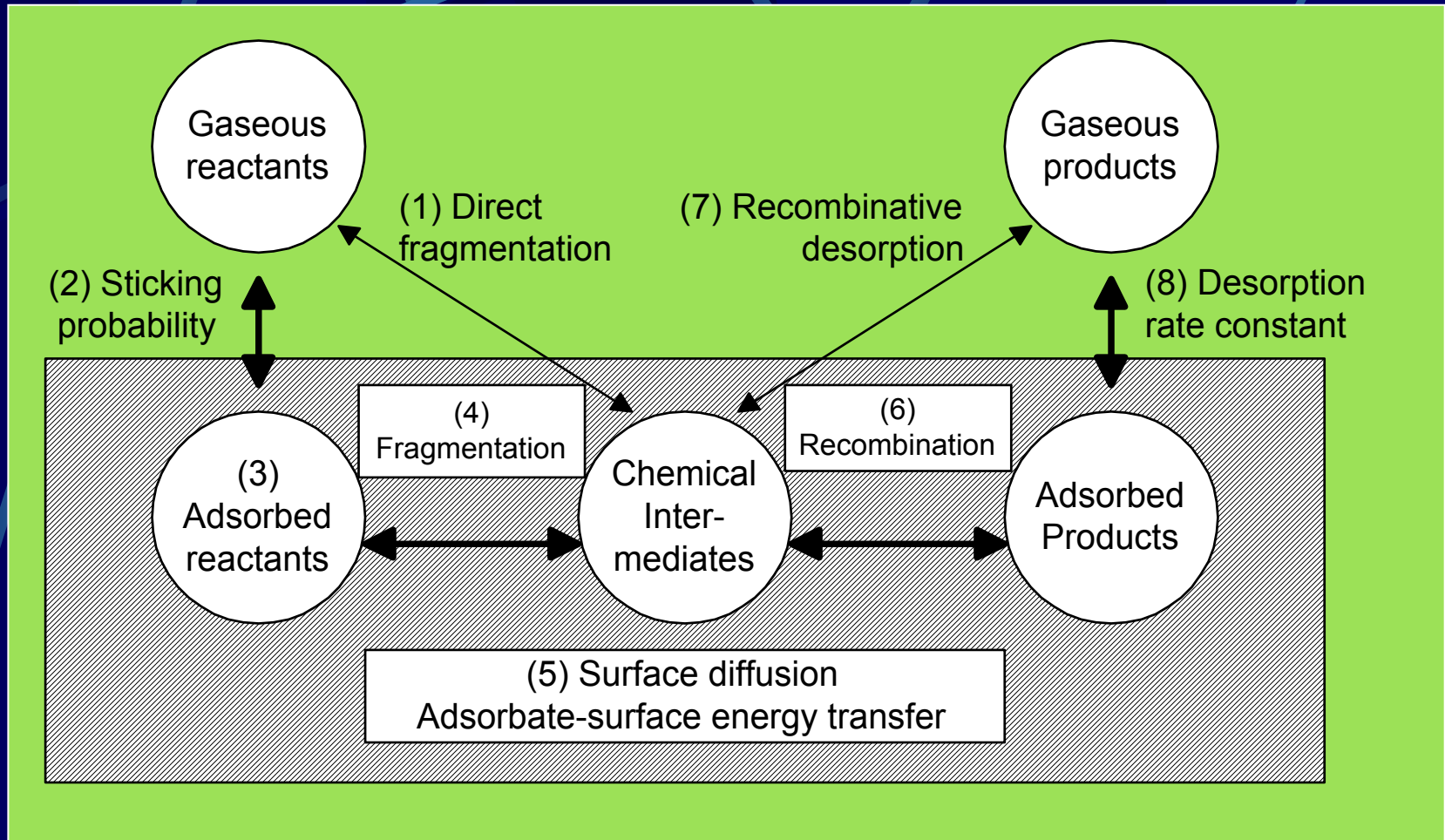


d=8 μm

1 μm

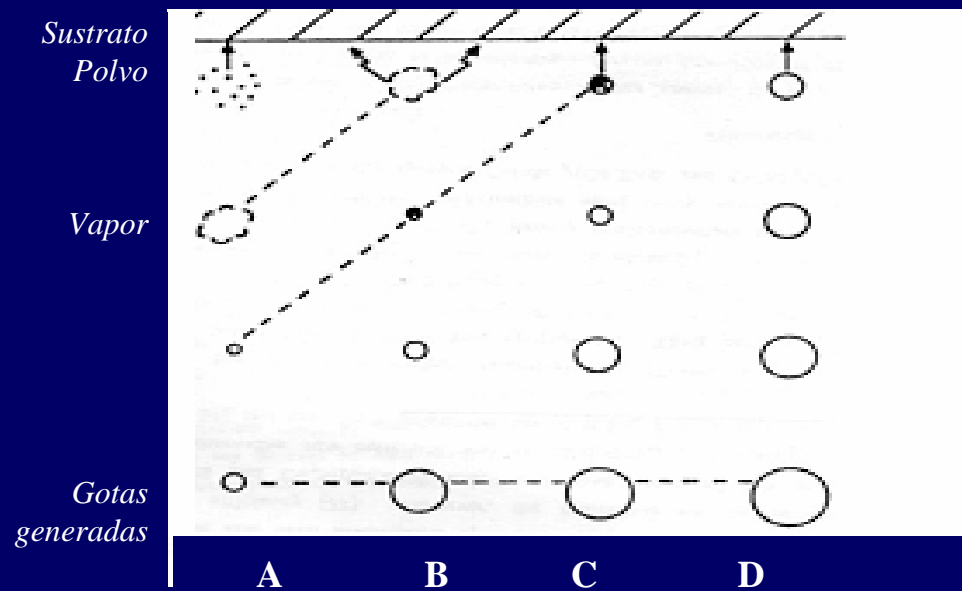
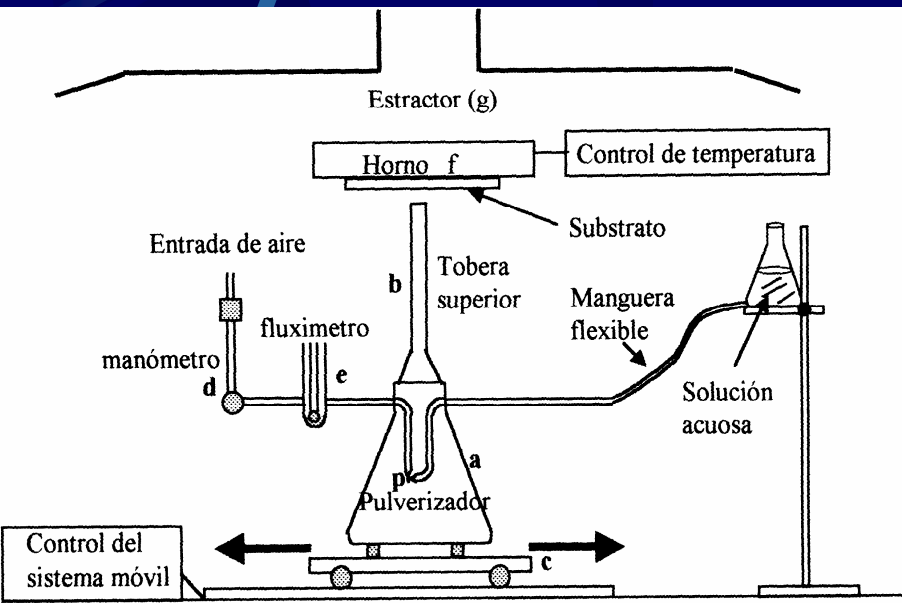


3.2.2. Depósitos por reacción química desde vapor (CVD)



Thermal CVD

Sistema de depósito del Rocío pirolítico.



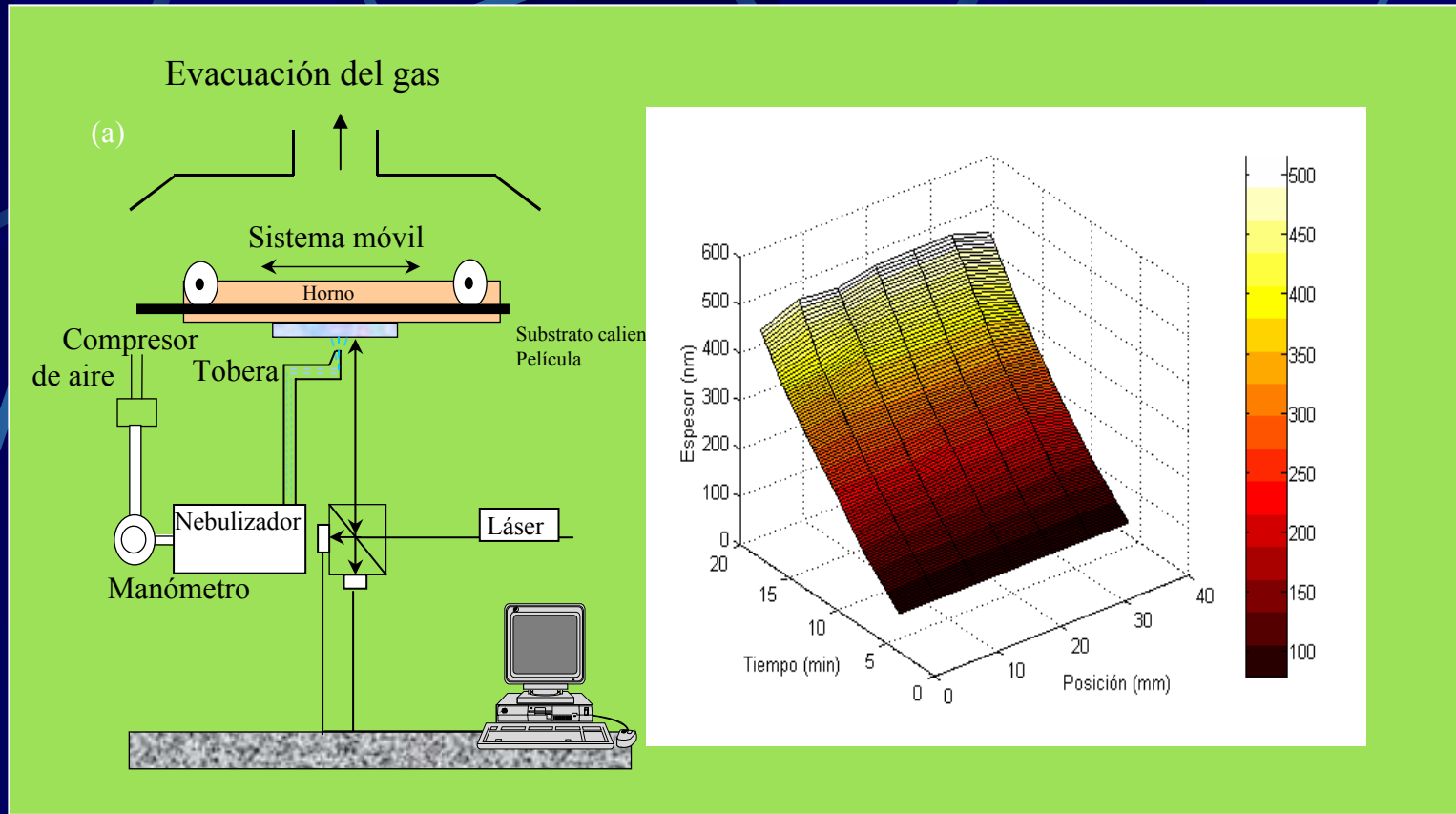


Figura 6. (a) Sistema de depósito por rociado pirolítico, con sistema de medida *in situ* del espesor; (b) espesor en un perfil de la película de ZnO obtenido durante el depósito

Interpolación

$$d = d_o + v_d t$$

(1)

$$\sigma = \sigma_o + v_\sigma t$$

(2)

donde, d es el espesor y σ el factor de rugosidad, t is el tiempo de depósito, d_o y σ_o son los parametros a ser interpolados; v_d y v_σ son las razones de crecimiento del espesor y del factor de rugosidad superficial. Cuando el haz de luz pasa a traves de la película, la diferencia de fase ϕ es

$$\phi = 4\pi n_1 d / \lambda$$

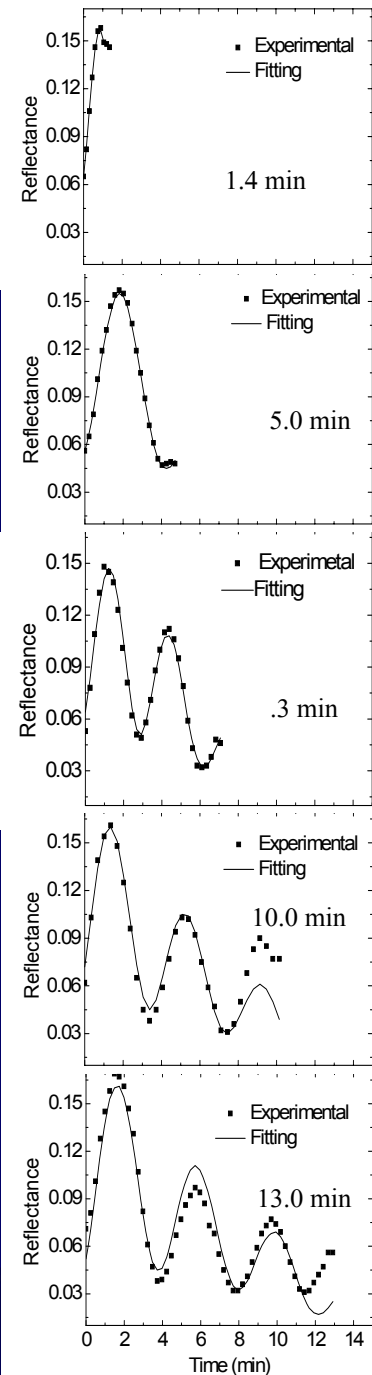
(3)

La reflectividad normal para un haz de longitud de onda λ , en un sistema formado por aire-película-substrato y considerando que $\sigma \ll \lambda$, is given by :

$$r = \frac{r_{01} e^{-8(\pi\sigma/\lambda)^2 n_0} + t_{01} e^{-2(\pi\sigma/\lambda)^2 (n_1 - n_0)^2} t_{10} e^{-2(\pi\sigma/\lambda)^2 (n_0 - n_1)^2} e^{i\phi} r_{12}}{1 - r_{12} r_{10} e^{-8(\pi\sigma/\lambda)^2 n_1} e^{i\phi}}$$

(4)

donde, r_{ij} y t_{ij} las amplitudes de los coeficientes de reflexión y transmisión de Fresnel, con i y j denotando los medios, 0 (aire), 1 (ZnO film) and 2 (substrato de vidrio), respectivamente. Además, n_1 is el índice de refracción de la película; $n_o = 1.00$ es el índice de refracción del aire y n_2 es el índice de refracción del substrato, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$.



