



Córdoba, 24 - 26 Junio 2017

O

Nanoestructuras de ceria-titania para fotodegradar azul de metileno con luz solar simulada

C. Alberoni¹, I. Barroso-Martín², A. Infantes-Molina², E. Rodríguez-Castellón², L. Storaro¹, A. Talon¹, E. Moretti^{1*}

¹ Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, INSTM Venice Research Unit, Via Torino 155/B, 30172 Mestre Venezia, Italy

² Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

*Autor principal: elisam@unive.it

1. Introducción

En los últimos años la protección ambiental y el uso de fuentes de energía renovables son dos objetivos principales en la investigación química. La energía solar se puede aprovechar para la degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas contaminantes, hormonas o medicamentos, tanto en el aire, en el agua, como en las superficies, porque la luz solar es capaz de descomponerlas [1]. A pesar de la gran cantidad de aplicaciones fotocatalíticas de la titania (TiO_2), fotocatalizador no tóxico, de bajo costo y muy prometedor [2], hay algunos factores críticos que limitan su fotoactividad. El principal es el valor de su salto de energía, que limita su uso como fotocatalizador en la región UV del espectro. Con el objetivo principal de extender su uso a la región visible del espectro, en literatura se ha propuesto el depósito de metales nobles en su superficie, modificaciones superficiales, así como el dopaje con iones de metales de transición o elementos de tierras raras. En este sentido, el uso de ceria (CeO_2) ha atraído una gran atención debido a propiedades como su biocompatibilidad, inercia química así como su actividad en reacciones de oxidación, relacionada con la formación vacantes de oxígeno en su superficie [3]. Se ha comprobado que el sistema oxidico mixto $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ es más fotoactivo que la titania pura debido a la disminución del salto de energía y a la mejora en la movilidad de los excitones. Este trabajo tiene como objetivo desarrollar fotocatalizadores basados en nanoestructuras de titania que sean activas en el visible, dopando la matriz de titania con cerio. Principalmente se pretende evaluar tanto el papel del cerio como la morfología del nanomaterial en la respuesta fotocatalítica bajo luz UV y solar.

2. Experimental

Las nanoestructuras de TiO_2 se prepararon mediante síntesis hidrotermales para obtener los correspondientes nanotubos o nanopartículas [4] de TiO_2 con CeO_2 . Se prepararon dos familias de catalizadores que contenían diferentes cargas de CeO_2 (0.1 a 5.0% en peso), una familia basada en nanotubos CeTNT_x ; y otra en nanopartículas, CeTNP_x (x = porcentaje en peso de CeO_2). Tras una completa caracterización textural y estructural, los catalizadores se estudiaron en la fotodegradación de azul de metileno en suspensión acuosa bajo irradiación de luz UV y solar simulada, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

3. Resultados y discusión

Los resultados de caracterización indican que ambas familias están compuestas principalmente por anatasa (80%) mientras que el Ce está presente como Ce(III) y Ce(IV) en su superficie. Los valores de área superficial están en el intervalo 102-12 m^2/g en los nanotubos y entre 78 y 56 m^2/g en las nanopartículas,

dependiendo de la cantidad de Ce. Además, la distribución del Ce en la matriz de titania es homogénea, como muestran las micrografías de TEM (Figura 1).

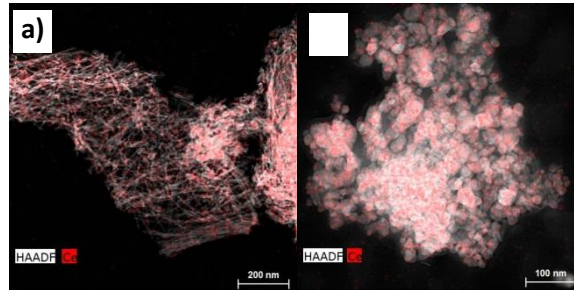


Figura 1. Análisis de mapas de a) CeTNT5 y b) CeTNP5

El valor del salto de energía disminuyó notablemente al aumentar la carga de CeO_2 , siendo esta disminución más significativa en las muestras CeTNT2.5 y CeTNT5 con un valor de E_g de 2.89 y 2.63 eV, respectivamente, mucho menor que los 3.22 eV de la muestra de titania pura, TNT. Esto parece aumentar la región espectral disponible en los procesos fotocatalíticos. Así, los resultados de fotoactividad mostraron que ambas familias de catalizadores nanoestructurados CeO_2 - TiO_2 fueron activos en la fotodegradación de azul de metileno bajo luz UV, alcanzando altos valores de degradación de MB después 120 min de reacción y que la incorporación de CeO_2 mejoró notablemente la respuesta las muestras de TiO_2 puro. En efecto, se apunta a que un incremento en la cantidad de CeO_2 aumenta la constante cinética (k) de las muestras. Si comparamos los valores de constantes cinéticas para ambas familias, estos son más altos para las nanopartículas, lo que apunta que estas son más eficientes que los nanotubos. Por lo tanto, se puede decir, que la morfología juega un papel fundamental en la actividad catalítica, ya que los diferentes ordenamientos en la nanoestructura de titania podrían afectar y mejorar las propiedades fotocatalíticas, por ejemplo, retardando la recombinación de los portadores de carga. Los materiales más prometedores de cada familia, que muestran un valor adecuado de band gap, las que contenían un 2.5 y 5.0 % de CeO_2 , también se probaron en las mismas condiciones de operación bajo una irradiación de luz solar simulada. Ambos catalizadores fueron capaces de fotodegradar el azul de metileno, siendo los catalizadores basados en nanopartículas, los más activos.

4. Conclusiones

Los resultados de caracterización y catálisis apuntan a que es necesario ajustar la cantidad de ceria en la matriz de titania para disminuir el valor del salto de energía de la muestra resultante. La cantidad de ceria depende de la morfología del material. Las muestras que contenían Ce mostraron una mayor tasa de degradación de MB que los nanosistemas de titania puros correspondientes. Considerando la morfología de los materiales, se observa que ésta juega un papel fundamental en la respuesta fotocatalítica de los materiales, ya que las series de nanotubos y nanopartículas que contienen Ce, ambas sintetizadas por un enfoque hidrotérmal, muestran diferentes rendimientos, siendo la serie CeTNPx más activa que la serie CeTNTx bajo radiación UV y solar.

Referencias

- [1] D.S Bhatkhande, V.G Pangarkar, A.A.C.M. Beenackers, J. Chem. Technol. Biotechnol. 2001, 77, 102-116.
- [2] G. Zaccariello, E. Moretti, L. Storaro, P. Riello, P. Canton, RSC Advances 2014, 4, 37826-37837.
- [3] S. Xie, Z. Wang, F. Cheng, P. Zhang, W. Mai, Y. Tong, Nano Energy 2017, 34, 313-337.
- [4] "Synthesis and characterization of nanostructured ceria-titania for photocatalytic applications " Master's Thesis by Chiara Alberoni, Ca' Foscari University of Venice.