

SÍNTESIS DE TITANIA MODIFICADA AMB APTES PER FUTURA APLICACIÓ EN REDUCCIÓ FOTOCATALÍTICA DE CO₂

Treball final de grau

Laura Isuar Gispert

Dirigit per:

Prof. Cyril Godard

Prof. Anna Maria Masdeu-Bultó



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

15/06/2025



AGRAÏMENTS

Vull expressar el meu sincer agraïment als meus tutors, Cyril Godard i Anna Masdeu per la seva orientació i suport durant tot el procés de realització d'aquest treball.

També vull expressar el meu agraïment al grup de treball, Víctor, Yaros, Núria, Dario i Dani, un equip excepcional que ha compartit amb mi hores de laboratori, dubtes, rialles i descobertes. Sense la vostra col·laboració, el bon ambient i l'esperit d'equip, aquest projecte hauria estat molt més complicat i menys enriquidor.

Finalment, voldria dedicar un especial reconeixement a la meva família i a la meva parella, l'Álvaro, pel seu suport incondicional i confiança, així com agrair a tots aquells que, d'una manera o altra, heu aportat un gra de sorra en aquesta etapa acadèmica.

ÍNDIX

1. INTRODUCCIÓ	5
1.1. Problemàtica del CO ₂	5
1.2. Fotocatàlisis amb materials semi-conductors	6
1.4. Fases cristal·lines de TiO ₂	10
1.5. Mètodes de síntesis de la titania	12
1.6. Modificadors de fotocatalitzadors	12
1.7. Funcionalització de la titania amb l'APTES	14
2. OBJECTIUS	15
3. PART EXPERIMENTAL	16
3.1. Reactius	16
3.2. Mètodes	16
3.2.1. Fisher-Porter	16
3.2.2. Línia Schlenk	17
3.2.3. Caixa seca	17
3.3. Caracterització	18
3.3.1. Preparació de mostres per TEM	18
3.3.2. Preparació de mostres per DRS	18
3.4. Síntesis de TiO ₂ cristal·lina	19
3.4.1. Procediment general de la síntesi	19
3.4.2. Síntesis de titania	21
3.5. Modificació superficial amb APTES	22
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	24
4.1. Síntesis de la titania	24
4.2. Modificació de la titania amb APTES	32
5. CONCLUSIONS	35
6. BIBLIOGRAFIA	36
7. ANNEXOS	42

RESUM

L'augment dels nivells atmosfèrics de diòxid de carboni i l'esgotament de les reserves de combustibles fòssils generen des de fa anys una gran preocupació pel seu impacte sobre el clima global i el subministrament energètic futur. L'aprofitament de l'energia solar, abundant i renovable, per convertir el CO₂ en productes de valor afegit ofereix una solució prometedora a aquests problemes. En aquest treball s'ha aplicat un mètode de síntesi per aconseguir titania en fase cristal·lina anatasa amb nanopartícules de mida controlada i elevada cristallinitat. La titania sintetitzada s'ha modificat superficialment mitjançant APTES, amb l'objectiu d'optimitzar la seva aplicació en la reducció fotocatalítica de CO₂. Els resultats obtinguts mostren un avenç significatiu, però subratllen la necessitat de perfeccionar els paràmetres experimentals per aconseguir una major eficiència en la funcionalització i estabilitat de la fase anatasa.

ABSTRACT

The increase in atmospheric carbon dioxide levels and the depletion of fossil fuel reserves is causing great concern for years due to their impact on the global climate and future energy supply. The use of abundant and renewable solar energy to convert CO₂ into value-added products offers a promising solution to these problems. In this work, a synthetic method was applied to obtain anatase with size-controlled nanoparticles and high crystallinity. The synthesised titania was surface modified using APTES, with the aim of optimising its application in the photocatalytic reduction of CO₂. The results obtained show significant progress but highlight the need to refine the experimental parameters to achieve greater efficiency in the functionalisation and stability of the anatase phase.

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Problemàtica del CO₂

El diòxid de carboni és un gas incolor i inodor compost per carboni i oxigen. La seva acumulació a l'atmosfera és una de les principals causes de l'escalfament global, agreujat per la seva llarga permanència.

Des de finals del segle 19, la concentració de CO₂ en l'atmosfera no ha fet més que augmentar a causa de l'activitat humana (*Figura 1*). En els últims 60 anys la concentració atmosfèrica ha augmentat de 315 a 420 ppm. Això ha causat un augment com mai vist de la temperatura mitjana global (*Figura 2*)¹.

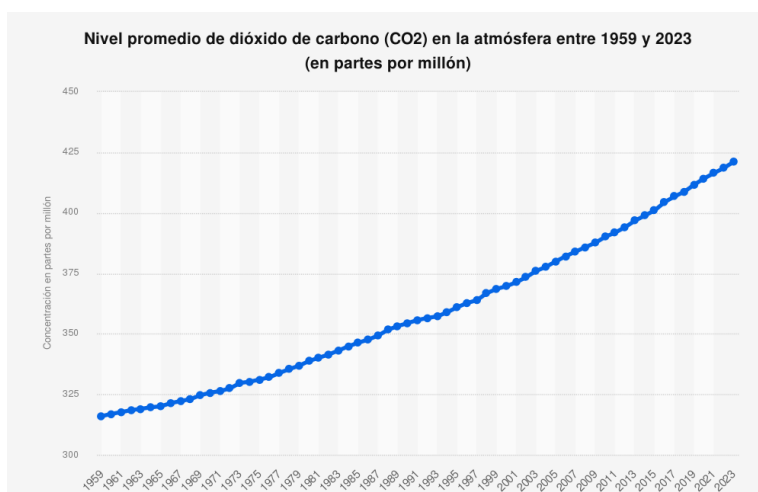


Figura 1. Nivell promig de CO₂ atmosfèric entre 1959 i 2023⁶³

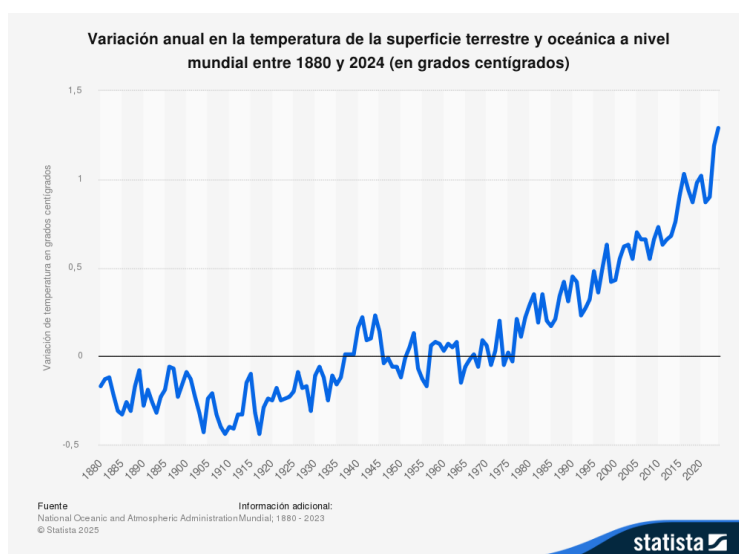


Figura 2. Variació anual de la temperatura mundial entre 1880 i 2024⁶⁴

La crema de combustibles fòssils (font principal d'energia de la societat humana), és la principal causa de la producció de gasos emesos d'efecte hivernacle i de l'efecte destructiu del medi ambient. És imminentment necessari el desenvolupament de recursos energètics substitutius renovables, verds i amb emissions de carboni neutres per alleugerir la nostra dependència dels combustibles fòssils^{2,3}. Una de les possibles opcions per solucionar aquest problema és l'ús de l'energia solar, que és considerada una font d'energia renovable neta, abundant i gratuïta, que proporciona aproximadament 120.000 TW anuals a la Terra.⁴

1.2. Fotocatàlisis amb materials semi-conductors

La fotocatàlisi també és anomenada fotosíntesi artificial per la similitud amb aquest procés metabòlic⁵. La fotosíntesi transforma CO_2 i aigua en carbohidrats (font d'energia vital per les plantes) i en O_2 (molècula imprescindible per la vida a la Terra) a través de processos de transferència multieletrònica induïts per la llum. La reducció fotocatalítica del CO_2 imita aquest sistema convertint la llum solar incident en productes químics de valor afegit⁶⁻⁸.

La fotocatàlisi es presenta com una de les perspectives amb més futur cara a la captura i conversió del CO_2 , gràcies a les seves propietats i característiques sostenibles. És d'interès la conversió de CO_2 en productes atractius per la indústria química (com metanol, etilè i altres productes amb valor afegit), per alleugerir la crisi energètica i per poder tancar així el cicle de producció i ús del CO_2 ⁹⁻¹³.

Els materials semiconductors han estat estudiats exhaustivament en els darrers anys com a fotocatalitzadors heterogenis per reduir el CO_2 . Per produir la reducció del CO_2 via fotocatàlisis heterogènia es necessiten 4 components clau: el fotocatalitzador, un medi on aquest es pugui dispersar, l'agent a reduir (CO_2) i un agent reductor. Usualment, s'usa aigua com a medi dispersant i com a reductor, optimitzant-ne així el nombre de components i oxidant-la a una molècula beneficiosa: O_2 .

Els semiconductors contenen estats energètics disponibles pels electrons distribuïts en bandes. Els electrons en l'estat fonamental es troben a la banda de valencià, que és més pobre en energia, mentre que els electrons excitats es troben a la banda de conducció. La diferència energètica entre aquestes dues bandes s'anomena bretxa energètica o *bandgap* (E_g). Quan els electrons son excitats amb una energia igual o superior al *bandgap* aquests poden saltar d'una banda a l'altra creant el que s'anomena parells d'electró-forat (*electron hole-pairs*, e^- i h^+)¹⁴. En fotocatàlisis els electrons usualment son excitats pels fotons de la radiació de la zona de l'ultraviolat, UV, procedents de la llum solar visible. Quan han assolit el nivell energètic de la banda de conducció aquests electrons poden migrar a la superfície del fotocatalitzador i llavors ser transferits a la molècula absorbida receptora (CO_2) per iniciar el procés de reducció (Figura 3)¹⁵.

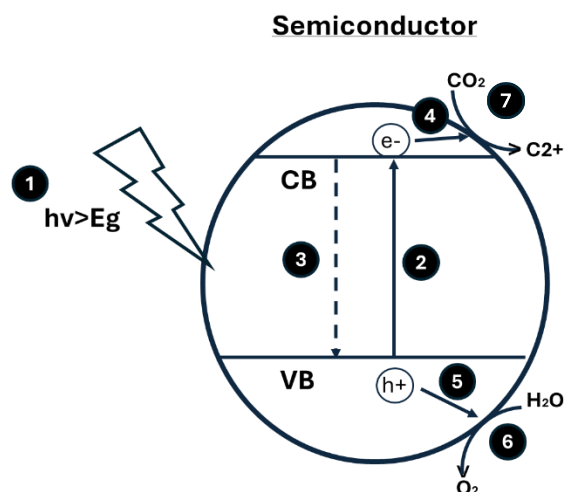


Figura 3. Esquema de la fotoreducció del CO_2

- 1- Absorció de la llum incident
- 2- Separació del forat-electró
- 3- Recombinació forat-electró
- 4- Migració a la superfície de l'electró fotogenerat
- 5- Migració a la superfície del forat fotogenerat
- 6- Oxidació de l'aigua
- 7- Reducció del CO_2

D'aquesta manera la reducció fotocatalítica, a banda d'incloure les típiques etapes d'una reacció catalítica (absorció, activació i reacció a la superfície del

catalitzador), afegeix l'absorció de la llum incident i generació, separació i transferència de càrregues dels fotogenerats e^- i h^+ .