Condiciones para obtención de las películas por rocío pirolítico

Acetato de Zinc dihidratado, 0.1 M

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99-102%

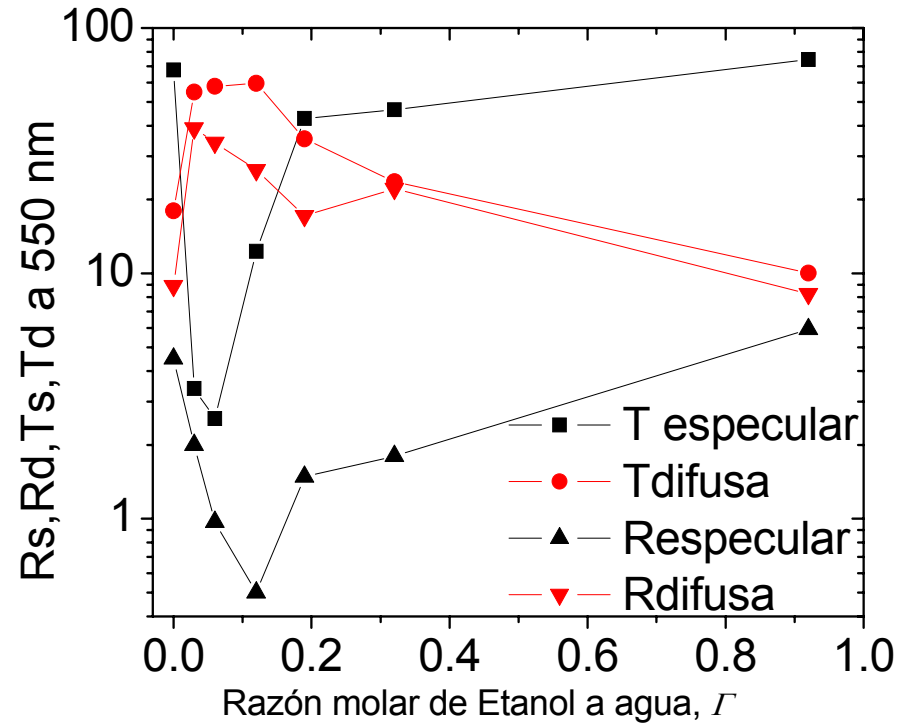
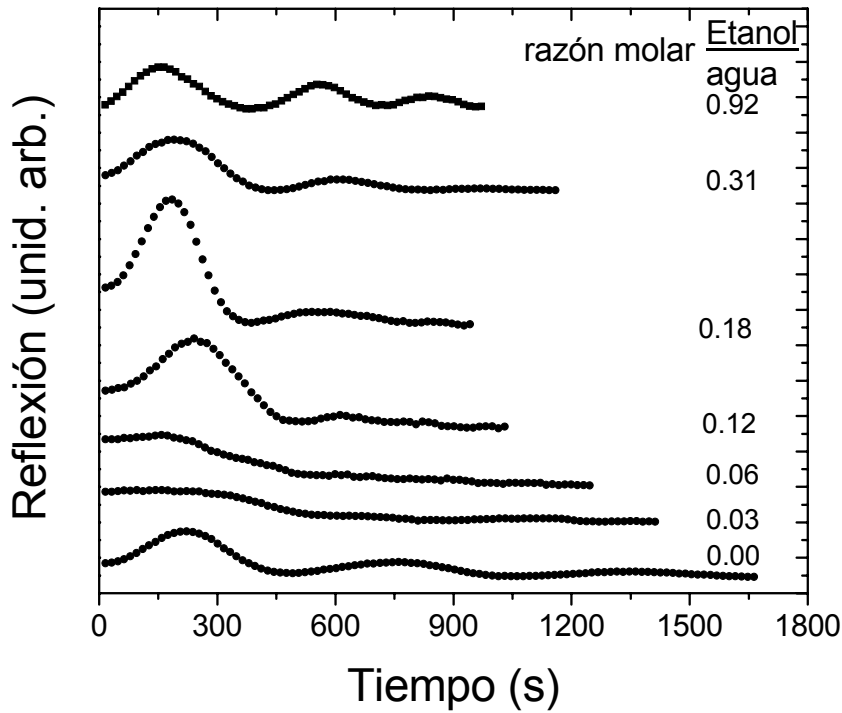
← Acido acético Glacial, CH_3COOH , 99.7%

Complejos de zinc pH: 2, 3, 4, 5

← Rociado pirolítico

Películas de ZnO

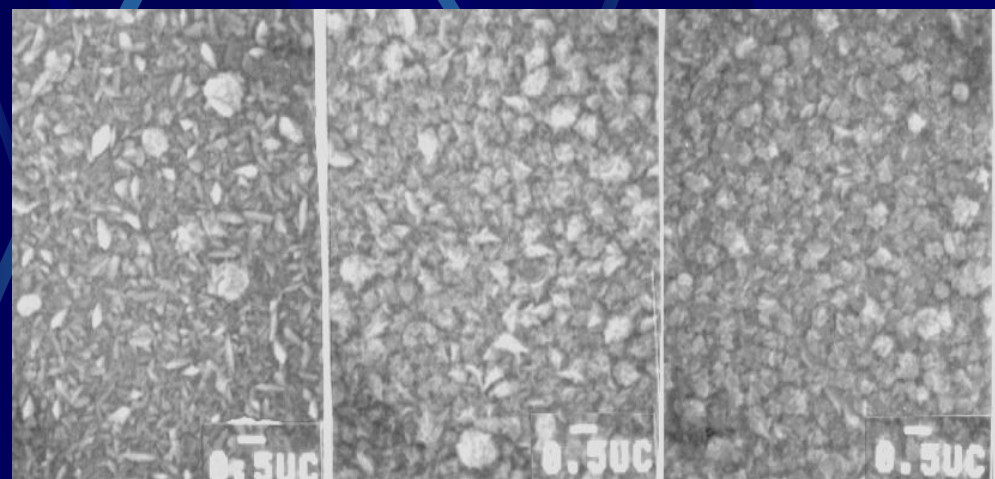
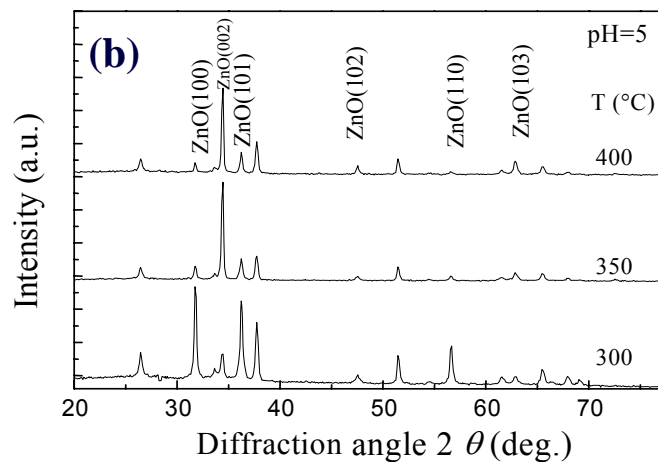
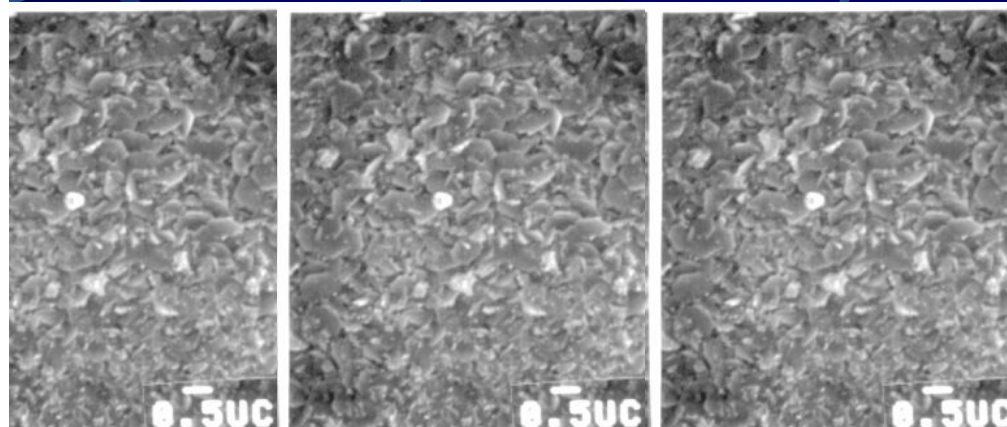
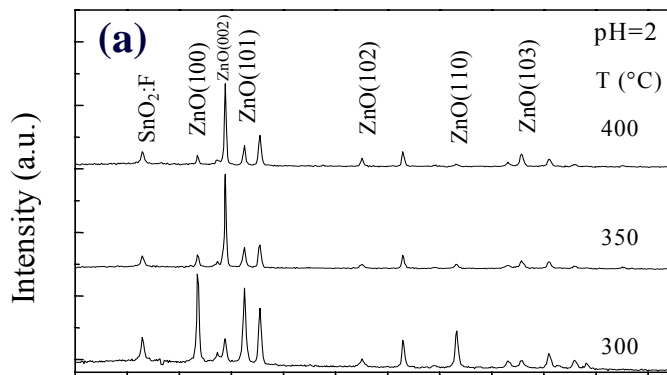
- | | |
|-----------------------------|-------------------------|
| • Temperatura del sustrato: | 300°C, 350°C y 400°C. |
| • Sistema móvil: | Amplitud=6.5 cm |
| • Frecuencia de oscilación: | 6 osc/ min. |
| • Presión y flujo de aire: | 196.13 KPa, 4.5 lt/min. |
| • Tiempo de deposición: | 1 hora. |
| • pH de la solución: | 2, 3, 4 y 5 |
| • Sustrato: | $\text{SnO}_2:\text{F}$ |



a) Reflectancia normal in-situ obtenida como función del tiempo para películas de ZnO fabricadas por rociado pirolítico. b) Transmitancia y reflectancia de las películas de ZnO a 550 nm. Cada curva corresponde a la relación molar etanol a agua en la solución precursora.

Influencia del pH de la solución precursora

pH



300 °C

350 °C

400 °C

Difractogramas de rayos X y micrografías SEM para películas delgadas de óxido de cinc depositadas por rociado pirolítico a 300 °C, 350 °C y 400 °C, utilizando un pH = 2 (a) y pH= 5 (b), respectivamente.