Malauradament aquest procés té alguns desavantatges. En primer lloc, el procés no és molt eficient en termes d'aprofitament energètic: només s'usa aproximadament el 5% corresponent a l'espectre d'absorció de la llum UV (400-100 nm)^{13,16}. En segon lloc cal destacar la manca de selectivitat del producte. En la fotocàtlisi hi ha moltes possibilitats de productes en estats líquids i gasosos que es poden donar. Majoritàriament en la fase gasosa es solen produir metà o monòxid de carboni i en la fase líquida àcid fòrmic, tot i que es poden crear altres productes de major interès econòmic i industrial^{5,17}. Des del punt de vista cinètic, la fotoreducció del CO_2 és una reacció multieletrònica que inclou una varietat de trencament d'enllaços químics com la fractura C-O i la formació d'enllaços C-H. La reducció del CO_2 dona lloc a moltes reaccions diferents, involucrant diversos nombres d'electrons en la reacció.¹⁸ Aquest procés és exotèrmic i l'entalpia de la reacció depèn del producte. En la *Taula 1* es poden veure algunes de les semireaccions de reducció dels productes més típicament obtinguts. Juntament amb la reacció competitiva de la reducció de H^+ , el procés de reducció del CO_2 sofreix de baixa eficiència i selectivitat.

Taula 1. Potencials estàndards de reducció del CO_2 en medi aquós (pH = 7) vs SHE.¹⁹

Potencials de reducció del CO_2	$E^0[V]$ vs SHE a pH=7
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	$E^0 = -0,52 \text{ V}$
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	$E^0 = -0,61 \text{ V}$
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	$E^0 = -0,51 \text{ V}$
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	$E^0 = -0,24 \text{ V}$
$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4 + 4H_2O$	$E^0 = -0,34 \text{ V}$
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	$E^0 = -0,38 \text{ V}$
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$E^0 = -0,42 \text{ V}$
$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^{\cdot -}$	$E^0 = -1,9 \text{ V}$

És d'importància anomenar la ràpida recombinació que experimenten els parells de forats-electrons, el que redueix l'eficiència quàntica global limitant l'ús dels electrons per la reducció²⁰. Alhora, és crucial mencionar l'elevada estabilitat del CO_2 . És una de les molècules més estables i químicament inertes degut principalment a dos factors: l'estructura linear, que obstaculitza l'activació per la seva no-polaritat i els seus dos dobles enllaços $\text{C}=\text{O}$, amb una elevada energia d'enllaç de 750 KJ/mol^1 . Usualment, l'àtom de carboni del CO_2 accepta electrons provinents de centres actius dels fotocatalitzadors, el que ajuda a induir la flexió de la molècula. La transferència d'un electró a la molècula de CO_2 inicia una cascada de reaccions químiques que ajuda a reduir la endotermicitat del procés i depenent del camí que segueixi (la ruta del formaldehid o la del carbè) pot portar a diferents productes (*Figura 4*)²¹. Quan es produeix la primera transferència electrònica la molècula de CO_2 absorbida a la superfície del catalitzador capta un electró i es transforma en l'anió radical de CO_2 ($\text{CO}_2^{\cdot-}$) sent aquesta l'etapa limitant del procés^{22,23}. Quan s'ha format el $\text{CO}_2^{\cdot-}$ aquest es pot reduir per formar $\bullet\text{COOH}$ i poder iniciar la ruta del carbè o del formaldehid o bé es pot reduir per formar $\text{HCOO}\bullet$ i iniciar exclusivament la ruta del formaldehid²⁴⁻²⁶.

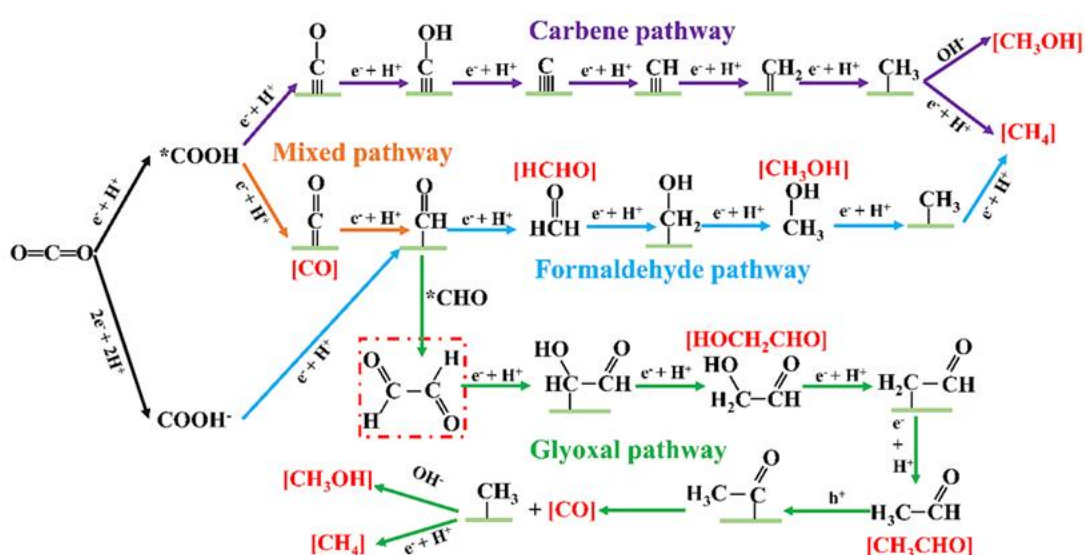


Figura 4. Esquema dels diferents camins de reducció del CO_2 ⁶⁵

1.3. TiO₂ com a fotocatalitzador

L'interès pel diòxid de titani o titania com a fotocatalitzador s'inicia el 1972, quan els científics Fujishima i Honda van veure que era possible la fotòlisi fotoquímica de l'aigua usant un ànode de TiO₂ i un elèctrode de platí²⁷. Més endavant, el 1977 els científics Frank i Bard van descobrir que es podia usar la titania per reduir el grup CN⁻ en aigua²⁸. Des de llavors l'interès per desenvolupar la titania com a agent per descompondre contaminants ambientals ha crescut de manera exponencial.

Entre tots els semiconductors capaços d'absorbir la llum UV la titania o diòxid de titani (TiO₂) sembla distingir-se gràcies a les seves propietats fisicoquímiques: elevada estabilitat estructural, electrònica i òptica, no toxicitat, resistència a la corrosió i baix cost, el que fan que sigui una excel·lent candidata per ser usada en fotocatàlisi²⁹.

1.4. Fases cristal·lines de TiO₂

El diòxid de titani és un material semiconductor cristal·lí que pot existir principalment en tres formes polimòrfiques: rutil, anatasa i brookita. Depenent dels paràmetres de síntesis usats es poden obtenir mesclades de les fases, o una sola fase cristal·lina.

Les tres estructures cristal·lines del TiO₂ (*Figura 5*) es diferencien principalment en la distorsió de cada octaedre i en les distàncies intramoleculares Ti-Ti i Ti-O. En el rutil, l'octaedre presenta una lleugera distorsió ortoròmbica, en l'anatasa l'octaedre està significativament distorsionat, amb una simetria inferior a l'ortoròmbica, mentre que en la brookita l'estructura és encara menys simètrica que en els altres dos polimorfs i té una major distorsió dels octaedres. Les distàncies interatòmiques del titani i l'oxigen difereixen molt entre els tres polimorfs. Les de la brookita es troben entremig dels altres polimorfs. Aquestes diferències estructurals expliquen les variacions en les estructures de bandes electròniques entre anatasa, brookita i rutil³⁰⁻³².

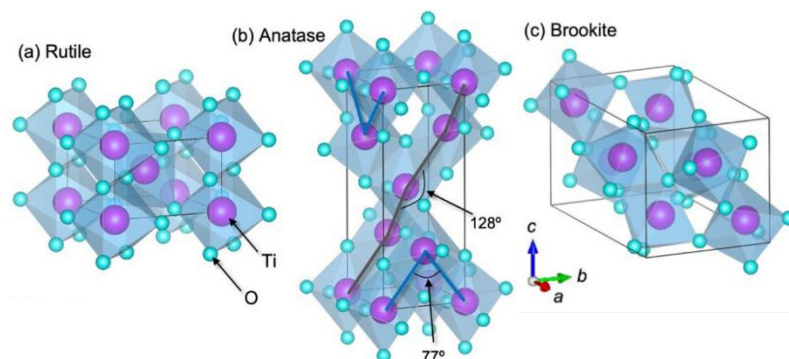


Figura 5. Estructures cristal·lines del rutil, l'anatasa i la brookita³¹

El diòxid de titani presenta *bandgaps* de diferents intensitats segons l'estructura cristal·lina observada: 3,2 eV per l'anatasa, 3,0 eV pel rutil i aproximadament 3,2 eV per la brookita²⁹. Diversos estudis han demostrat l'efectivitat de l'anatasa per sobre de les altres fases cristal·lines. Per exemple Zhang et al. van demostrar a través de càlculs DFT un millor rendiment catalític de l'anatasa envers les altres fases cristal·lines i Sclafani va demostrar que l'anatasa era molt més fotoactiva que el rutil^{33,34}. Els motius pels quals l'anatasa mostra una major activitat fotocatalítica són els següents:

1. Separa més temps el parell de forat-electró (per tant els electrons estan més disponibles per participar en la reducció).
2. La distància que han de recórrer els parells de forat-electró per recombinar-se és més gran (poden migrar més lluny, millorant la interacció amb les espècies reactives).
3. Té una mobilitat més alta dels portadors de càrrega (per tant, augmenta la probabilitat que els parells de forat-electró participin en reaccions fotocatalítiques).
4. És cinèticament bastant estable en mides de partícula petites, fet que afavoreix la seva formació en aplicacions que requereixen nanopartícules³⁵⁻

1.5. Mètodes de síntesi de la titania

La síntesi de la titania és un aspecte clau per a controlar les seves propietats estructurals, morfològiques i electròniques, que influeixen directament en la seva activitat fotocatalítica. Les síntesis més comunes que es fan servir degut a la seva versatilitat són la síntesi sol-gel, la síntesi hidrotèrmica i la síntesi sonoquímica⁴⁰. El mètode sol-gel en destaca entre ells gràcies al fet que és un mètode de química suau, verda, sense protocols complexos i que permet controlar la nanoestructura i les propietats superficials del producte final.

En aquest procés de síntesi generalment s'usen quatre components principals: el precursor de Ti, l'agent peptitzant, l'aigua i un solvent orgànic. Cada component té un paper clau en el desenvolupament de la titania:

- L'aigua inicia el procés de condensació i hidròlisis.
- El solvent orgànic s'encarrega de complexar el precursor de titani i de controlar la velocitat de la condensació perquè es doni de manera gradual i controlada, per obtenir un material més uniforme.
- L'agent peptitzant s'encarrega de prevenir l'aglomeració de partícules, d'augmentar la dispersió en el medi aquós i de controlar la fase cristal·lina que s'obté⁴¹.

Un cop finalitzades aquestes etapes s'obté un sòlid líquid o un gel sòlid (d'on prové el nom del procés). El material s'asseca, calcinar i/o es tracta amb un mètode hidrotèrmic (realitzat en autoclau sota condicions elevades de temperatura i pressió controlades), per eliminar molècules orgàniques residuals i per cristallitzar la titania amb una mida controlada de les nanopartícules finals.

1.6. Modificadors de fotocatalitzadors

Modificar els fotocatalitzadors per millorar la reducció de CO₂ és clau per aconseguir més eficiència i selectivitat. La simple modificació pot alterar el mecanisme i alterar la cinètica de la fotocatalisi⁴². Existeixen diverses estratègies de

modificació. Entre les més conegudes s'hi troben la deposició metàl·lica, i la modificació o dopatge superficial ¹².

La deposició de nanopartícules metàl·liques per aplicació com a cocatalitzador és una tècnica que consisteix en recobrir la superfície del fotocatalitzador amb una capa fina de nanopartícules de metall. Els cocatalitzadors exerceixen cinc funcions clau per millorar l'activitat dels fotocatalitzadors semiconductors: redueixen l'energia d'activació, fomenten la separació i migració dels parells forat-electró, milloren la selectivitat de la reducció del CO₂, incrementen l'estabilitat dels fotocatalitzadors i inhibeixen les reaccions secundàries o adverses. L'ús de la deposició metàl·lica ha estat focus d'estudi durant anys i està àmpliament estudiada a la bibliografia. Per exemple Kmentová et al. van demostrar que la deposició metàl·lica de platí a la superfície d'un catalitzador de TiO₂ augmentava la producció selectivament del CH₄ degut a la seva capacitat per actuar com una trampa d'electrons, millorant la separació de càrregues i facilitant la reducció del CO₂⁴³.

Per altra banda, la modificació superficial és una de les estratègies més efectives per optimitzar el rendiment dels fotocatalitzadors. Aquesta tècnica consisteix en funcionalitzar químicament la superfície del material mitjançant l'addició d'agents químics capaços d'interactuar amb les molècules reactives o estabilitzar espècies intermèdies durant la reacció. No només permet millorar la selectivitat i l'estabilitat dels fotocatalitzadors, sinó que també facilita l'acoblament amb altres materials per crear sistemes més eficients^{44,45}. En aquest context, un dels agents més utilitzats és el (3-aminopropil)triètoxissilà (APTES, *Figura 6*), un compost orgànic que s'uneix a la superfície dels fotocatalitzadors gràcies als seus grups silanol i que augmenta l'absorció del CO₂ a la mateixa superfície gràcies a la quimisorció dels grups amino (-NH₂)⁴⁶.

Alguns autors han aconseguit demostrar l'efectivitat de l'APTES en la millora de les propietats fotocatalítiques. Per exemple Ewelina et al. i Sienkiewicz et al. han demostrat que la titania modificada amb APTES augmenta l'absorció i eficiència de la degradació del tint contaminant blau de metilè^{20,47}. Altres autors com Wanag et al. i Wang et al. han demostrat que posterior a la modificació amb APTES, gràcies

als grups amino terciaris, augmenta l'absorció del CO_2 i l'estabilitat cíclica del fotocatalitzador^{48,49}. Aquestes demostracions posicionen a l'APTES com una molècula ideal per utilitzar com a modificador de fotocatalitzadors.

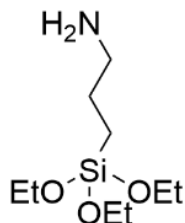


Figura 6. Estructura química del 3-aminopropil)triethoxisilà (APTES)

1.7. Funcionalització de la titania amb l'APTES

La titania, una vegada sintetitzada queda amb els grups hidroxils exposats a la superfície, podent ser atacables per altres molècules. En contacte amb l'APTES s'inicia el procés de silanització, on es cobreix la superfície de la titania amb alcoxisilans. En primer lloc es produeix la hidròlisi dels grups etoxi, formant els grups silanols, donant lloc a una capa no uniforme sobre la titania. Després aquests grups silanols condensen amb els grups $-\text{OH}$ que queden a la superfície formant una monocapa més uniforme. Es creu que la quimisorció més probable és la que es dona amb un o dos enllaços Si-O-Ti , com es pot veure a la Figura 7⁵⁰.

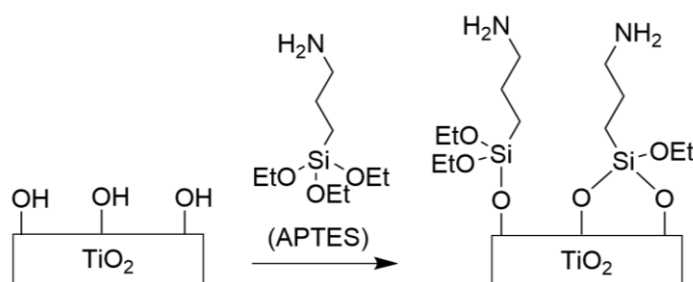


Figura 7. Esquema de la reacció i possible addició de l'APTES sobre TiO_2

2. OBJECTIUS

Tenint en compte aquesta introducció s'han marcat dos objectius en aquest treball final de grau:

1. Aplicar i optimitzar un mètode que permeti la síntesi de TiO_2 i que contingui les següents característiques:
 - a. Una fase cristal·lina d'un 100% d'anatasa per poder aplicar futurament un mètode de fotocatàlisis i reduir CO_2 .
 - b. Una grandària de mínimament 20 nm de les nanopartícules cristal·lines. En el grup de treball on s'ha desenvolupat el projecte es vol usar el producte com a suport per dipositar-hi nanopartícules metàl·liques d'uns 5nm i fer-lo servir com a co-catalitzador.
2. Aplicar i optimitzar un mètode que permeti la modificació superficial de la titania amb APTES. Es vol d'aquesta manera millorar la selectivitat i productivitat de la reducció fotocatalítica del CO_2 .

3. PART EXPERIMENTAL

3.1. Reactius

A la següent taula es pot veure un llistat dels reactius utilitzats.

Taula 2. Llistat de reactius emprats

REACTIU	CAS	PURESA	PROVEIDOR	PERILLS
APTES	919-30-2	≥98%	Sigma-Aldrich	Tòxic, pot provocar cremades i lesions oculars
		99%	Acros Organics	
Àcid acètic	64-19-7	≥99,7	Sigma-Aldrich	Inflamable i corrosiu
Àcid nítric	7697-37-2	65-67%	Sigma-Aldrich	Comburent, tòxic i corrosiu
Etanol	64-17-5	≥99,5%	Sigma-Aldrich	Inflamable, irritació ocular
Isopropòxid de titani (IV)	546-68-9	97%	Sigma-Aldrich	Inflamable, irritació ocular
2-propanol	67-63-0	99,5%	Sigma-Aldrich	Inflamable, irritació ocular
Titania P25	13463-67-7	≥99,5%	Sigma-Aldrich	No té perills

3.2. Mètodes

3.2.1. Fisher-Porter

És el reactor que s'ha usat per dur a terme l'etapa de síntesi o tractament hidrotèrmic de la titania. És un equip de laboratori utilitzat per dur a terme reaccions químiques en condicions de pressió moderada. Està dissenyat principalment per permetre l'observació directa del contingut durant el procés, ja que està fabricat amb vidre borosilicat resistent a la pressió. El reactor consta d'un recipient cilíndric de vidre graduat, una tapa metàl·lica amb un sistema de segellat hermètic i vàlvules

per a la introducció i control de gasos o líquids. També inclou una vàlvula de seguretat per evitar excessos de pressió.

El funcionament consisteix a col·locar els reactius al recipient, segellar-lo i escalfar la reacció amb un bany, el que genera pressió dins el reactor. La seva construcció de vidre permet observar els canvis físics durant la reacció, com canvis de color o precipitacions. En finalitzar, la pressió interna es redueix a través de la vàlvula de descàrrega, i els productes es recuperen per a la seva anàlisi.

3.2.2. Línia Schlenk

La línia Schlenk és un equip de laboratori dissenyat per treballar amb compostos químics sensibles a l'aire o a la humitat. Aquest sistema permet manipular substàncies en un ambient controlat mitjançant l'ús d'un gas inert, i buit, assegurant condicions anhidres i lliures d'oxigen.

La línia consta de dos circuits paral·lels: un circuit connectat a una bomba de buit que elimina l'aire i les impureses del sistema, i un altre que subministra el gas inert. Cada punt de treball està equipat amb una vàlvula que permet alternar entre buit i gas inert segons les necessitats experimentals. També conté una trampa criogènica, refrigerada amb nitrogen líquid, que protegeix la bomba de buit capturant vapors i impureses volàtils.

3.2.3. Caixa seca

La caixa seca és un equip de laboratori utilitzat per manipular compostos químics sensibles a l'aire o la humitat en un ambient completament controlat. Aquest sistema consta d'una cambra tancada i segellada, on es manté una atmosfera inerta, generalment amb nitrogen, per evitar la presència d'oxigen i vapor d'aigua.

Per manipular les mostres s'han d'introduir les mans en uns guants fixats a les parets de la cambra, assegurant així la manipulació segura dels materials sense exposar-los a l'ambient exterior. El sistema també inclou un compartiment de

transferència, conegut com a avantcambra, que permet introduir o retirar materials sense comprometre l'atmosfera interna.

La caixa seca està equipada amb filtres i sistemes de recirculació que eliminen traces d'oxigen i humitat, mantenint nivells molt baixos (en bon funcionament < 1 ppm).

3.3. Caracterització

Totes les síntesis de titania, llevat que s'especifiqui el contrari, han estat caracteritzades amb: XRD (difracció de raig X), TEM (microscòpia de transmissió electrònica), i DRS (espectroscòpia de reflectància difusa). Totes les modificacions realitzades amb APTES han estat avaluades per FT-IR (Espectroscòpia Infraroja per Transformada de Fourier).

3.3.1. Preparació de mostres per TEM

Les mostres s'han de preparar adequadament per poder fotografiar-les amb la major precisió possible. Es prepara una dissolució de 1mg de mostra i 2 ml d'etanol i es dispersa 30 minuts en ultrasons. És important dispersar bé la titania perquè aquesta tendeix molt a aglomerar-se i impossibilitaria la correcte visualització per TEM. Es diposita una gota de la dispersió sobre una reixa rodona de malla de coure i es deixa assecar unes hores a l'aire per evaporar el dissolvent.

3.3.2. Preparació de mostres per DRS

Per mesurar les mostres sintetitzades de titania per DRS s'han de preparar unes fines pastilles (*Figura 10*). Amb l'ajuda d'un morter es trituren 5 mg de la mostra a analitzar i 200mg de BaSO₄, que s'usa com a blanc perquè reflecteix pràcticament el 100% de la llum UV. Aquesta proporció garanteix una dispersió uniforme i una bona transmissió de la radiació UV. S'introdueix el sòlid en el pastiller, es tanca i pressiona uniformement uns minuts amb la presa mecànica. Passat el temps es

treu de la presa i retira el motlle amb cura (la pastilla és molt fina i fràgil i es trenca molt fàcilment).

Finalment, es deixa la pastilla 24h al forn a 80°C per eliminar tota l'aigua que el sulfat de bari hagi pogut absorbir.

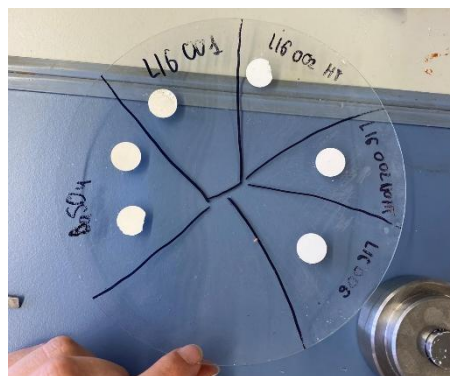


Figura 8. Imatge d'algunes pastilles preparades per la caracterització amb DRS

3.4. Síntesis de TiO_2 cristal·lina

3.4.1. Procediment general de la síntesi

La síntesi de TiO_2 s'ha basat en un procediment de la literatura⁵¹. A la Figura 9 es pot veure un esquema general dels passos 1-3 d'aquesta síntesi.