Influencia de etanol/agua de la solución precursora $2 \mu\text{m}$

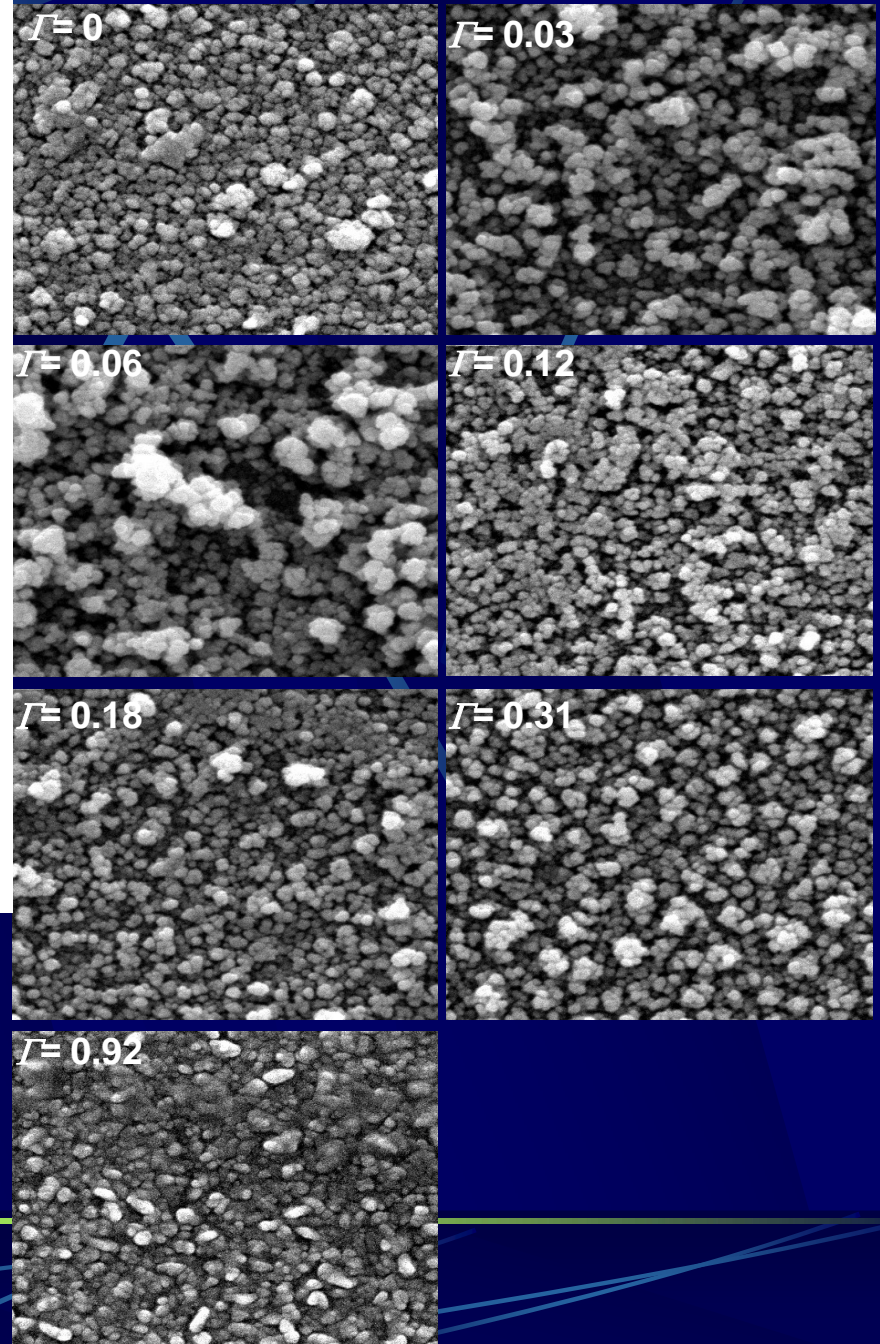
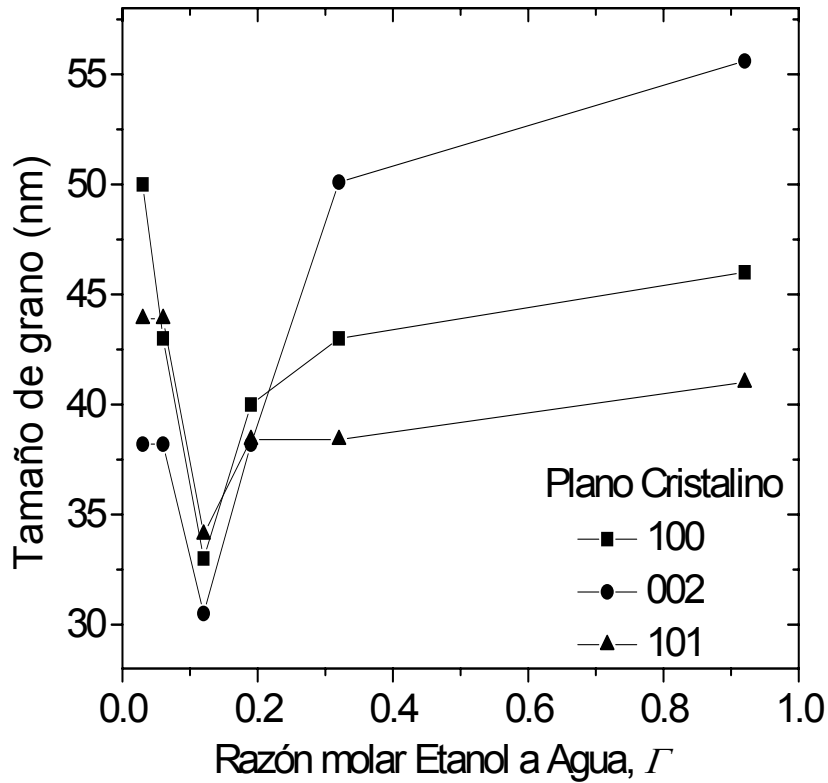
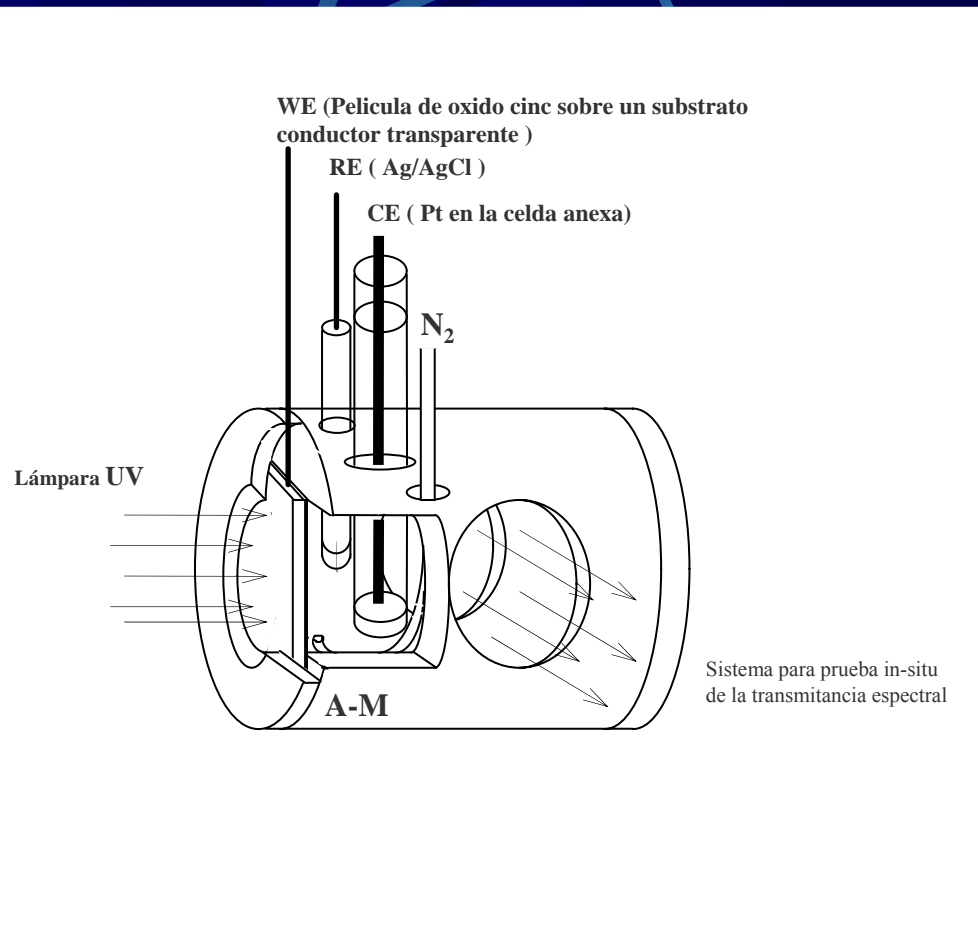


Figura 7. Tamaño de grano obtenido a partir de la difracción de rayos X y Micrografías de óxido de zinc preparadas a $\text{pH} = 4.5$ y 350 oC . Los resultados pertenecen a películas preparadas a diferentes proporciones molares de etanol / agua Γ mostradas

Degradación Fotoelectrocatalítica

- Anaranjado de metilo con una concentración de 35×10^{-5} M fue degradado con las películas de ZnO

- El sistema consistió
 - Una lámpara Philips Hg de 250 W (UV)
 - Espectrofotómetro Optometrics RS 325
 - Potenciostato Wenking POS 73 usado para medidas fotoelectroquímicas



Influencia del pH de la solución precursora

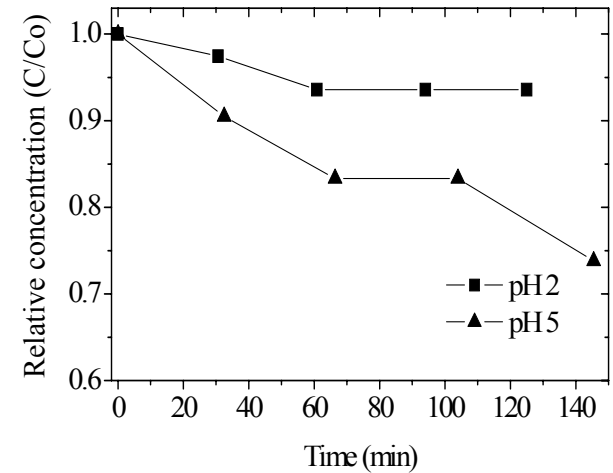
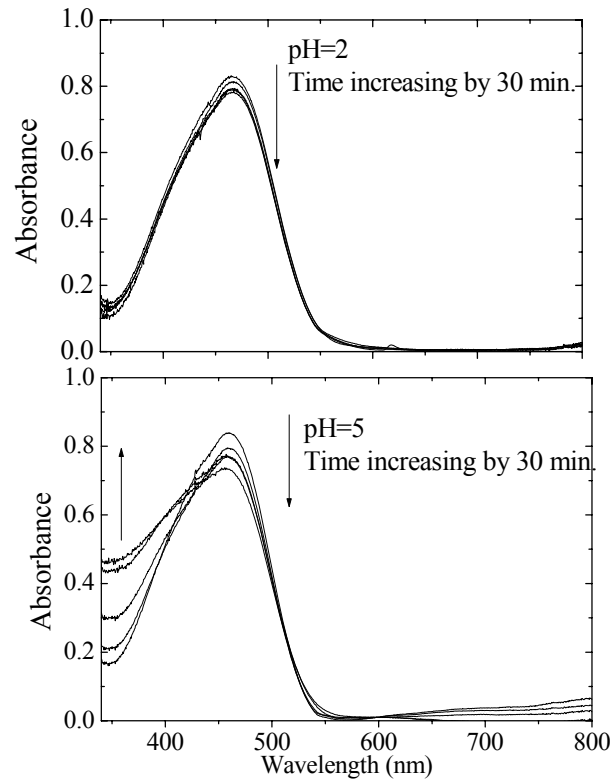
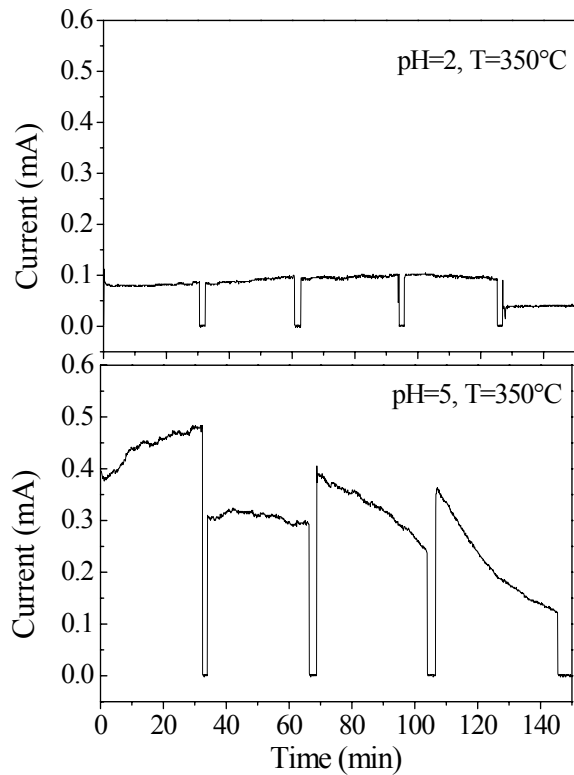
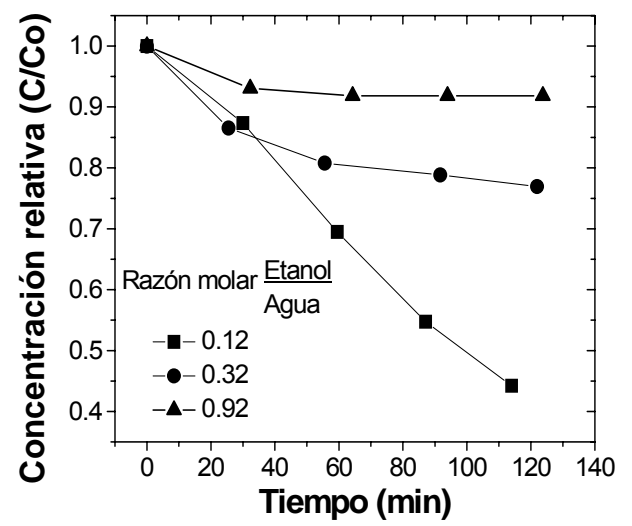
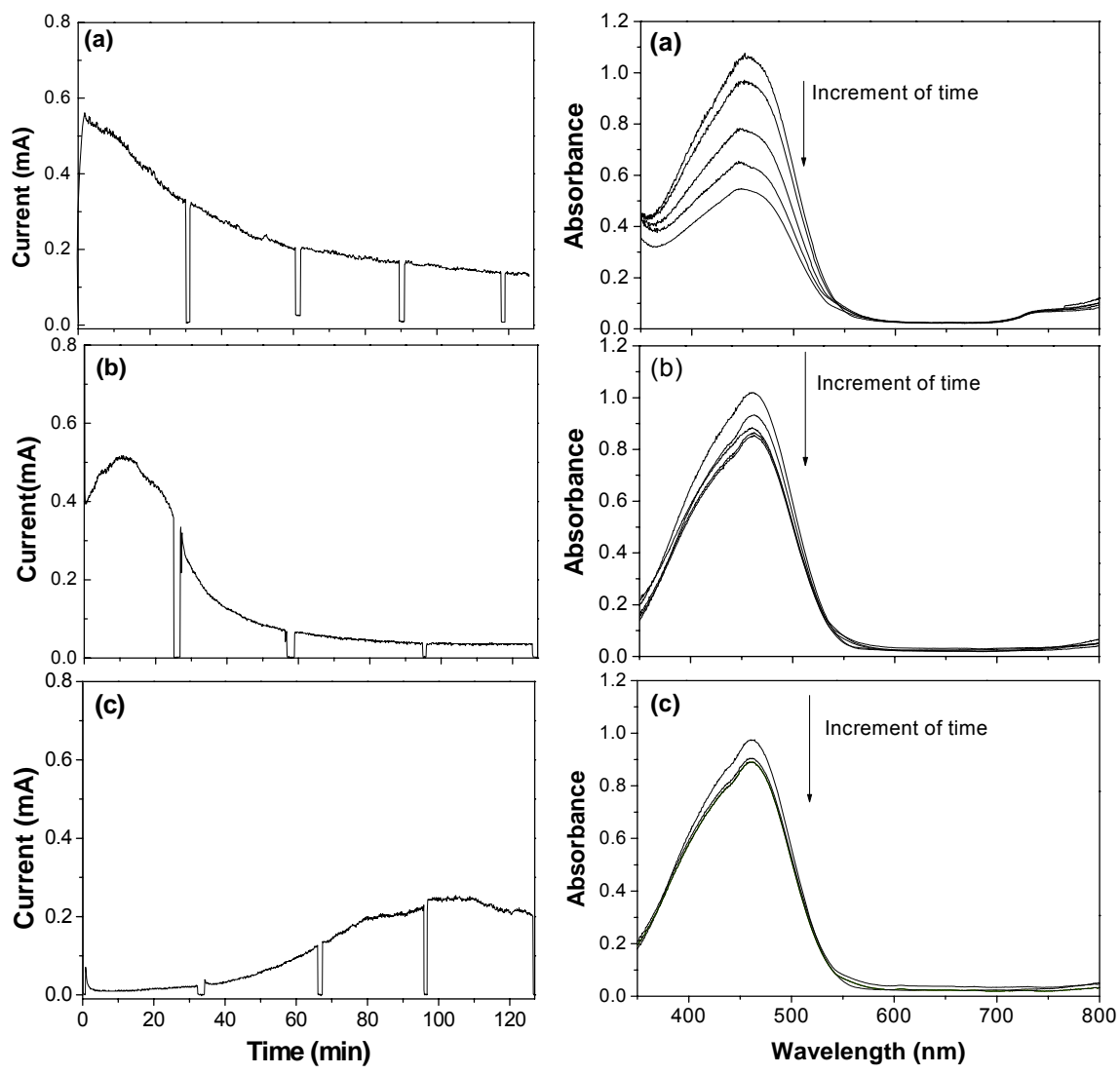


Figura 15. Fotocorriente como una función del tiempo para películas de 650 nm de espesor de óxido de zinc en 35×10^{-5} M de una solución de anaranjado de metilo bajo irradiación UV. Los datos pertenecen a películas preparadas a: (a) pH = 2, (b) pH = 5.