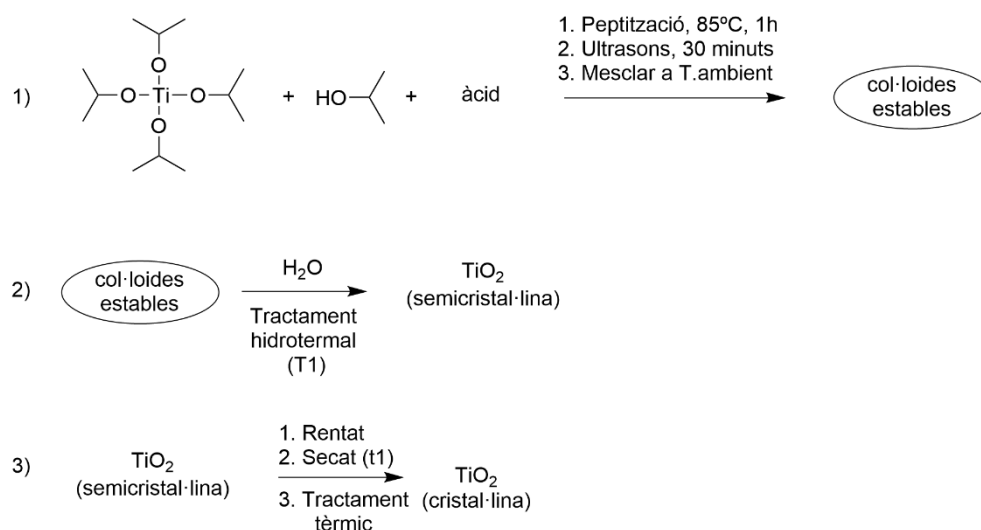


Figura 9. Esquema general del procés realitzat de síntesi de la titania

1. Obtenció dels col·loides estables: En primer lloc, s'asseca amb l'assecador un vial i amb l'ajuda d'una xeringa de 2ml s'introdueix la quantitat desitjada de precursor de titani, isopropòxid de titani (IV), de la caixa seca. S'extreu de la caixa i s'introdueix gota a gota amb la mateixa xeringa en un vas de precipitats que contingui la quantitat desitjada de 2-propanol amb una forta agitació de 900 rpm. S'afegeix amb una xeringa de 1ml la quantitat desitjada de l'àcid usat com agent peptitzant. Es deixa 1h amb agitació de 900 rpm en un bany a 85°C perquè la peptització tingui lloc. Passat el temps es treu i es porta al bany d'ultrasons durant 30 minuts. Després es deixa 1h mesclant-se a temperatura ambient.
2. Obtenció de titania semi cristal·lina: S'introdueix la quantitat desitjada d'aigua i es porta al tractament hidrotèrmic 4h a una temperatura T1 amb un Fisher-Porter amb una agitació de 600 rpm. Es refreda fins a temperatura ambient amb el mètode de refredament considerat: suau (traient del bany i deixant-lo reposar a la vitrina) o bé ràpid amb un bany de gel.
3. Obtenció de titania cristal·lina: S'introdueix tot el contingut en 6 tubs de 15ml, abocant uns 12ml en cada tub i vigilant que tinguin un pes similar ($\pm 0,2$ gr) i es centrifuga 10 minuts a 3000 rpm. Es pipeteja el sobrenedant i s'introdueix aigua mili-Q fins a uns 12ml del tub. Es mescla per rentar i es centrifuga a 3000 rpm. Aquest procés de rentat es repeteix 3 cops amb aigua mili-Q i 3 cops amb etanol. Passat l'últim rentat es pipeteja tot el sobrenedant possible i s'aboca el contingut dels tubs en un vas de precipitats. Es porta llavors a una estufa a 85°C el temps desitjat (t1). Es tritura amb l'ajuda d'un morter i el sòlid es posa sobre un gresol ceràmic. S'introdueix a una mufla amb atmosfera ambient amb un programa d'una rampa de 5°C per minut fins assolir 410°C i es manté a aquesta temperatura durant 3h.
4. Caracterització: Finalment la mostra es caracteritza amb 3 mètodes: XRD, TEM i DRS.

3.4.2. Síntesis de titania

En tots els intents de síntesi de la titania (S01-S06) s'ha usat com a precursor isopropòxid de titani IV, com a dissolvent orgànic 2-propanol i aigua mili-Q. A la *Taula 3* es poden veure les quantitats usades de cada reactiu, el tipus i quantitat d'agent peptitzant usat, la temperatura i tipus de refredament del tractament hidrotèrmic i el temps d'assecat al forn.

Taula 3. Quantitats usades de precursor, dissolvent orgànic i aigua, tipus i quantitat d'agent peptitzant, temperatures i refredament del tractament hidrotèrmic, temps de secat al forn de les síntesis S01-S06.

	S01	S02	S03	S04	S05	S06
Precursor (ml)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,640
Dissolvent orgànic (ml)	40	40	40	40	40	40
Agent peptitzant (tipus)	HNO ₃	HNO ₃	CH ₃ COOH	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃
Agent peptitzant (ml)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
H₂O (ml)	40	40	40	40	40	50
T1 (°C)	140	140	140	-	160	160
Refredament	suau	suau	-	-	gel	gel
t1 (h)	24	48	-	-	24	24

Síntesis S01, S03, S05, S06: s'ha seguit pas a pas la metodologia detallada del procediment general.

Síntesi TiO₂-02: s'ha modificat la metodologia general: s'ha variat l'etapa de l'adició de l'aigua, s'ha afegit amb el dissolvent orgànic al pas 1.

Síntesi TiO₂-04: s'ha modificat la metodologia detallada del procediment general. Al pas dos s'ha fet el tractament hidrotèrmic sense autoclau i a temperatura ambient.

3.5. Modificació superficial amb APTES

La modificació superficial de la TiO_2 cristal·lina amb APTES s'ha basat en procediment de la literatura⁵². S'han usat les següents relacions per dur a terme la síntesi: 0,013 mmol/mg TiO_2 , 0,13 M, 95% EtOH i 5% H_2O

A la *Figura 10* es pot veure l'esquema que s'ha seguit per la modificació superficial de la titania amb APTES.

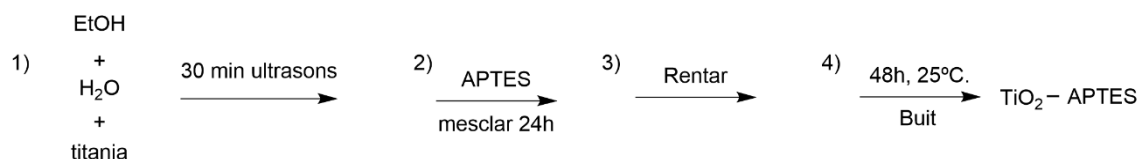


Figura 10. Esquema del procediment realitzat per la modificació superficial de la titania amb APTES

S'introdueixen els dissolvents (aigua i etanol) en un matràs Schlenk i s'agita suaument per mesclar-los. S'afegeix la titania i es porta 30 minuts a ultrasons. S'afegeix llavors un imant, es tanca i tapa amb un sèptum el matràs. En cas d'usar APTES emmagatzemat sota atmosfera inerta es connecta el matràs a la línia Schlenk i s'obre per deixar-lo en atmosfera de gas inert. S'afegeix l'APTES amb l'ajuda d'una xeringa i es deixa amb agitació forta a temperatura ambient 24h perquè es doni a terme la reacció. S'aboca tot el contingut en tubs de 15ml, abocant uns 12ml en cada tub i vigilant que tinguin un pes similar ($\pm 0,2$ gr) i se centrifuga 10 minuts a 5000 rpm. Es pipeteja el sobrenedant i es renta tres vegades amb aigua mili-Q i tres vegades amb etanol. Finalment es torna a introduir en un matràs Schlenk i es deixa assecar al buit durant 48h. Es recull el producte sòlid final, es tritura amb l'ajuda d'un morter i sempre es comprova que la modificació s'ha realitzat correctament analitzant la mostra amb FT-IR.

S'han fet servir dos recipients comercials d'APTES diferents per dur a terme el procediment.

- APTES de Sigma-Aldrich, conservat a la nevera.
- APTES d'Acros Organics, conservat sota atmosfera de gas inert.

Per utilitzar l'APTES d'Acros Organics, envasat sota atmosfera de gas inert, s'ha punxat el sèptum amb una agulla per introduir una pressió positiva de nitrogen. A continuació, amb una altra agulla s'ha extret tres vegades part de la fase gasosa i s'ha extret el volum necessari de líquid. Finalment, s'ha retirat l'agulla que manté la pressió positiva i s'ha tornat a emmagatzemar el recipient.

A la *Taula 4* es poden veure les quantitats de reactius, el recipient comercial d'APTES i el tipus de titania usats per totes les modificacions realitzades (M01-M03).

Taula 4. Quantitats i tipus de reactius usats per les modificacions M01-M03 de la titania amb APTES

	M01	M02	M03
H₂O (ml)	0,4	2,5	2,5
EtOH (ml)	7	47,5	47,5
Titania (tipus)	S01	P25	P25
Titania (mg)	74	500	500
APTES (pot)	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Acros Orgànics
APTES (ml)	0,225	1,5	1,5

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1. Síntesis de la titania

En primera instància s'han dut a terme diversos intents de sintetitzar la titania amb la fase cristal·lina anatasa i amb una grandària de 20nm de les nanopartícules. La fase anatasa, com ja s'ha comentat a la introducció, és la més eficient per aplicació en fotocàtálisis. Tot i que la síntesi de la titania ha estat exhaustivament estudiada, és una síntesi delicada i a la mínima variació s'alteren les propietats finals del producte. Tots els resultats de les síntesis es poden veure a la *Taula 5*.

Taula 5. Resultats de les síntesis S01-S06

	Fase cristal·lina	Mida partícula (nm)	Band Gap (eV)
S01	80% anatasa 20% brookita	10-12	3,3
S02	80% anatasa 20% brookita	10-12	3,3
S03	-	-	-
S04	-	-	-
S05	70% anatasa 30% brookita	8-37	3,3
S06	70% anatasa 30% brookita	-	3,2

Les condicions usades en cada síntesi es troben a la *Taula 3*. El precursor de titani que s'usa en la síntesi és altament hidrolitzable i s'ha de mantenir emmagatzemat en un ambient molt sec i controlat. La seva manipulació és delicada i s'ha de fer amb precaució per evitar que sigui hidrolitzat. És per això que els vials que s'usen per guardar aquest precursor s'assequen prèviament amb un assecador d'aire: per eliminar tota aquella aigua que pugui estar absorbida a la superfície del vial mantenint així la puresa del reactiu. Quan l'isopropòxid de titani es mescla amb el 2-propanol s'observa un precipitat blanquinós: l'isopropanol que s'usa conté part aquosa, el que provoca parcialment la hidròlisi del reactiu i inicia aquest procés. La mescla passa a ser d'un color grogós transparent a ser d'una textura més viscosa i blanca. S'afegeix llavors l'àcid nítric com a agent peptitzant. Els protons de l'àcid tenen dues funcions: ajudar al procés d'hidròlisis i quedar absorbits sobre la

superfície del precursor, el que genera una càrrega superficial positiva que repel·les les partícules per forces electroestàtiques i evita l'aglomeració. D'aquesta manera la temperatura i la concentració de l'àcid són clau per controlar l'estabilitat i mida final de les partícules, obtenint nanopartícules dispersades en lloc d'un gran col·loide^{53,54}. A la *Figura 11* es pot veure el mecanisme de la hidròlisi i peptització de l'isopropòxid de titani IV.

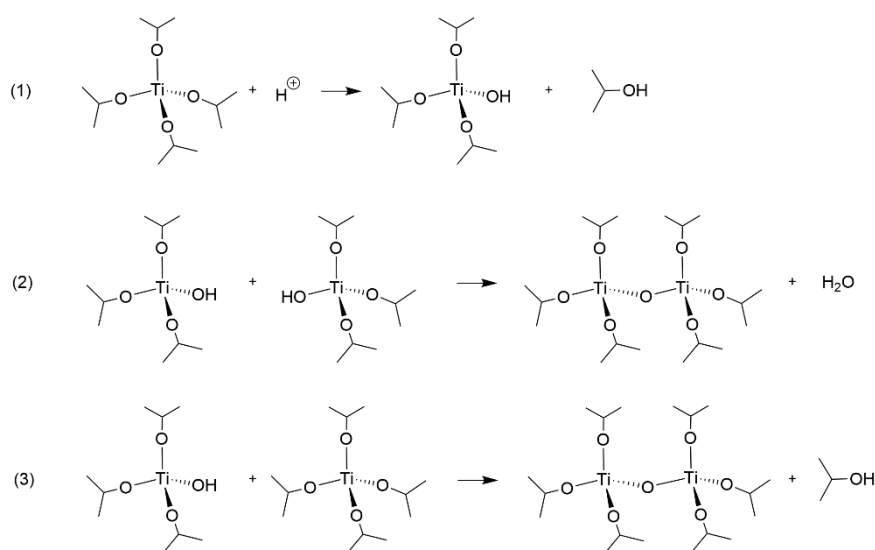


Figura 11. Mecanisme de la hidròlisi i peptització del isopropòxid de titani (IV)

La peptització va tenint lloc durant l'hora que la reacció es deixa amb agitació amb temperatura. A la *Figura 12* es pot veure el canvi de color del procés. A mesura que la peptització avança la mescla es torna menys viscosa i d'un color vermell més intens. Es creu que aquest canvi de coloració pot ser degut a les transicions electròniques provinents dels complexos formats entre el Ti^{4+} amb l'àcid nítric o subproductes de la reacció.