Figura 16. absorbancia espectral de una solución 35×10^{-5} M de anaranjado de metilo durante un experimento de fotoelectrocatalisis realizada con películas de 650 nm de espesor. Los datos pertenecen a películas preparadas a: (a) pH = 2, (b) pH = 5.

Influencia de etanol/agua de la solución precursora



TiO₂ depositado por LPCVD a varias temperaturas 257-400 oC Usando titanium tetra-tert butoxide (TTB) como precursor

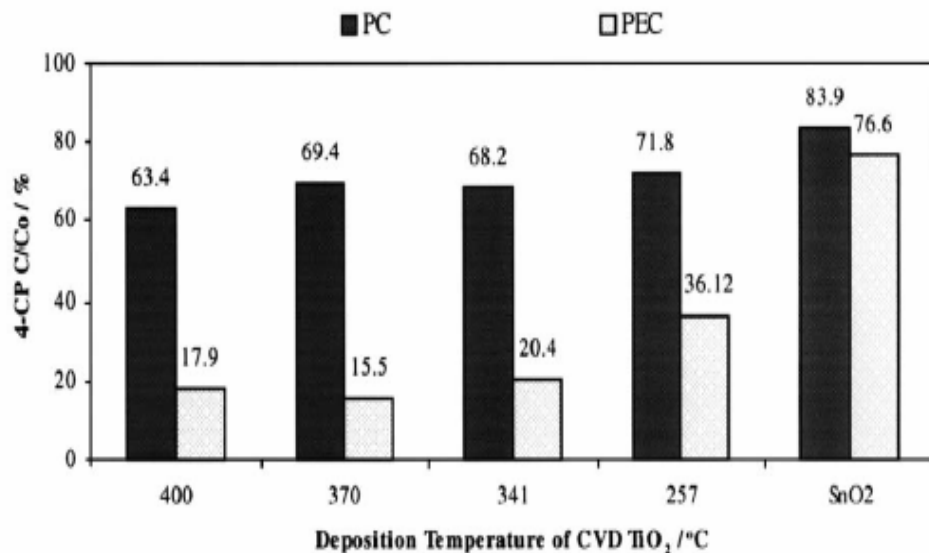


Fig. 4. PC (filled columns) and PEC (unfilled columns) degradation of 4-CP after 120 min with CVD TiO₂ film

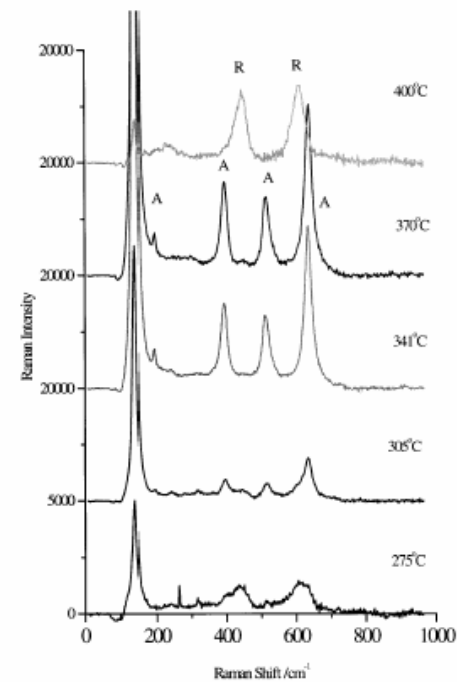


Fig. 8. Raman spectra of TiO₂ films deposited at different temperatures. Peaks associated with anatase (A) and rutile (R) are indicated.

PC= Fotocatalisis

PEC= Fotoelectrocatalisis

F. Tian, Studies of LPCVD and Anodised TiO₂ Thin Films and their Photoelectrochemical and Photochemical Properties for Destruction of Organic Effluents, PhD thesis, University of Strathclyde, Glasgow, 2001.

M.L. Hitchman, F. Tian / Journal of Electroanalytical Chemistry 538/539 (2002) 165/172 167

M.L. Hitchman, F. Tian / Journal of Electroanalytical Chemistry 538/539 (2002) 165/172 167

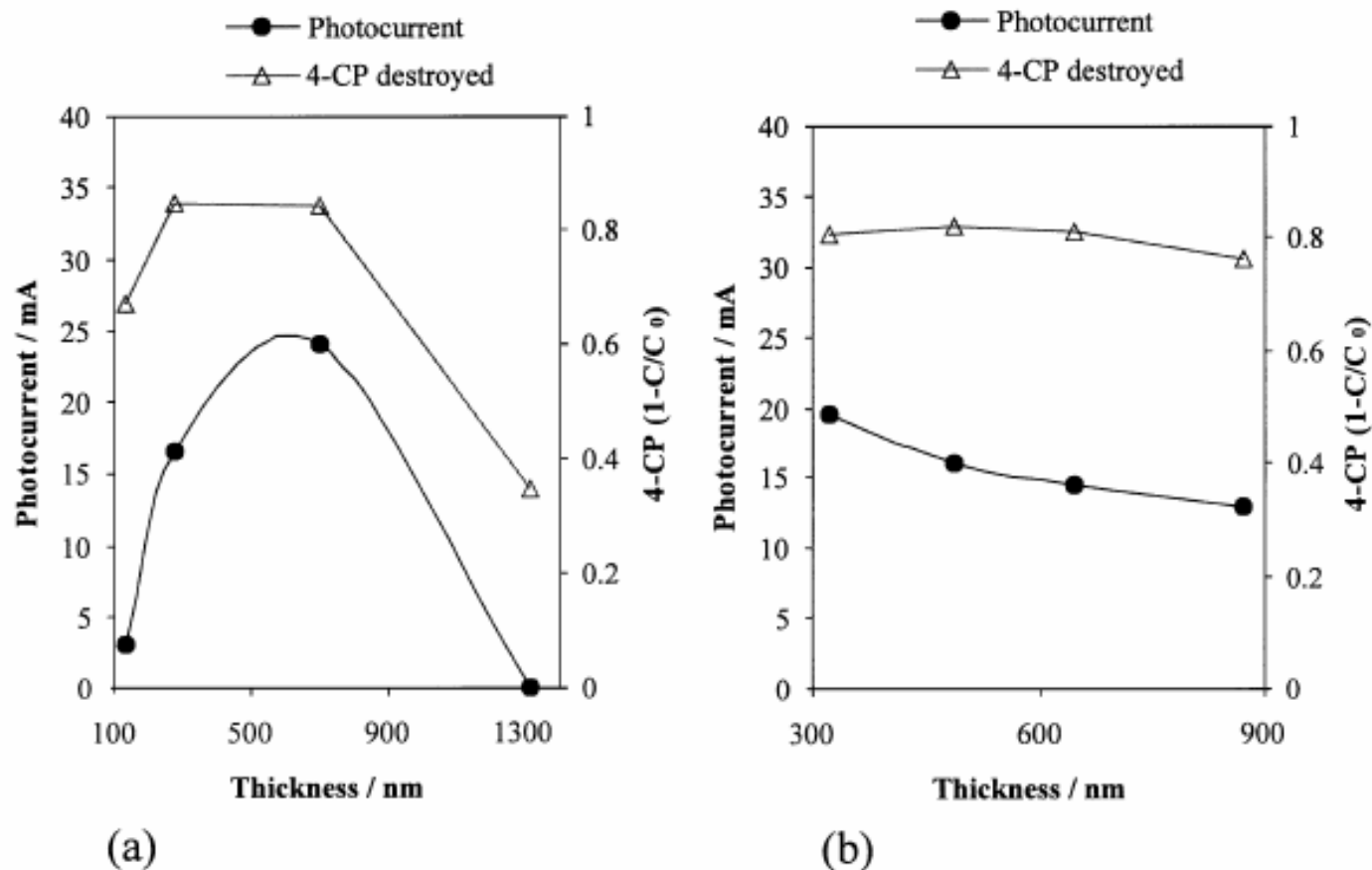
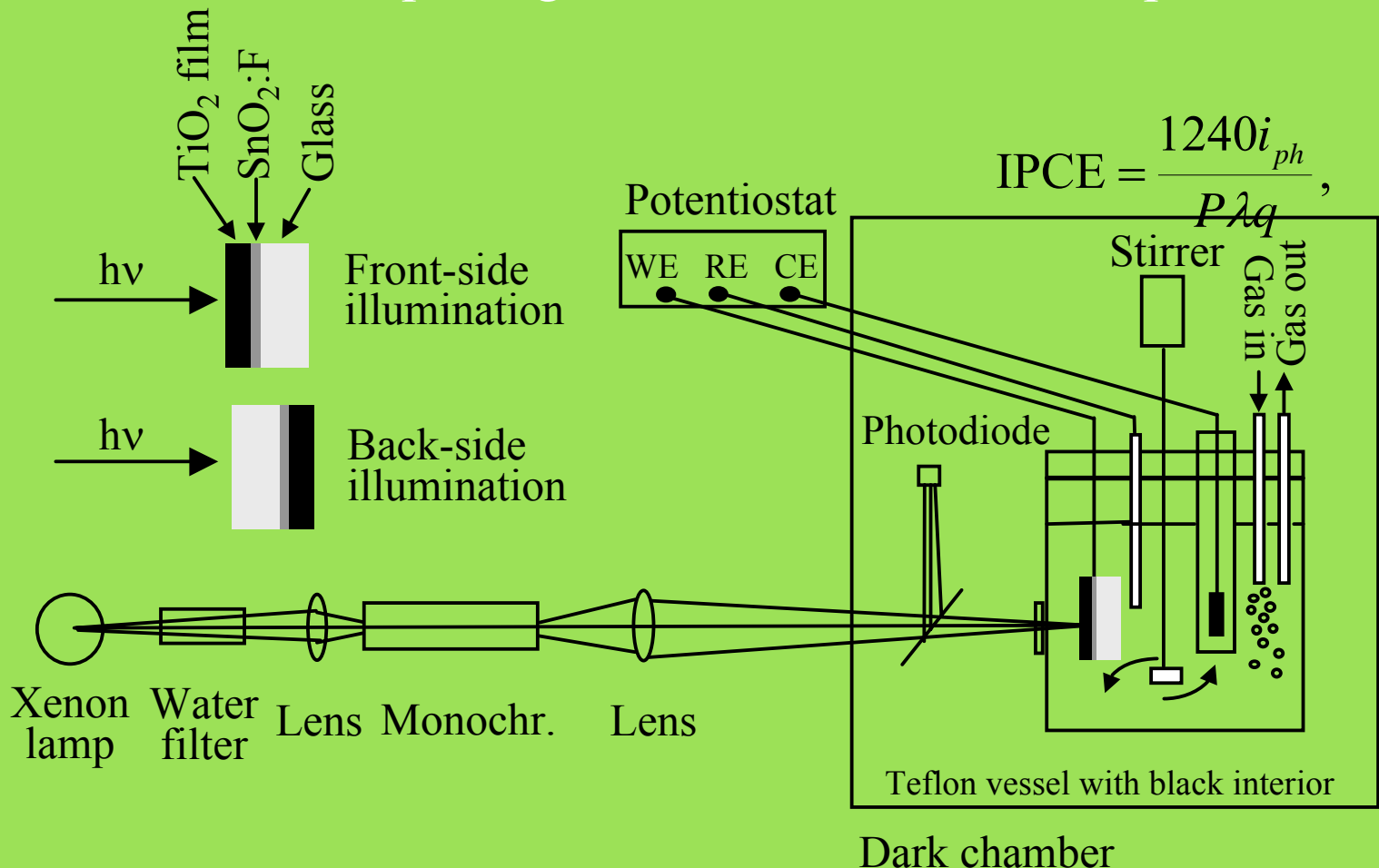


Fig. 7. Photocurrents and destruction efficiencies for PEC degradations of 4-CP with different thicknesses of CVD TiO₂ thin film anodes: deposition temperatures (a) 370; (b) 400 °C.

Incident photon-to-current efficiency (IPCE)

Ratio of the current of photogenerated electrons to the photon flux incident



Set-up for IPCE measurements for **three-electrode** measurements.

Condiciones de deposito por Rociado pirolitico

deposition

775 K para TiO₂

725 K para ZnO.

Solucion precursora

Para TiO₂

0.1 mol/dm³ dilution of titanyl acetyl acetonate

Para ZnO

zinc acetate en etanol absoluto.

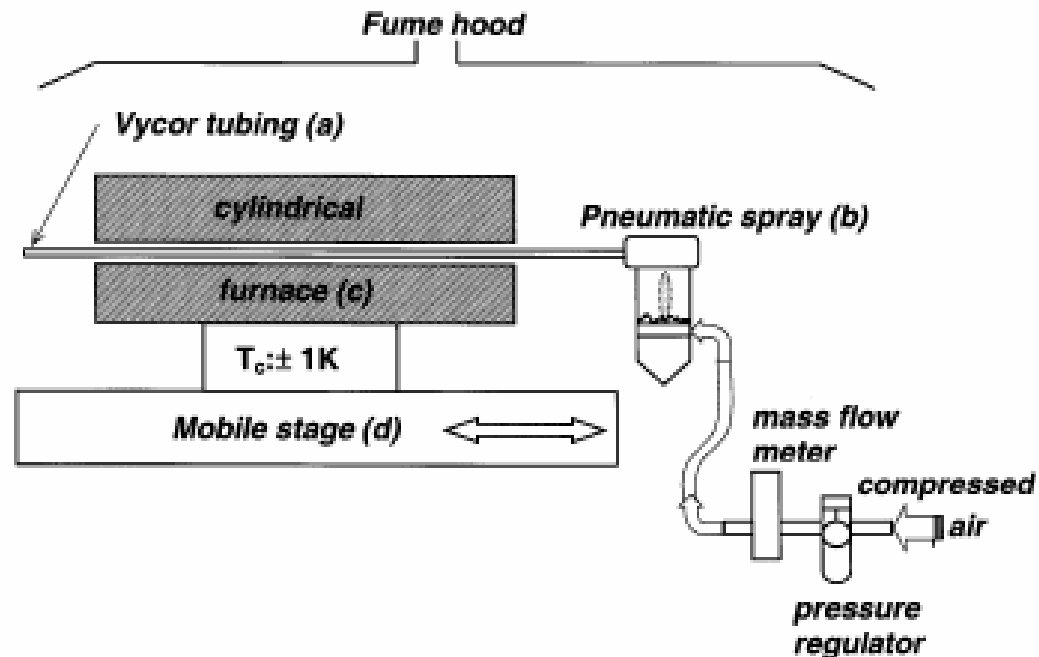


Fig. 1. Schematic diagram of the spraying system. See text for details.