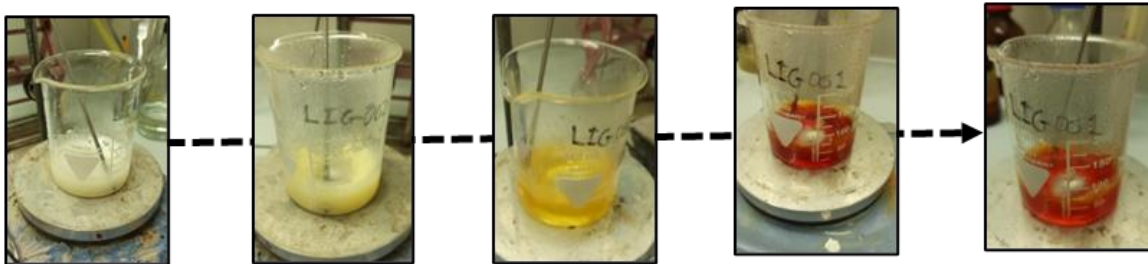


Figura 12. Imatges del canvi de color de la reacció.

Seguidament, la solució es porta a ultrasons amb l'objectiu de dispersar les nanopartícules creades i es deixa mesclant-se perquè assoleixi la temperatura ambient gradualment.

A continuació s'hi afegeix l'aigua per finalitzar el procés d'hidròlisis i es porta sota autoclau, per dur a terme la síntesi hidrotèrmica (140°C). Aquest pas és decisiu per augmentar la mida de les nanopartícules i possiblement per provocar canvis en la fase cristal·lina. Les nanopartícules creixen gràcies a l'anomenat mecanisme de maduració d'Ostwald⁵⁵, un procés fisicoquímic on en una dispersió les partícules més grans creixen a costa de les més petites, ja que les petites són més solubles i es dissolen al tenir major energia superficial i el material es transporta cap a les partícules més grans, cosa que permet que aquest cristal·litzi i les partícules creixin⁵⁶. Passa't el temps, i després de deixar refredar a temperatura ambient s'observa un precipitat en la solució.

Es procedeix als rentats i centrifugats amb aigua mili-Q i etanol, per rentar tots els subproductes de la reacció i precipitar la titania i poder-la recollir. El precipitat té un color taronja suau. Després es porta a assecar(80°C, 24h) per eliminar tot el solvent que ha quedat. Es torna d'un color vermell intens. A la *Figura 13* es poden veure unes fotografies de l'abans i el després de portar al forn el cru de la reacció.

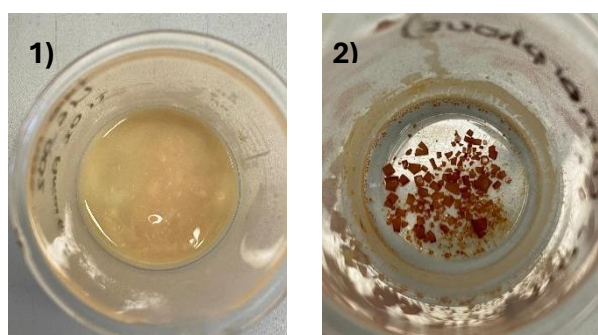


Figura 13. Imatges d'abans(1) i després(2) de portar el cru de la reacció al forn.

Es tritura el sòlid i adquireix un altre cop una tonalitat més suau. Es divideix la mostra en dos i una meitat diposita sobre un gresol ceràmic i s'introdueix a la mufla per dur a terme el tractament tèrmic. El tractament no modifica la morfologia de les nanopartícules, transforma la fase cristal·lina de les nanopartícules i és essencial per finalitzar l'etapa de creixement de les nanopartícules i cristallitzar-les. Finalitzades aquestes etapes es dona per closa l'etapa de síntesi. Es procedeix a la caracterització per XRD, TEM i DRS.

A través dels resultats obtinguts per XRD es podrà saber qualitativament la cristallinitat de la mostra, depenent de la forma dels pics es podrà saber si la mostra és bastant o poc cristal·lina i amb l'ajuda del programa *DiffraC.eva* es pot analitzar quins pics corresponen a cada fase cristal·lina i quin percentatge de cada fase hi ha en la mostra, a través de patrons de comparació.

L'aparell de microscòpia de transmissió electrònica porta incorporat un programa que permet calcular la mida de les partícules insitu, mentre es visualitza la mostra.

L'espectroscòpia de reflectància difusa retorna un gràfic (% reflectància vs nm) que a través d'un mètode òptic⁵⁷ permet calcular el *bandgap* de la mostra.

Es poden consultar als annexos tots els patrons de difracció de raig X, les imatges de TEM, els espectres de reflectància difusa UV-Vis i els diagrames de Tauc.

En el primer intent de síntesi no s'ha pogut mesurar la mida de les nanopartícules del producte cru, ja que a la imatge de TEM s'observava una aglomeració molt grossa de titania que no permetia distingir les nanopartícules entre si. El *bandgap* és una mica més elevat de l'esperat, 3,3 eV en lloc dels 3,2 esperats per la fase brookita i anatasa. El rendiment de la reacció també és lleugerament baix. La grandària de les nanopartícules (9-11 nm) no és l'acceptable.

Tenint en compte aquests resultats (S01) s'han modificat els paràmetres de síntesi i s'ha tornat a sintetitzar la titania. En aquesta síntesi (S02) s'ha modificat l'etapa d'addició de l'aigua, que s'ha efectuat conjuntament amb el dissolvent orgànic, el 2-propanol. S'ha fet aquesta modificació per comprovar si afegint l'aigua en una etapa més primerenca causava algun canvi majoritari en el producte final. S'ha

modificat també el temps d'assecat en el forn. Passades 24h la mostra no estava totalment seca, pel qual es va haver de deixar al forn un total de 48h.

Del cru s'ha obtingut un 70% d'anatasa i un 30% de brookita, no s'ha pogut analitzar la mida a causa de l'aglomeració i s'ha obtingut un *bandgap* de 3,3eV. Després del tractament tèrmic s'ha obtingut un 80% d'anatasa i un 20% de brookita, la mida de les nanopartícules és de 10-12 nm(amb molta més aglomeració) i s'ha obtingut un *bandgap* de 3,3eV, tots resultats molt similars a l'anterior intent de síntesi. Es pot concloure que l'addició de l'aigua en una etapa més primerenca de la reacció no afecta en la fase cristal·lina de la mostra, ni en el *bandgap* ni la mida de les nanopartícules. En realitzar aquesta síntesi s'ha hagut d'augmentar el temps d'assecat al forn, pel qual s'ha preferit seguir el mètode inicial en les següents sèries sintètiques, per optimitzar el temps personal.

A la bibliografia s'ha descrit que emprant àcid acètic és possible augmentar el percentatge de fase anatasa i la mida de les nanopartícules. Per això s'ha decidit canviar l'àcid usat com a agent peptitzant (S03). En aquest cas s'usa àcid acètic perquè ajuda a l'obtenció de fase anatasa degut al contraió (base conjugada de Bronsted)^{55,58}.

Quan s'ha afegit l'àcid a la solució mesclada amb el precursor no s'ha observat el característic canvi de color blanc i viscos a vermell sinó que s'ha quedat en una dissolució grogosa. S'ha portat igualment al tractament hidrotèrmic on s'ha intensificat el color groc. En finalitzar aquest tractament s'ha decidit descartar la síntesi perquè hi havia poca quantitat de precipitat després de l'etapa i no hi havia prou quantitat per pesar ni caracteritzar. Amb aquests resultats s'ha conclòs que el pH de la solució inicial, una vegada introduït l'agent peptitzant, és clau per iniciar el procés d'hidròlisis. En aquest cas es creu que la reacció es podria haver donat usant l'àcid acètic com a agent peptitzant però usant més quantitat d'aquest o deixant que la peptització es doni durant més temps. S'ha decidit no fer més proves amb un altre agent peptitzant perquè els resultats no semblen millorar i inclou moltes més variables a tenir en compte, així que en la resta d'intents de síntesi s'ha optat per usar sempre àcid nítric.

Respecte al primer procediment s'han volgut optimitzar les condicions de la síntesi eliminant l'etapa hidrotèrmica (S04), ja que s'han reportat diversos èxits de síntesis de titania sense dur a terme aquesta etapa⁵⁵. S'ha deixat enlloc 4h mesclant-se en un matràs sellat a temperatura ambient. Malauradament, la titania no ha precipitat després d'aquesta etapa i, per tant, no ha estat possible continuar amb el procés. S'ha avaluat doncs que no és possible optimitzar la síntesi eliminant l'etapa del tractament hidrotèrmic.

Respecte al primer procediment, s'ha provat d'incrementar la temperatura del tractament hidrotèrmic(160°C), per forçar l'augment de la mida de les nanopartícules, i refredar aquest amb un bany de gel per augmentar el percentatge de fase anatasa(S05). Com les condicions són molt semblants al procediment inicial, no s'han observat canvis substancials en el que es refereix a color i viscositat durant la síntesi.

S'ha obtingut un 70% d'anatasa i un 30% de brookita, una mida d'entre 8 i 37nm de les nanopartícules i s'ha obtingut un *bandgap* de 3,3eV. El percentatge de fase anatasa ha disminuït respecte a les sèries sintètiques anteriors. Hi ha hagut gran augment de la mida de les nanopartícules, el que ja permet usar aquestes com a suport de les prèviament esmentades partícules metàl·liques. Es pot veure a la *Figura 14* una fotografia obtinguda per TEM del producte de la síntesi.

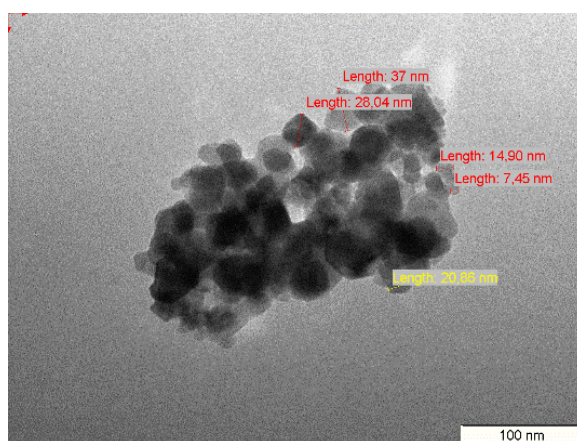


Figura 14. Imatge obtinguda per TEM de la titania S05

Ara que ja s'han trobat unes condicions que permeten obtenir una gran grandària de les nanopartícules s'ha estudiat quins poden ser els efectes que contribueixin a augmentar la mida i a fer variar el percentatge de fases. Per comparar amb els resultats amb èxit que s'han obtingut fins al moment (S1, S2, S5) s'han usat dades d'altres síntesis realitzades en el grup de treball (G1-G3) on en alguns ja s'havia obtingut titania en fase 100% anatasa però amb una mida de nanopartícula més petita. A la *Taula 6* es poden veure les condicions que s'han fet servir en totes aquestes síntesis i els respectius resultats.

Taula 6. Condicions de síntesi i propietats de nanopartícules de TiO₂ de G1-G3 i S1, S2 i S5.

	Conc. mols Ti ⁴⁺	Relació [H ⁺]/[Ti] ⁴⁺	Temperatura tractament hidrotèrmic (°C)	Refredament	Mida nanopartícules (nm)	Fase cristal·lina
G1	0,012	7,54	160	Bany de Gel	5-7	100% anatasa
G2	0,038	7,54	160	Bany de Gel	5-6	100% anatasa
G3	0,063	1,61	140	Bany de Gel	11-12	70% anatasa 30% brookita
S1	0,063	1,61	140	Suau	9-11	80% anatasa 20% brookita
S2	0,063	1,61	140	Suau	10-12	80% anatasa 20% brookita
S5	0,063	1,61	160	Bany de Gel	8-37	70% anatasa 30% brookita

Analitzant les dades d'aquesta taula s'han obtingut les següents conclusions:

- A i B: Són les dues síntesis que han aconseguit un 100% d'anatasa. Es diferencien de les altres per una menor concentració de mols de titani i per una relació més alta de concentració de protons d'àcid respecte a la concentració de mols de Ti⁴⁺.
- La concentració de protons d'àcid influeix significativament en la fase cristal·lina obtinguda, en concordança amb la bibliografia⁵⁵. Per aquest

motiu, en properes síntesis s'hauria d'utilitzar una concentració de protons més elevada del que s'ha usat, més propera a la usada en G1 i G2.

- La temperatura elevada i l'ús d'un bany de gel es consideren factors clau per aconseguir una gran mida de les nanopartícules.