Caracterizaicon por “Selected area electron diffraction”

TiO₂ fase anatase tetragonal

ZnO fase wursita exagonal

M. Miki-Yoshida et al. / Thin Solid Films 419 (2002) 60–64

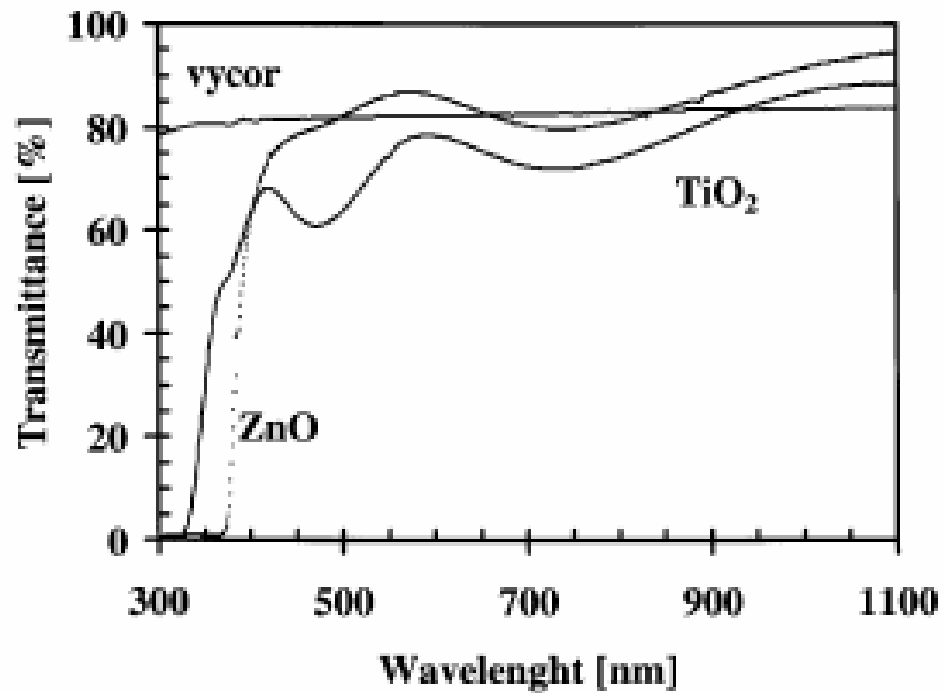


Fig. 3. Transmittance spectra of the uncovered, TiO₂- and ZnO-covered tubing.

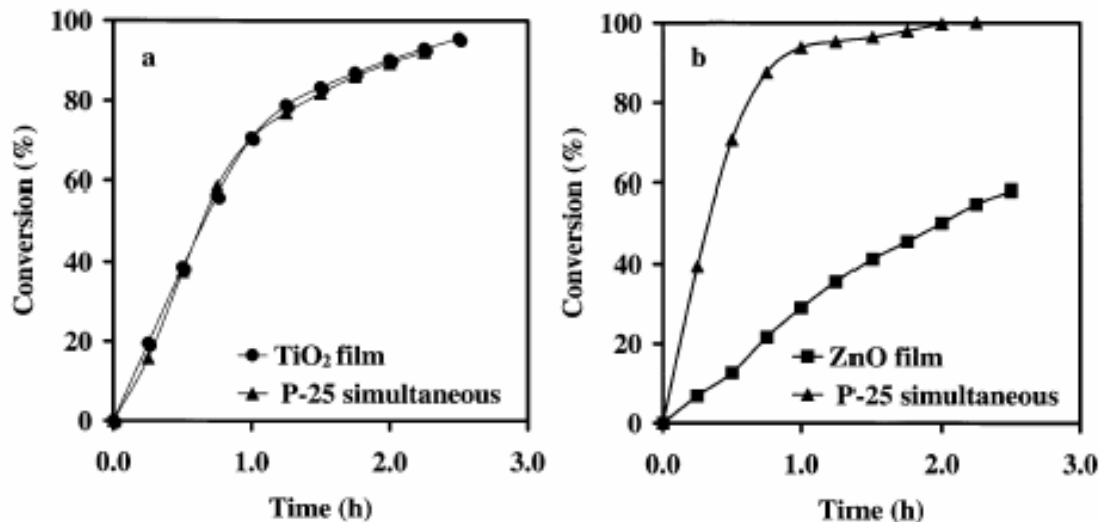
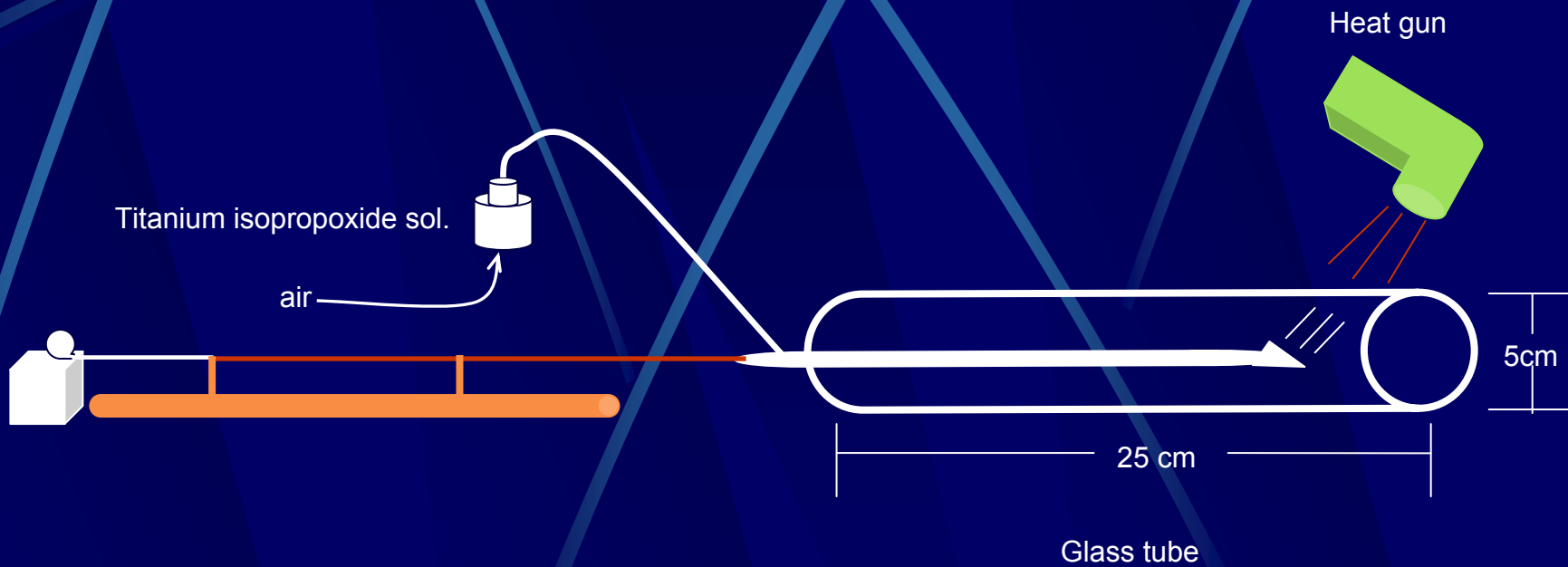
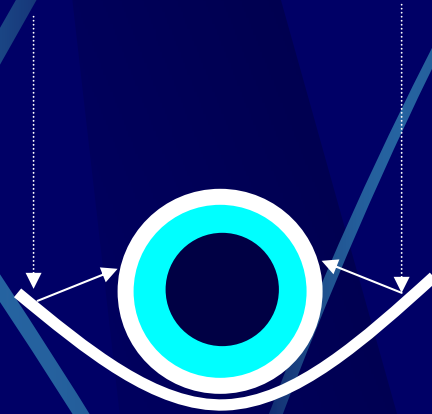
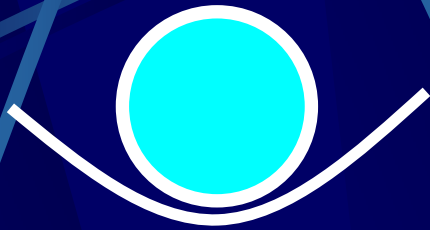


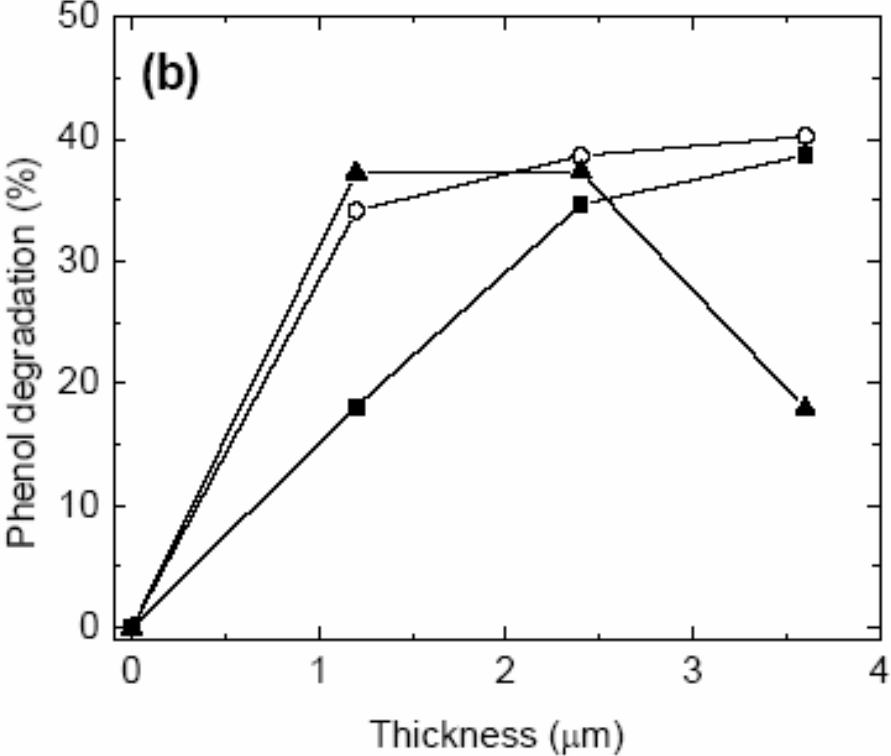
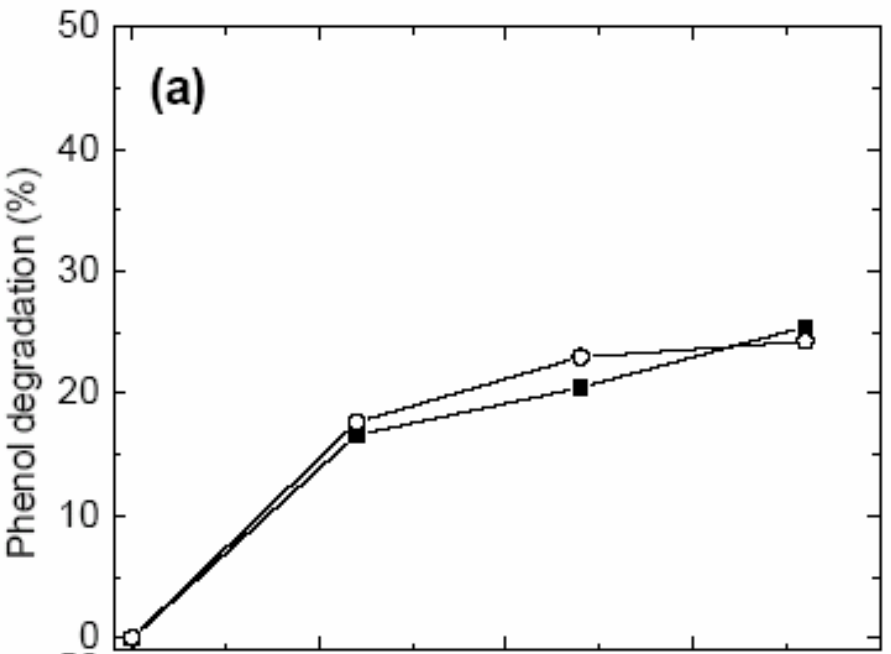
Fig. 4. Butane conversion as a function of irradiance time. (a) For TiO₂-coated tubing (●), compared with P-25 powder (▲), at an average irradiance of 1.10 mW cm⁻²; and (b) for ZnO film coated tubing (■), compared with P-25 powder (▲), at an average irradiance of 1.23 mW cm⁻².

Depósito de TiO_2 dentro de tubos utilizando la técnica de Rociado Piroclítico



Sistemas tubulares para fotocatalisis



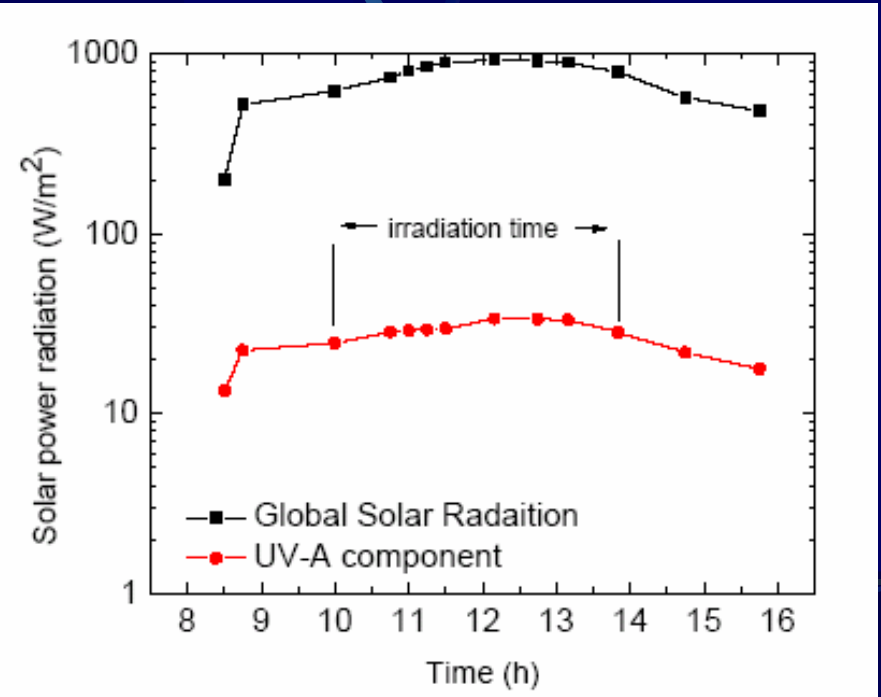


Iluminando con 38 W/m² de luz UV-A a:

- a) 400 mL de Fenol
- b) 200mL de Fenol, vs el espesor de pelicu-las de concentracio-nes molares

- (■) 0.66
- (○) 0.29
- (△) 0.026

Para la radiación solar de un día en Lima, la degradación de 20 ppm de fenol fue de 31.6 %



FLOW CHART OF FILM PREPARATION

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M (ac)
pH=7.9

H_3PO_4 85%

$\text{Na}_x\text{P}_y\text{W}_z\text{O}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$
pH=7.9

acidification by ion exchange
using a strong acid resin

$\text{H}_x\text{P}_y\text{W}_z\text{O}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$
pH=1.4

spraying

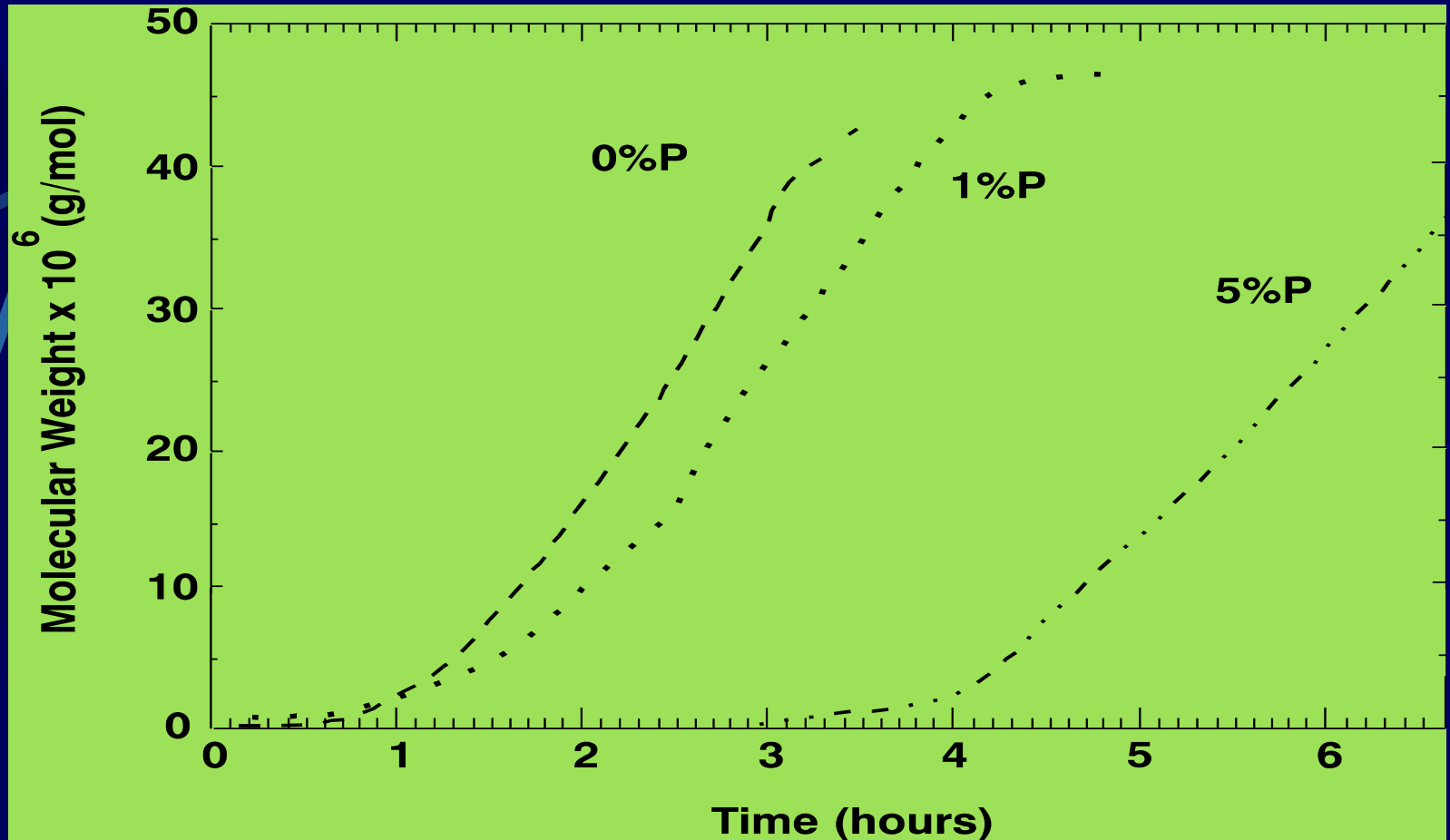
phosphotungstic acid film

EXPERIMENTAL CONDITIONS

Parameter	Condition
Substrate temperature(°C)	300
Air flux (L/ min)	9
Spraying time (min.)	45
Air pressure (Kg / cm ²)	2
Nozzle-Substrate distance (cm)	0.5
Solution temperature(°C)	~25

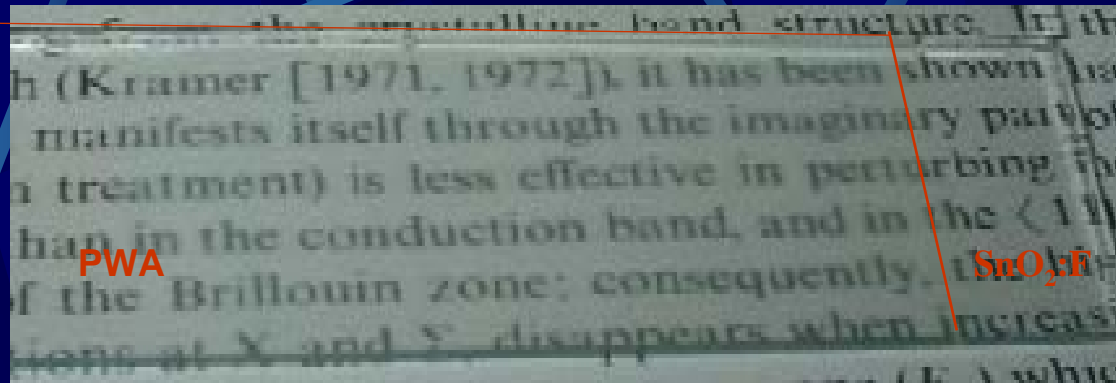
Conducting Substrate: SnO₂:F precoated glass

Polymerization Time

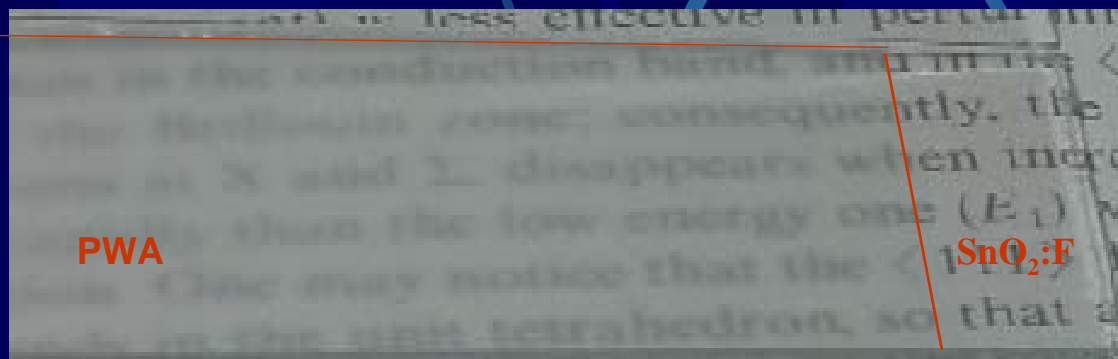


Polymerization curves in function of time for solutions with different at. % ratios of P:W, showing the beginning of the polymerization.

As-deposited PWA



Inclined 0°



Inclined 15°



2 cm over
the paper



3.3. Fotocatalizadores dispersos en el volumen del substrato

En este caso, se hacen mezclas del fotocatalizador soportado sobre el substrato en polvo, siguiendo generalmente uno de los métodos arriba explicados y un aglutinante como por ejemplo la urea formaldehído o carboximetilcelulosa.

Por un proceso de extrusado y deshidratado se obtienen monolitos listos para su uso.

3.3. Fotocatalizadores dispersos en el volumen del sustrato

Se han informado en la literatura aplicaciones fotocatalíticas de monolitos preparados sobre la base del TiO_2 con sepiolita, un conocido silicato [ii].

También se ha usado carbón activado como soporte pastillado del catalizador, haciendo uso de su gran área superficial, que puede llegar a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ [iii]. Asimismo, se han informado que materiales compuestos de TiO_2 con polímeros, utilizando dimetilsiloxano, han dado resultados promisorios en la descontaminación de fenol. Para el diseño de estos materiales se debe tener en cuenta que la actividad fotocatalítica sólo se lleva a cabo en las zonas iluminadas, por lo que su geometría debe ser adecuada a la iluminación disponible.

[ii] B. Sanchez, A.I. Cardona, M. Romero, P. Avila, A Bahamonde, *Catal.Today*, 54 (1999) 369.

[iii] E. Carpio, P. Zúñiga, S. Ponce, J. Solis, J. Rodríguez and W. Estrada, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228 (2005) 293.

Zeolita-TiO₂ con ultrasonido y luz UV

The USY-zeolite of Si/Al = 2.8 de PQ corporation

B-Zeolite was sintetizada a partir de tratamiento hidrotermal

1. A partir de geles de aluminosilicatos Si/Al = 15.
2. Template: Tetraethylammonium hydroxide, (Fluka, 40% en agua)
3. Fuente de silicio: silica coloidal, Ludox-HL40 dupont
4. Fuente de aluminio: sodium aluminium oxide (Alfa Aesar, Tecnico)
5. Critalizacion a 140 oC.
6. El resultado fue dispersado en ethanol y se agrego Isopropoxido de titanio al 25 %.
7. El sistema se agitó a temperatura ambiente
8. Se coloco en una estufa a 100 oC por una hora
9. Se agrego agua para hodrolizarlo y se agito por una hora.
10. Luego se filtró, seco y trato a 100 oC por una hora
11. Luego se calcino a 450oC por tres horas a 2oC/min

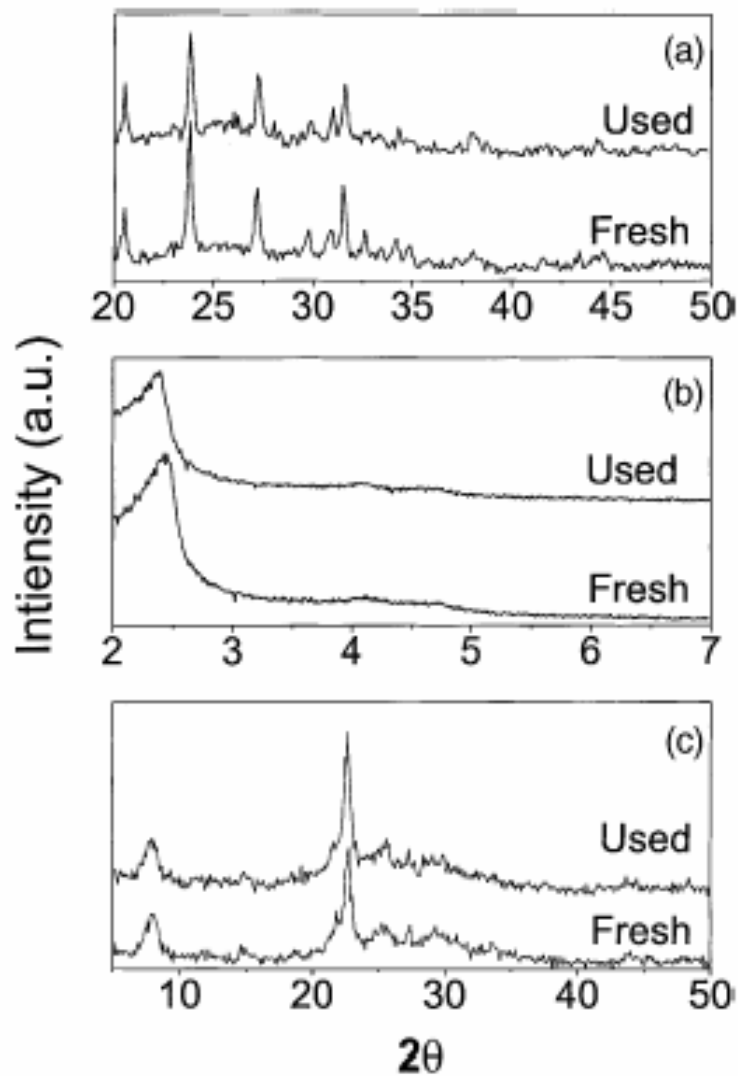


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the catalysts before and after reaction: (a) 25% TiO₂/USY; (b) 25% TiO₂/MCM-41; (c) 25% TiO₂/β-zeolite.