Tenint en compte les conclusions obtingudes, en l'última síntesi realitzada s'ha disminuït la concentració de Ti^{4+} (0,024M) i s'ha incrementat la concentració de protons vs la concentració de mols de titani (3,8).

Durant el procediment experimental (S06), en comparació amb el primer intent de síntesi, no s'han detectat canvis substancials en el color ni en la viscositat del sistema durant la reacció.

S'ha obtingut una fase cristal·lina 70% anatasa i 30% brookita i un *bandgap* de 3,2eV. No ha estat possible determinar la mida de les nanopartícules a causa de la manca de material al laboratori, ja que les graelles de coure necessàries per a l'anàlisi per TEM s'havien esgotat.

Per tant, no ha estat possible comprovar si la reducció de la concentració de titania ha afectat la mida de les nanopartícules.

Tot i que respecte S05, en S06 s'ha doblat la concentració de protons vs concentració de mols de titani, esperant forçar l'augment de la fase cristal·lina, el percentatge entre fases s'ha mantingut inalterat. Aquest resultat suggereix que la variació en la concentració hauria de ser més significativa per induir un canvi en les propietats finals del producte, o bé, malgrat ser discrepant amb la bibliografia consultada, que aquest paràmetre no té un efecte determinant en la formació de fase anatasa.

Finalment, es pretenia realitzar un nou intent de síntesi amb una concentració de mols de titani de 0,064M i una relació entre protons i titani de 7,6 per forçar encara més les condicions de reacció i obtenir les propietats finals esperades. No obstant això, la manca de temps ha impedit la seva execució.

4.2. Modificació de la titania amb APTES

Totes les quantitats usades de reactius es poden consultar a la *Taula 4*. En primer lloc, es prepara una mescla d'aigua i etanol en proporcions controlades, a la qual s'afegeix la titania (pols blanca). Aquesta es dispersa completament mitjançant ultrasons, un procés que afavoreix la desagregació de les partícules i millora l'homogeneïtat de la suspensió. Posteriorment, s'hi addiciona l'APTES, un líquid grogós transparent, sense que es produeixin canvis visibles immediats en la mescla. Aquest agent funcionalitzant s'incorpora progressivament, i la solució es deixa reaccionar sota agitació constant a temperatura ambient en un matràs tancat durant 24 hores. Aquest període permet la interacció química amb la superfície de la titania, facilitant el procés de funcionalització.

Un cop finalitzada la reacció, es duen a terme rentats successius amb aigua i etanol en una centrifugadora a 5000 rpm per eliminar l'excés de reactius i possibles subproductes. Malgrat aquest procediment, es percep una lleugera coloració blanca en el sobrenedant, probablement atribuïda a nanopartícules disperses que no han precipitat completament.

Per tal de verificar si l'APTES s'ha addicionat correctament a la superfície de la titania, s'han realitzat un total de quatre espectres IR emprant un ATR per a l'anàlisi de la mostra (*Figura 15*).

En primer lloc, s'ha realitzat un espectre IR de la titania comercial P25, utilitzada com a blanc de referència. Tot i que la seva composició cristal·lina (75% anatasa i 25% rutil) difereix de les mostres modificades, l'anàlisi d'espectroscòpica mitjançant IR no permet distingir entre fases cristal·lines. Per tant, la P25 serveix com a patró comparatiu per a l'avaluació dels espectres obtinguts en les mostres modificades.

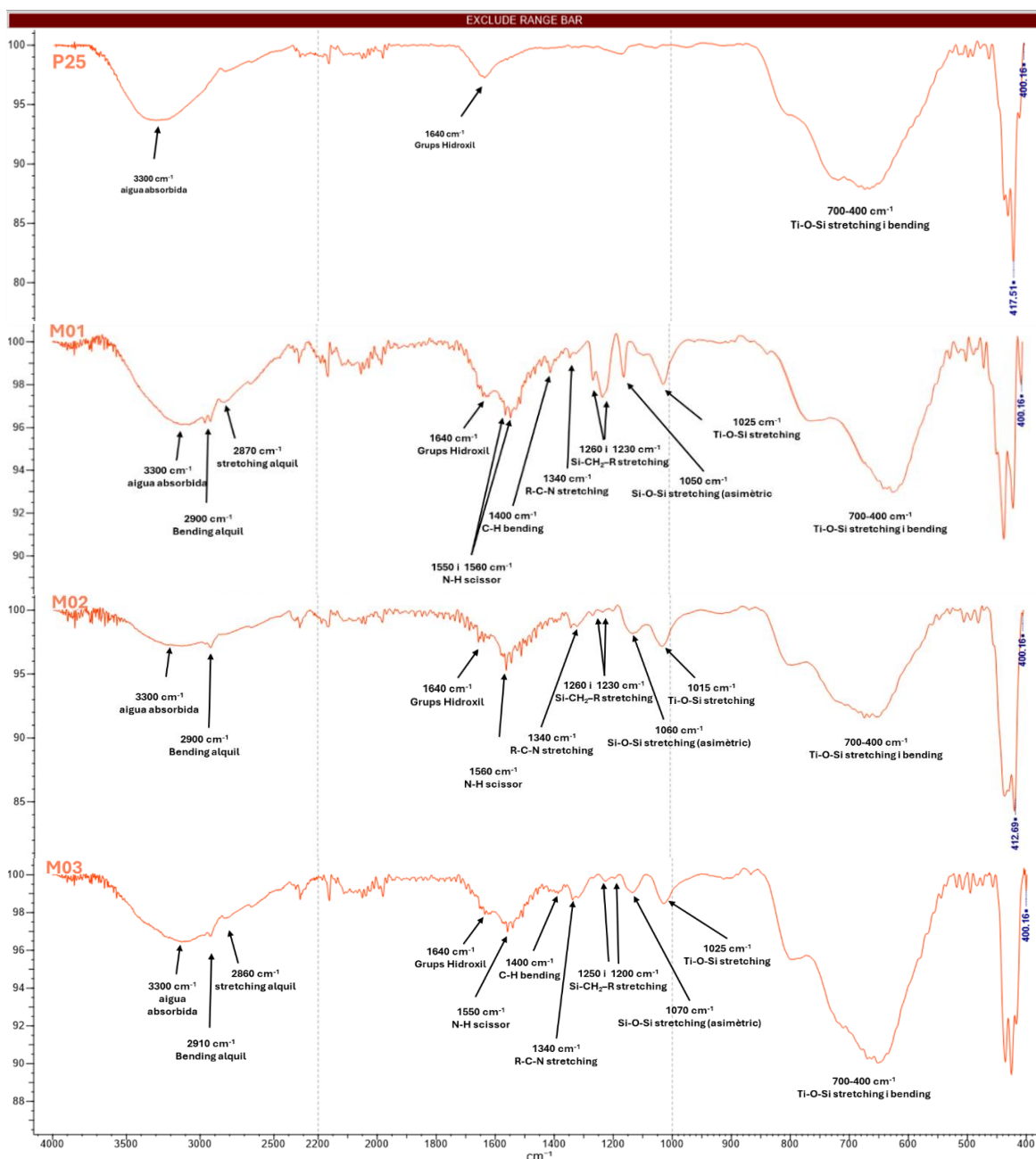


Figura 15. Comparació dels espectres IR de P25 i M01–M03 amb identificació de les bandes vibracionals característiques.

En l'espectre de la P25 s'observen les bandes atribuïbles a l'aigua absorbida (3300 cm^{-1}), la vibració de l'enllaç O-H (1640 cm^{-1})⁵⁹ i entre $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ els estiraments i flexió de l'enllaç Ti-O-Ti. Posteriorment es van realitzar els espectres IR de la titania modificada (M01, M02 i M03). Tot i no estar conformat per la mateixa titania (per M01 s'ha usat la titania sintetitzada S01 i per M02, M03 titania comercial) els tres espectres mostren bandes molt semblants entre ells.

En els tres casos es poden identificar algunes de les bandes més característiques de l'agent funcionalitzant, com ara les vibracions corresponents a l'enllaç Si-CH₂ (1230 i 1260 cm⁻¹) i les bandes corresponents als estiraments dels alquils (2800-2900cm⁻¹)^{49,50,60}. Tot i això, aquestes bandes presenten una intensitat molt feble, la qual cosa suggereix que la modificació superficial ha estat parcial. A més, en les tres mostres modificades es manté una banda entorn dels 1650 cm⁻¹, associada als grups hidroxil no reaccionats presents a la superfície. Això indica que no s'ha produït una cobertura completa de la titania amb l'APTES.

Es considera que aquesta funcionalització incompleta pot ser conseqüència de la manca d'un tractament previ d'activació de la titania abans de la seva modificació. Concretament, la presència d'aigua adsorbida a la superfície, no eliminada abans del procés, podria haver interferit en la reacció dels grups silanols de l'APTES i els hidroxils de la titania.

Inicialment, es pretenia realitzar un assecat previ de la titania al buit durant diverses hores a 85 °C per evitar aquesta interferència, però no va ser possible dur a terme aquest tractament dins el termini experimental disponible.

5. CONCLUSIONS

L'objectiu principal d'aquest treball era sintetitzar titania en fase anatasa amb una grandària mínima de 20nm de les nanopartícules i modificar-la superficialment amb APTES per usar en un futur en reducció fotocatalítica de CO₂. L'ús de la fase anatasa es considerava la més eficient per a aplicacions de fotocàtálisis deguda les seves propietats. La modificació amb APTES aparentava ser una de les estratègies més efectives per optimitzar l'absorció i eficiència de degradació del CO₂.

Tot i que aquest treball ha permès obtenir avenços significatius, com la síntesi de titania amb una elevada cristallinitat i la modificació superficial amb APTES, encara no s'han assolit plenament els objectius inicials. En particular, no s'ha aconseguit sintetitzar una mostra amb un 100% de fase anatasa i una grandària mínima de nanopartícules de 20 nm. S'ha aconseguit arribar a un 80% d'anatasa amb una mida de partícula d'uns 10-12 nm i un 70% d'entre 8 i 32nm. La disminució del percentatge de fase anatasa es pot atribuir a què durant la calcinació a altes temperatures, en nanopartícules de major mida s'indueix la transició cap a la fase brookita, que es considera més estable termodinàmicament^{61,62}. Les limitacions observades subratllen la necessitat d'explorar nous paràmetres experimentals, com ajustos més precisos de les condicions de calcinació o l'ús de modificadors que estabilitzin la fase anatasa.

Pel que fa a la modificació superficial, tot i que s'ha aconseguit funcionalitzar parcialment la titania sintetitzada i comercial amb APTES, la baixa intensitat d'alguns pics en els espectres IR suggereix que cal optimitzar el procés de funcionalització per aconseguir una modificació més uniforme i completa.

Tot i els avenços realitzats, cal aprofundir en l'estudi de les condicions de reacció per determinar l'impacte d'aquests factors en les característiques finals de la titania. Alhora, és necessari continuar optimitzant els paràmetres de funcionalització per garantir una cobertura completa i maximitzar l'eficiència de la titania modificada amb APTES. D'aquesta manera, el treball proporciona una base sòlida per a investigacions futures en el camp de la fotocàtálisi aplicada a la reducció del CO₂.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Wu, J.; Huang, Y.; Ye, W.; Li, Y. CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach. *Adv. Sci.* **2017**, 4 (11), 1700194.
- [2] Tran, P. D.; Wong, L. H.; Barber, J.; Loo, J. S. C. Recent Advances in Hybrid Photocatalysts for Solar Fuel Production. *Energy. Environ. Sci.* **2012**, 5 (3), 5902–5918.
- [3] Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S. Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (11), 6503–6570.
- [4] Ran, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Cocatalysts in Semiconductor-Based Photocatalytic CO₂ Reduction: Achievements, Challenges, and Opportunities. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (7), 1704649.
- [5] Albero, J.; Peng, Y.; García, H. Photocatalytic CO₂ Reduction to C²⁺ Products. *ACS Catal.* **2020**, 10 (10), 5734–5749.
- [6] Kočí, K.; Obalová, L.; Lacný, Z. Photocatalytic Reduction of CO₂ over TiO₂ Based Catalysts. *Chem. Papers.* **2008**, 62 (1), 1–9.
- [7] Corma, A.; Garcia, H. Photocatalytic Reduction of CO₂ for Fuel Production: Possibilities and Challenges. *J. Catal.* **2013**, 308, 168–175.
- [8] Navalón, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Álvaro, M.; Garcia, H. Photocatalytic CO₂ Reduction Using Non-Itanium Metal Oxides and Sulfides. *ChemSusChem.* **2013**, 6 (4), 562–577.
- [9] Tachibana, Y.; Vayssieres, L.; Durrant, J. R. Artificial Photosynthesis for Solar Water-Splitting. *Nat. Phot.* **2012**, 6 (8), 511–518.
- [10] Hao, Y.; Steinfeld, A. Fuels from Water, CO₂ and Solar Energy. *Sci. Bull.* **2017**, 62 (16), 1099–1101.
- [11] Ola, O.; Maroto-Valer, M. M. Review of Material Design and Reactor Engineering on TiO₂ Photocatalysis for CO₂ Reduction. *J.Photochem. Photobio.* **2015**, 24, 16–42.
- [12] Low, J.; Cheng, B.; Yu, J. Surface Modification and Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Performance of TiO₂ : A Review. *Appl Surf Sci* **2017**, 392, 658–686.
- [13] Bratovčić, A.; Tomašić, V. Design and Development of Photocatalytic Systems for Reduction of CO₂ into Valuable Chemicals and Fuels. *Proc.* **2023**, 11 (5), 1–28.