La reaccion combina
Luz UV y ultrasonido

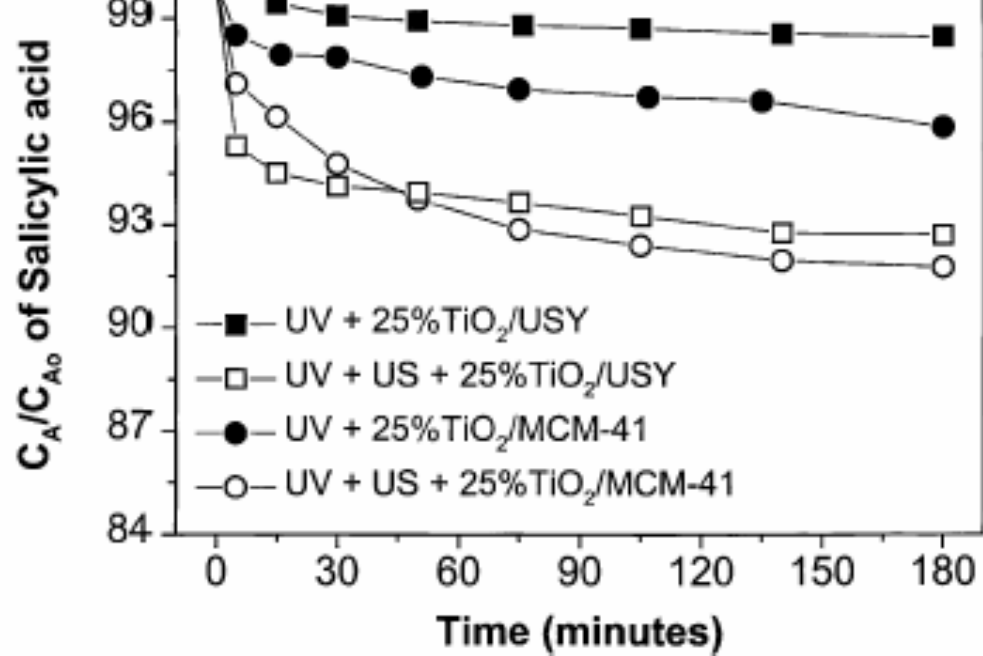


Fig. 4. Degradation of salicylic acid over 25% TiO₂/USY and 25% TiO₂/MCM-41: initial concentration of salicylic acid 2 mM, concentration of catalyst 1 g/l, ultrasonic power input 100 W, UV power input 28 W.

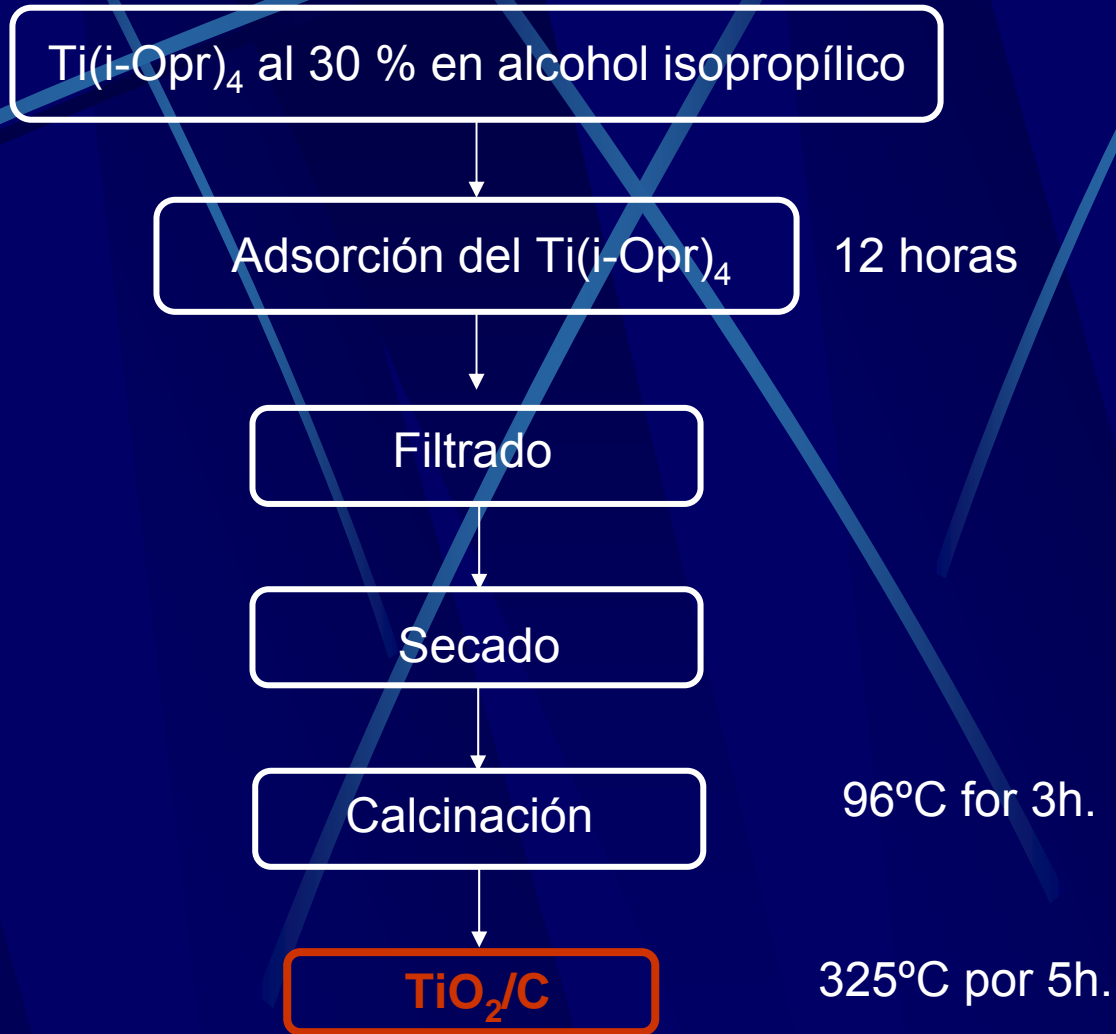
Table 2
Initial reaction rates (mol/(g TiO₂ min)) of salicylic acid under UV-light (28 W) and combination of UV (28 W) and ultrasound (100 W)

Catalyst	UV + ultrasound	UV only
25% TiO ₂ /β-zeolite	0	0
TiO ₂ Hombikat	0.085	0.053
25% TiO ₂ /MCM-41	0.58	0.27
25% TiO ₂ /USY	0.84	0.056

Posibles ventajas al usar zeolitas o soportes mezoporosos como soporte del óxido de titanio:

- Formación de partículas ultrafinas de titañina durante el depósito Solgel
- Incrementa la adsorción, especialmente para compuestos no polares
- Como el mayor componente de la zeolita es la sílica, hay menos dispersión de luz UV

Preparación: TiO_2 /Carbon activado en polvo



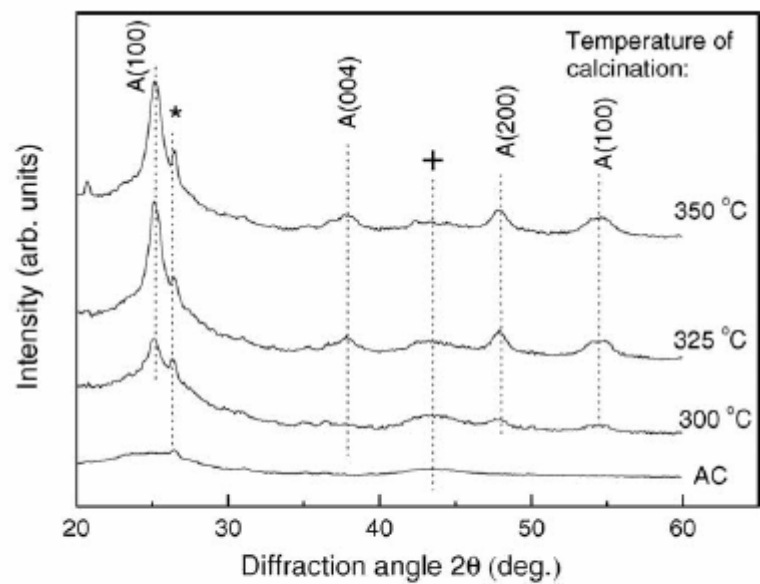


Fig. 3. Diffraction patterns of TiO₂/AC powder after different thermal treatment. Diffraction peaks from quartz (*) and graphite (+) are also indicated.

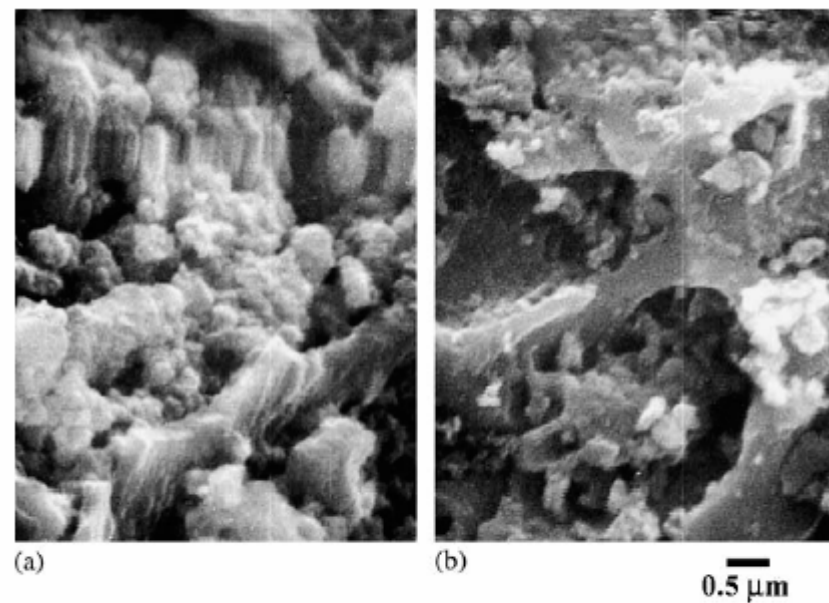


Fig. 4. SEM micrographs of (a) AC and (b) TiO₂/AC powders.

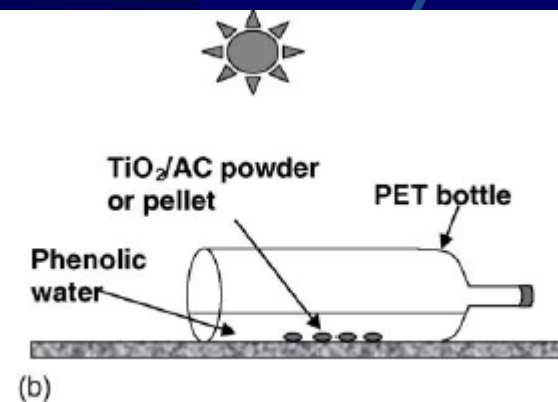
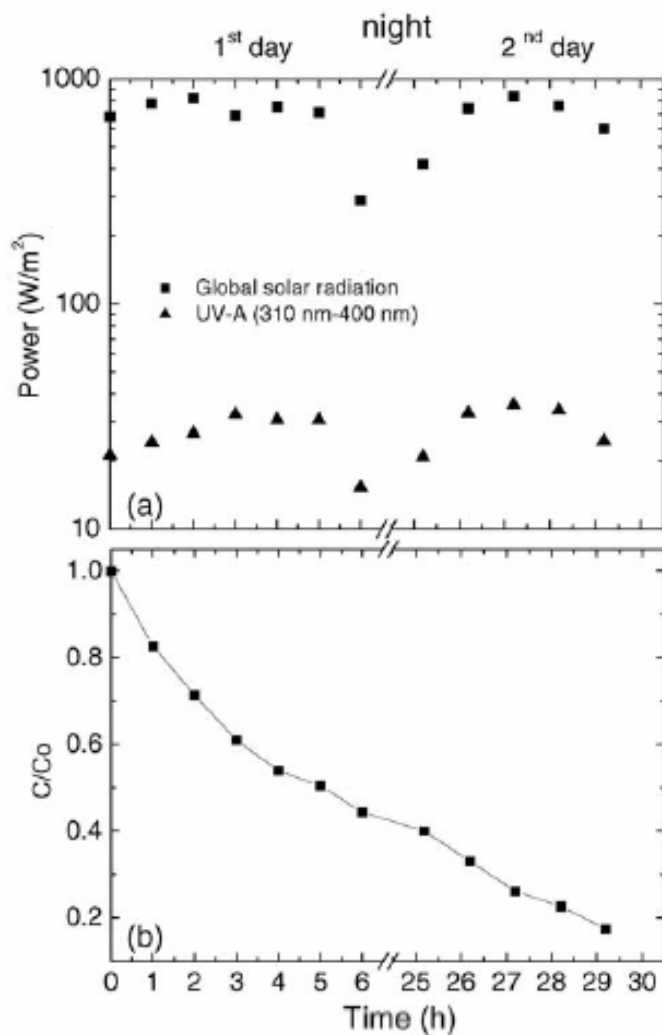


Fig. 11. (a) The solar radiation power in the global range and UV-A component and (b) the relative concentration of phenol (C/C_0) vs. time during two consecutive days in a typical solar photocatalytic experiment performed with TiO₂/AC pellets placed in PET bottles filled up with phenolic water.

3.4 Métodos de depósito recomendados de acuerdo al substrato

Tabla 1 Métodos de depósito recomendados de acuerdo al substrato [1]

<i>Substrato</i>	<i>Agente de depósito</i>	<i>Método de depósito</i>
Acero, aluminio, concreto, resina, papel, fibra textil, vidrio cristalino	Polvo de titania con una resina que proteja al substrato y sujete al substrato el catalizador	Grabado <i>Dip coating</i> <i>Spray</i>
Vidrio	Agente de cubrimiento basado en una síntesis sol-gel	<i>Dip coating</i> <i>Screen printing</i> <i>Spin coating</i>
Cerámico	Sol de titania en una suspensión acuosa	<i>Screen printing</i> <i>Spray</i> <i>Dip coating</i>

4. Materiales Fotocatalizadores disponibles comercialmente

Tabla 2 . Óxidos de titanio en polvo disponible comercialmente [11]

<i>Proveedor</i>	<i>Diámetro de partícula (nm)</i>	<i>de</i>	<i>Diámetro de los agregados (nm)</i>	<i>Área superficial por unidad de masa (m²/g)</i>
Aldrich	150 -200		300	9.6
Merck	100 -200		300	10
Fisher	100 -300		400	8.8
Fluka	100 -400		370	9.2
Degussa	30 -90		700	48

4. Materiales Fotocatalizadores disponibles comercialmente

Existen en el mercado internacional diversas compañías que ofrecen productos que contienen fotocatalizadores soportados. Entre ellas podemos citar:

§ Cerámicas y pinturas con características auto-limpiantes Hydrotec, que ofrece TOTO [\[i\]](#).