- [14] Habisreutinger, S. N.; Schmidt-Mende, L.; Stolarczyk, J. K. Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors. *Angew. Chem.* **2013**, 52 (29), 7372–7408.
- [15] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735–758.
- [16] Levinson, R.; Berdahl, P.; Akbari, H. Solar Spectral Optical Properties of Pigments - Part I: Model for Deriving Scattering and Absorption Coefficients from Transmittance and Reflectance Measurements. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* **2005**, 89 (4), 319–349.
- [17] Kibria, M. G.; Edwards, J. P.; Gabardo, C. M.; Dinh, C. T.; Seifitokaldani, A.; Sinton, D.; Sargent, E. H. Electrochemical CO₂ Reduction into Chemical Feedstocks: From Mechanistic Electrocatalysis Models to System Design. *Adv. Mat.* **2019**, 31 (31), 1807166.
- [18] Li, Y.; Li, S.; Huang, H. Metal-Enhanced Strategies for Photocatalytic and Photoelectrochemical CO₂ Reduction. *Chem. Eng. J.* **2023**, 457, 141179.
- [19] Zhu, D. D.; Liu, J. L.; Qiao, S. Z. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. *Adv. Mat.* **2016**, 28 (18), 3423–3452.
- [20] Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J. Phys. Chem* **1994**, 98, 13669–13679.
- [21] Sato, S.; Morikawa, T.; Saeki, S.; Kajino, T.; Motohiro, T. Visible-Light-Induced Selective CO₂ Reduction Utilizing a Ruthenium Complex Electrocatalyst Linked to a p-Type Nitrogen-Doped Ta₂O₅ Semiconductor. *Angew. Chem.* **2010**, 49 (30), 5101–5105.
- [22] Chaplin, R. P. S.; Wragg, A. A. Effects of Process Conditions and Electrode Material on Reaction Pathways for Carbon Dioxide Electroreduction with Particular Reference to Formate Formation. *Rev. Appl. Electrochem.* **2003**, 52, 1107–1123.
- [23] Frumkin, A. N. *Electroreduction of Carbon Dioxide. Part 1. The Mechanism and Kinetics of Electroreduction of CO₂ in Aqueous Solutions on Metals with High and Moderate Hydrogen Overvoltages*; **1985**; Vol. 9.
- [24] Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A. A Review of the Aqueous Electrochemical Reduction of CO₂ to Hydrocarbons at Copper. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 594 (1), 1–19.

- [25] Peterson, A. A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Nørskov, J. K. How Copper Catalyzes the Electroreduction of Carbon Dioxide into Hydrocarbon Fuels. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3 (9), 1311–1315.
- [26] Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Jaramillo, T. F. New Insights into the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Metallic Copper Surfaces. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (5), 7050–7059.
- [27] A. Fujishima; K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *J. Chem. Soc.* **1972**, 238, 37–38.
- [28] Frank, S. N.; Bard, A. J.; Adress, P. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders. *D. Blyholder, Proc. Int. Congr. Catal.* **1987**, 68 (5), 1484–1488.
- [29] Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; et al. Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl. Catal. Environ.* Agost 21, **2012**, pp 331–349.
- [30] Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev. Juliol*, **2007**, pp 2891–2959.
- [31] Hiroi, Z. Inorganic Structural Chemistry of Titanium Dioxide Polymorphs. *Inorg. Chem.* **2022**, 61 (22), 8393–8401.
- [32] De Lile, J. R.; Kang, S. G.; Son, Y. A.; Lee, S. G. Investigating Polaron Formation in Anatase and Brookite TiO₂ by Density Functional Theory with Hybrid-Functional and DFT + U Methods. *ACS Omega* **2019**, 4 (5), 8056–8064.
- [33] Zhang, J.; Zhou, P.; Liu, J.; Yu, J. New Understanding of the Difference of Photocatalytic Activity among Anatase, Rutile and Brookite TiO₂. *Phys. Chem.* **2014**, 16 (38), 20382–20386.
- [34] Sclafani, A.; Herrmann, J. M. Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13655–13661.
- [35] Gylén Odling; Neil Robertson. Why Is Anatase A Better Photocatalyst than Rutile? The Importance of Free Hydroxyl Radicals. **2015**, 8, 1838–1840.
- [36] Batzill, M. Fundamental Aspects of Surface Engineering of Transition Metal Oxide Photocatalysts. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (9), 3275–3286.
- [37] Xu, M.; Gao, Y.; Moreno, E. M.; Kunst, M.; et al. Photocatalytic Activity of Bulk TiO₂ Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 106 (13).

- [38] Tang, H.; Prasad, K.; Sanjinès, R.; Schmid, P. E.; Lévy, F. Electrical and Optical Properties of TiO₂ Anatase Thin Films. *J. Appl. Phys.* **1994**, 75 (4), 2042–2047.
- [39] Luttrell, T.; Halpegamage, S.; Tao, J.; Kramer, A.; Sutter, E.; Batzill, M. Why Is Anatase a Better Photocatalyst than Rutile? - Model Studies on Epitaxial TiO₂ Films. *Sci. Rep.* **2015**, 4, 1–8.
- [40] Noman, M. T.; Ashraf, M. A.; Ali, A. Synthesis and Applications of Nano-TiO₂ : A Review. *Env. Sci. Pol. Res.* Febrer 8, **2019**, 3262–3291.
- [41] Jan, W. G. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, 2nd edition.; Springer New York, **2011**.
- [42] Park, H.; Park, Y.; Kim, W.; Choi, W. Surface Modification of TiO₂ Photocatalyst for Environmental Applications. *J. Photochem. Photobiol.* **2013**, 15 (1), 1–20.
- [43] Kmentová, H.; Filip Edelmannová, M.; Baďura, Z.; Zbořil, R.; Obalová, L.; Kment, Š.; Kočí, K. Tuning CO₂ Reduction Selectivity via Structural Doping of TiO₂ Photocatalysts. *J. CO₂ Util.* **2025**, 91, 103008.
- [44] Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, 63 (12), 515–582.
- [45] Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev. ACS.* Octubre 8, **2014**, 9919–9986.
- [46] Sim, Y. T.; Ruhaimi, A. H. Recent Progress on (3-Aminopropyl)Triethoxysilane (APTES) Functionalized-Adsorbent for CO₂ Capture. In *J. Phys.*; Institute of Physics, **2022**; Vol. 2259, pp 1–10.
- [47] Sienkiewicz, A.; Wanag, A.; Kusiak-Nejman, E.; Ekiert, E.; Rokicka-Konieczna, P.; Morawski, A. W. Effect of Calcination on the Photocatalytic Activity and Stability of TiO₂ photocatalysts Modified with APTES. *J. Env. Chem. Eng.* **2021**, 9 (1), 104794.
- [48] Wang, J.; Zhou, Y.; Hu, X.; Liu, J. Adsorption of CO₂ by Amine-Modified Novel Nanomaterials. *Phys. Chem. Earth* **2022**, 126, 103154.
- [49] Wanag, A.; Kapica-Kozar, J.; Sienkiewicz, A.; Rokicka-Konieczna, P.; Kusiak-Nejman, E.; Morawski, A. W. Preliminary Findings on CO₂ Capture over APTES-Modified TiO₂. *J. Atmos.* **2022**, 13 (11), 1–12.
- [50] Dolores, M.; Martínez, F. Efficient Valorization of CO₂ into Formate through Nanocatalysis, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, **2023**.

- [51] Krishna Mariserla, B. M.; Alee, K. S.; Kasthuri, S.; Gawas, P.; Rao, D. N.; Nutalapati, V. Broadband Optical Power Limiting with the Decoration of TiO₂ Nanoparticles on Graphene Oxide. *Opt. Mater.* **2020**, *109*, 110366.
- [52] Fernández-Martínez, M. D.; Godard, C. Molecular TiO₂ Modifications of Supported PPh₃-Capped Pd Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation into Formates. *Catal.* **2024**, *14* (8), 14080487.
- [53] Kolloid-Zeitschrift ; Zsigmondy, R. Z.; Pauli, W. The Mechanism of Peptisation of Sols and Suspensions. *Colloid. Polym. Sci.* **1901**, *49* (2), 53-66.
- [54] Kattoor, V.; Smitha, V. S.; Peer Mohamed, A.; Saraswathy Hareesh, U. N.; Warriar, K. G. Temperature Assisted Acid Catalyzed Peptization of TiO₂; Facile Sol-Gel Approach for Thermally Stable Anatase Phase. *RSC Adv.* **2014**, *4* (41), 21664–21671.
- [55] Mahy, J. G.; Lejeune, L.; Haynes, T.; Lambert, S. D.; Marcilli, R. H. M.; Fustin, C. A.; Hermans, S. Eco-Friendly Colloidal Aqueous Sol-Gel Process for TiO₂ Synthesis: The Peptization Method to Obtain Crystalline and Photoactive Materials at Low Temperature. *Catal.* **2021**, *11* (7), 11070768.
- [56] Singh, Y.; Meher, J. G.; Raval, K.; Khan, F. A.; Chaurasia, M.; Jain, N. K.; Chourasia, M. K. Nanoemulsion: Concepts, Development and Applications in Drug Delivery. *J. Control. Release.* April 28, **2017**, 28–49.
- [57] Sangiorgi, N.; Aversa, L.; Tatti, R.; Verucchi, R.; Sanson, A. Spectrophotometric Method for Optical Band Gap and Electronic Transitions Determination of Semiconductor Materials. *Opt. Mater.* **2017**, *64*, 18–25.
- [58] Vinogradov, A. V.; Vinogradov, V. V. Effect of Acidic Peptization on Formation of Highly Photoactive TiO₂ Films Prepared without Heat Treatment. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97* (1), 290–294.
- [59] Wang, G.; Xu, L.; Zhang, J.; Yin, T.; Han, D. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Powders (P25) via Calcination Treatment. *Int. J. Photoenergy.* **2012**, 265760.
- [60] Kusiak-Nejman, E.; Sienkiewicz, A.; Wanag, A.; Rokicka-Konieczna, P.; Morawski, A. W. The Role of Adsorption in the Photocatalytic Decomposition of Dyes on APTES-Modified TiO₂ Nanomaterials. *Catal.* **2021**, *11* (2), 1–22.
- [61] Ranade, M. R.; Navrotsky, A.; Zhang, H. Z.; Banfield, J. F.; Elder, S. H.; Zaban, A.; Borse, P. H.; Kulkarni, S. K.; Doran, G. S.; Whitfield, H. J. Energetics of Nanocrystalline TiO₂. *Coll.* **2002**, *99*, 6476–6481.
- [62] Zhu, K. R.; Zhang, M. S.; Hong, J. M.; Yin, Z. Size Effect on Phase Transition Sequence of TiO₂ Nanocrystal. *Mat. Sci. Eng.* **2005**, *403* (1–2), 87–93.