§ Asfalto cubierto con cemento conteniendo al material fotocatalítico de Fujita.corp

§ Pinturas fotocatalíticas para la purificación del aire de Okisumo Corp.

§ Bloques de concreto autolimpiantes, Mitsubishi Materials Corp.

§ Fotocatalizador con respuesta en el rango visible desarrollado por Ecodevice.Co

§ Diferentes materiales fotocatalíticos, TAYCA.Corp.

§ Papel fotocatalizador, Ahlstrom [\[ii\]](#)

§ Ventanas auto-limpiantes, Pinkilton Activ [\[iii\]](#)

[\[i\] http://www.toto.co.jp/docs/hyd_patent_en/index.htm](http://www.toto.co.jp/docs/hyd_patent_en/index.htm)

[\[ii\] http://www.ahlstrom.com/](http://www.ahlstrom.com/)

[\[iii\] http://www.activglass.com/Pages/aboutframe.html](http://www.activglass.com/Pages/aboutframe.html)

[\[i\] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, J. Phys. Chem., 100 \(1996\) 20043](#)

4.2. El papel Ahlstrom

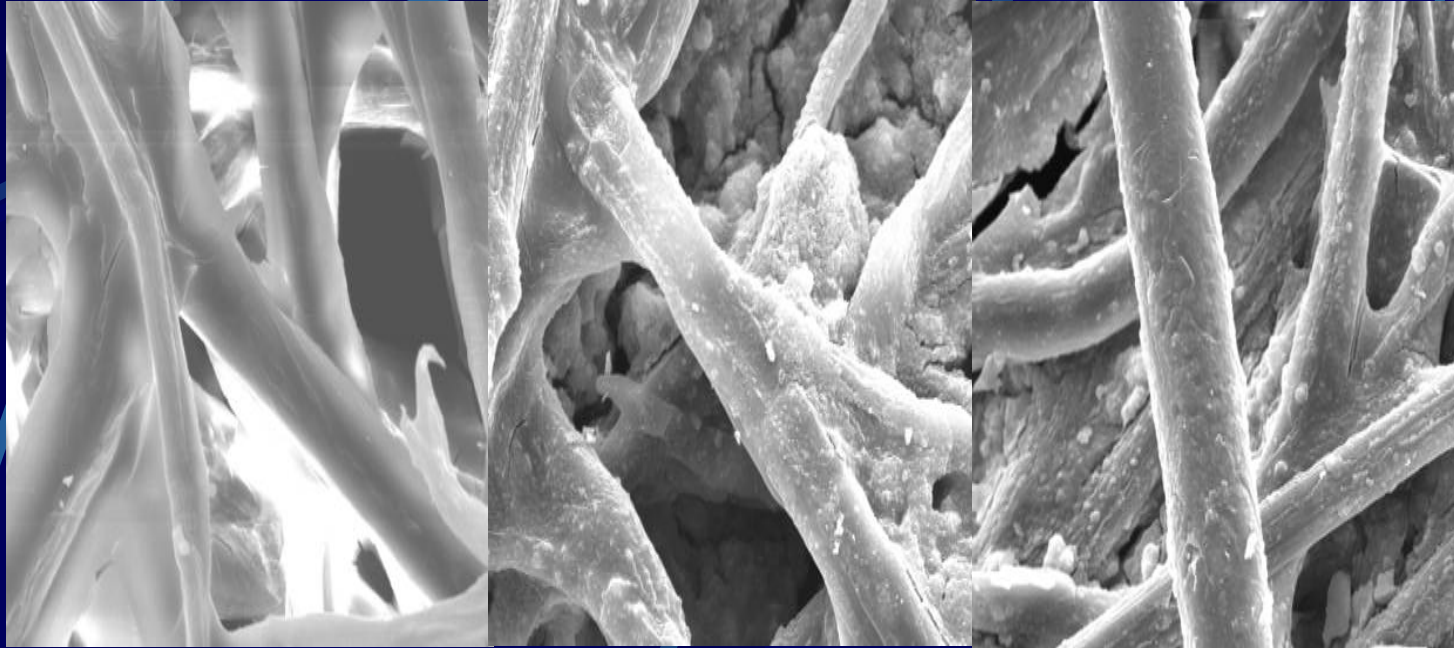


Figura 8. Microfotografías SEM de papel Ahlstrom: (a) papel con sólo binder, sin fotocatalizador; (b) papel con fotocatalizador sin uso; (c) papel con fotocatalizador, después de tres horas de contacto con agua

5. Limitaciones

Una gran limitación para la aplicación del TiO_2 como fotocatalizador utilizando radiación solar es su limitada absorción de menos del 5% de su espectro. Esto es debido a su gran ancho de banda óptico que solo absorbe a longitudes de onda menores a 400 nm.

La mezcla de los óxidos de titanio y hierro han generado un corrimiento de la absorción hacia zonas de menor energía [i],

TiO_2 dopado con platino genera también una reducción del ancho de banda óptico [ii].

Además, este tipo de dopaje metal-semiconductor, permite la transferencia de electrones del semiconductor al metal, que acelera la captura de los electrones por los oxidantes, reacción que suele ser más lenta que la captura de los huecos por los reductores.

[i] D. Mahnemann, D. Bockelmann, M. Hilgendorff, D. Wiechgrebe, R. Goslich, In D. Ollis and Al. Ekabi (eds) *TiO₂ photocatalytic purification and treatment of water and air*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1994

[ii] M. Veselý, M. Ceppan, V. Brezová y L. Lapčík, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 61 (1991) 399.

5. Limitaciones

El uso de nanopartículas, buscando el incremento del área superficial del semiconductor, trae aparejados también cambios en su distribución electrónica, que limita el rango de longitudes de onda de la luz capaces de excitar al semiconductor y aumenta las velocidades de recombinación de los portadores.

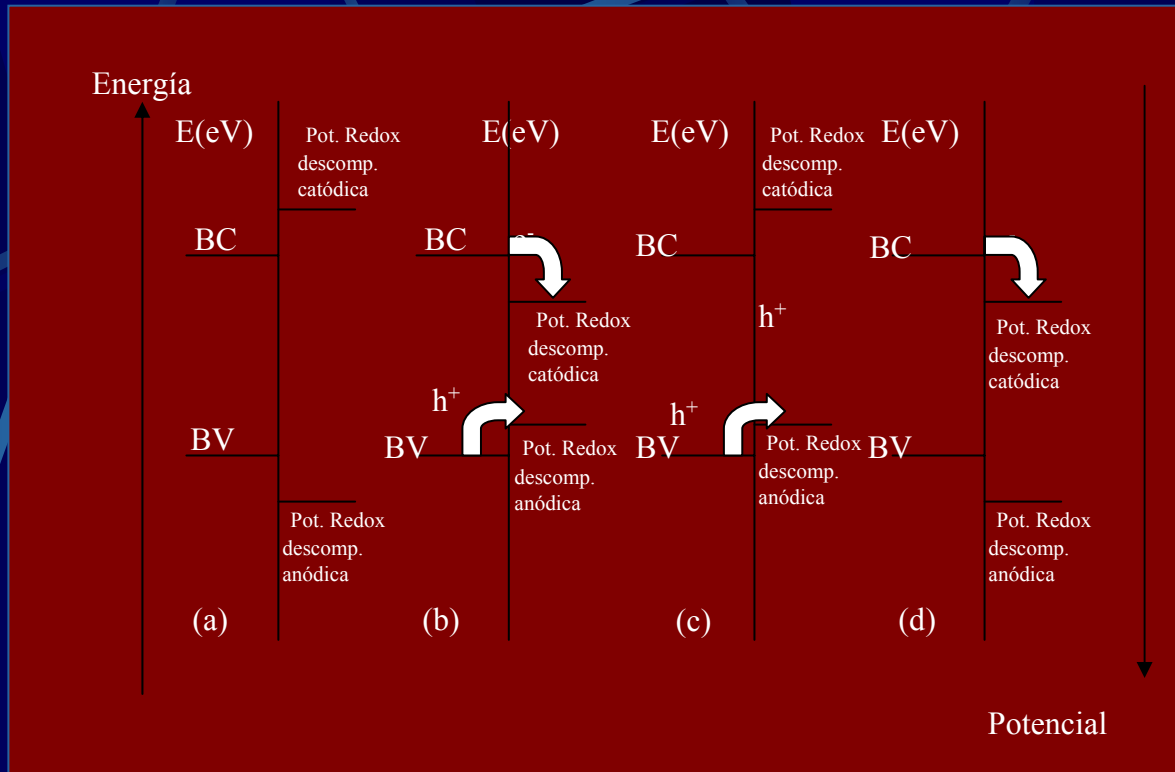
Se ha reportado:

Un incremento del ancho de banda óptico debido a la discretización de E.E.

La migración interfacial de carga en las nanopartículas tiende a decrecer ya que no hay lugar para la usual acumulación de carga superficiales.

El movimiento de los portadores de carga es esencialmente difusional, haciendo que la probabilidad de recombinación aumente.

5. Limitaciones



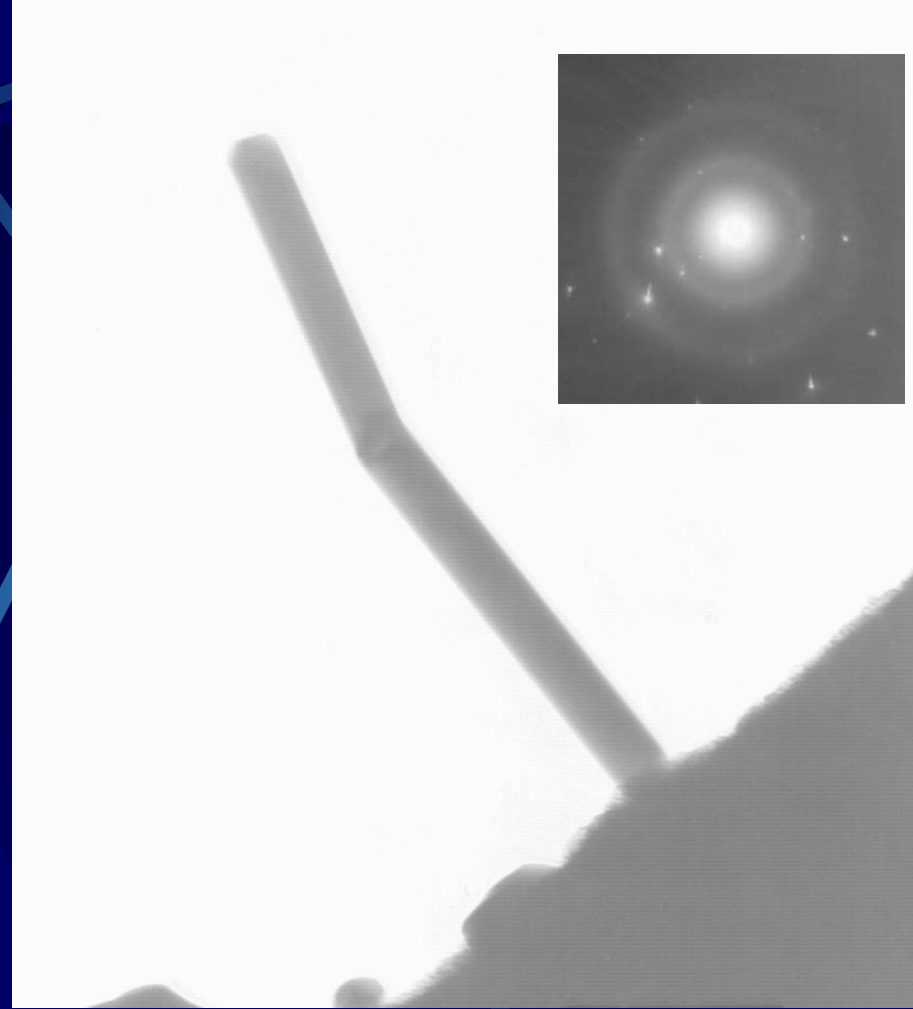
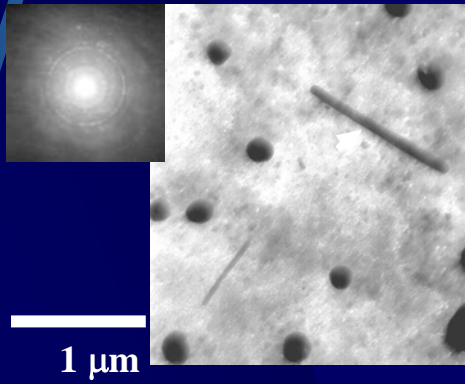
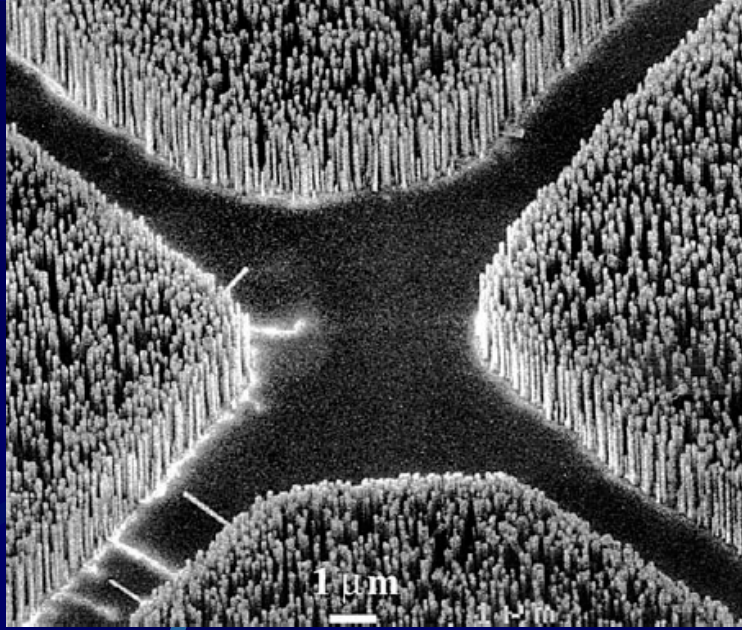
Material estable

Material Inestable Anódica y catódicamente

Material Inestable Anódicamente

Material Inestable catódicamente

Figura 9. Procesos de fotocorrosión en un semiconductor. Adaptado de [1]



Coautores:

Roberto J. Candal
Miguel A. Blesa
José Solís,
Walter Estrada

! Gracias por su atención !

Contacto: jrodriguez@uni.edu.pe
jrodriguez@ipen.gob.pe