- [63] Orús, A. *Nivel promedio de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera entre 1959 y 2023 (en partes por millón)*. Nivel promedio de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera entre 1959 y 2023 (en partes por millón). <https://es.statista.com/estadisticas/1269928/concentracion-atmosferica-global-de-dioxido-de-carbono/> [consultat 2025-06-04].
- [64] Orús, A. *Variación anual en la temperatura de la superficie terrestre y oceánica a nivel mundial entre 1880 y 2024*. <https://es.statista.com/estadisticas/1269561/variacion-de-las-temperaturas-globales-y-oceanica-mundiales/> [consultat 2025-06-04].
- [65] He, Y.; Yin, L.; Yuan, N.; Zhang, G. Adsorption and Activation, Active Site and Reaction Pathway of Photocatalytic CO₂ Reduction: A Review. *J. Chem. Eng.* **2024**, *481*.

7. ANNEXOS

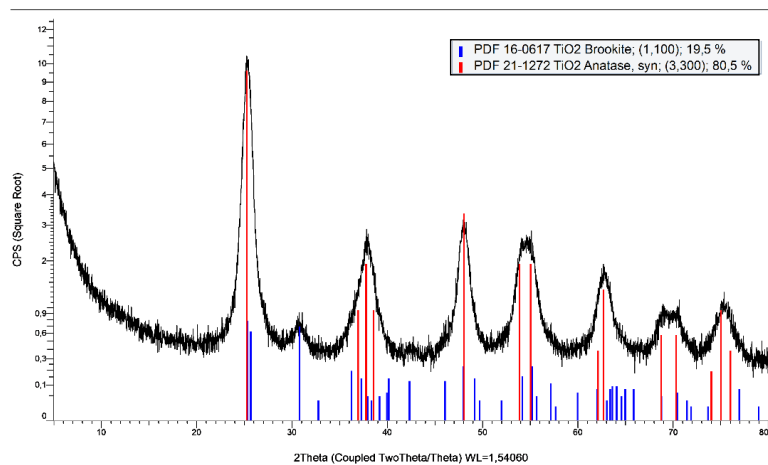


Figura 16. Patró de difracció de raig X de S01 final.

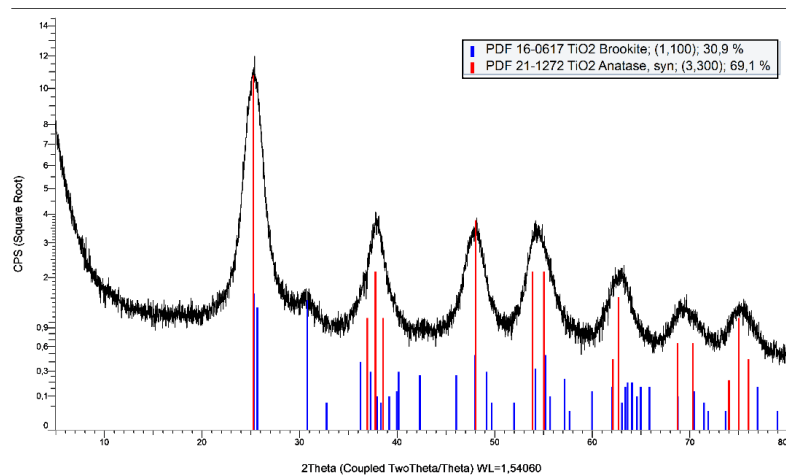


Figura 17. Patró de difracció de raig X de S01 cru.

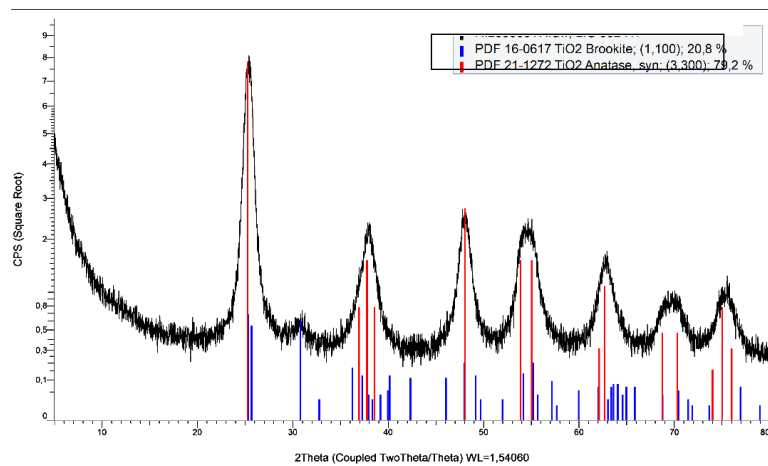


Figura 18. Patró de difracció de raig X de S02 final.

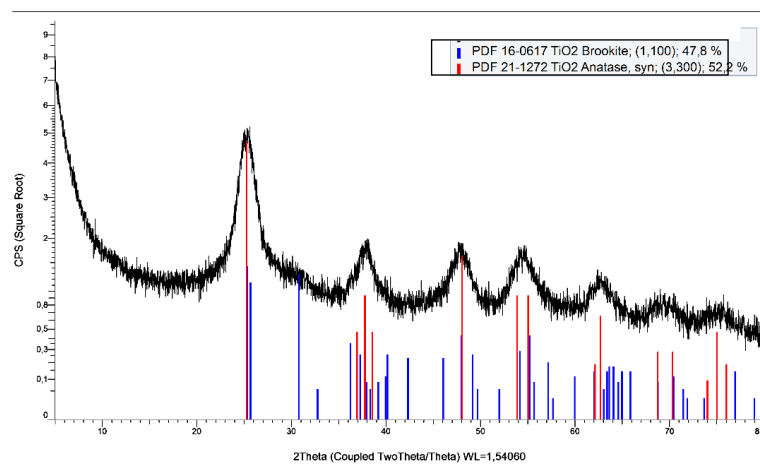


Figura 19. Patró de difracció de raig X de S02 cru.

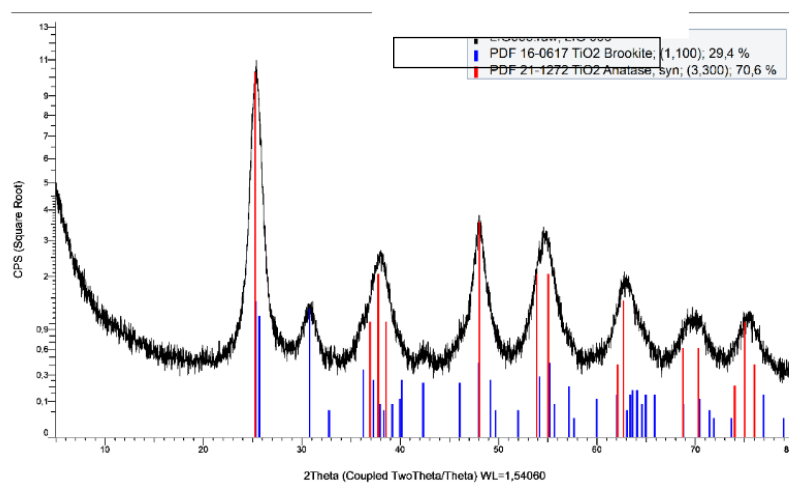


Figura 20. Patró de difracció de raig X de S05.

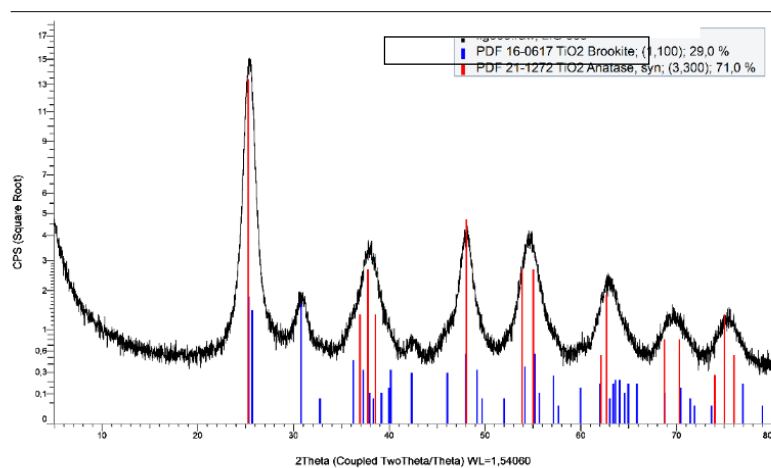


Figura 21. Patró de difracció de raig X de S06

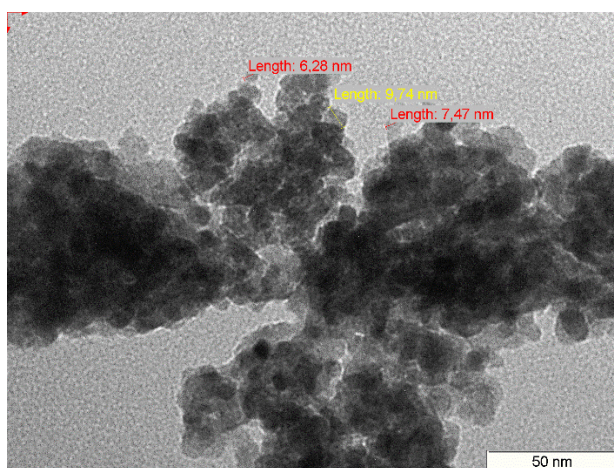


Figura 22. Imatge TEM de S01

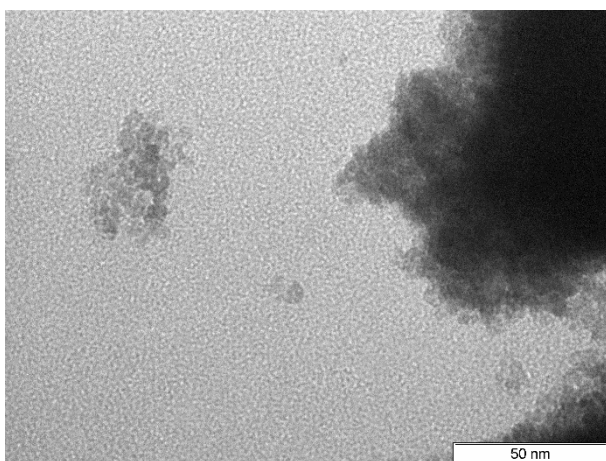


Figura 23. Imatge TEM del cru de S01

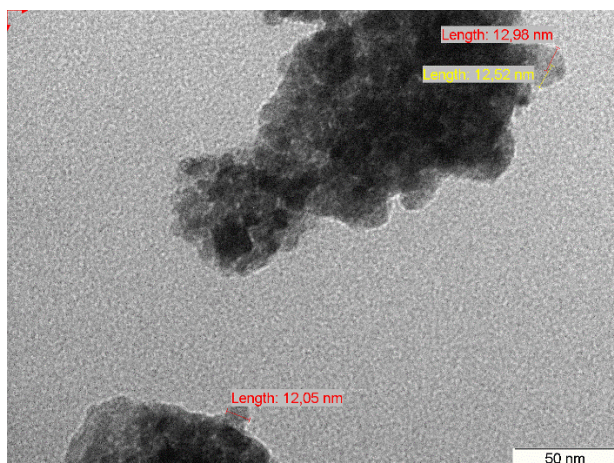


Figura 24. Imatge TEM de S02

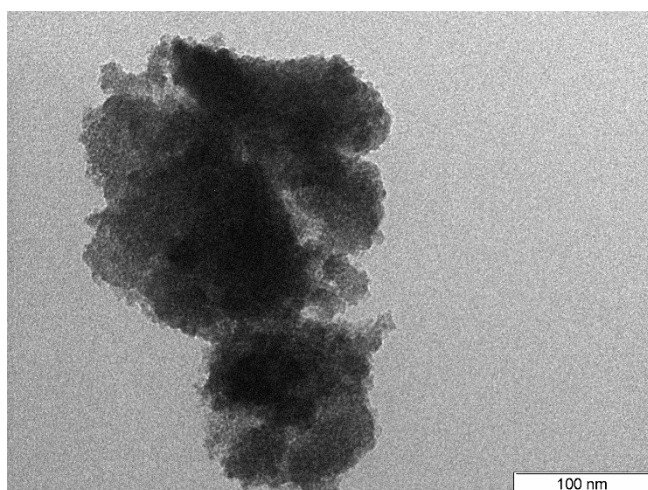


Figura 25. Imatge TEM del cru de S02

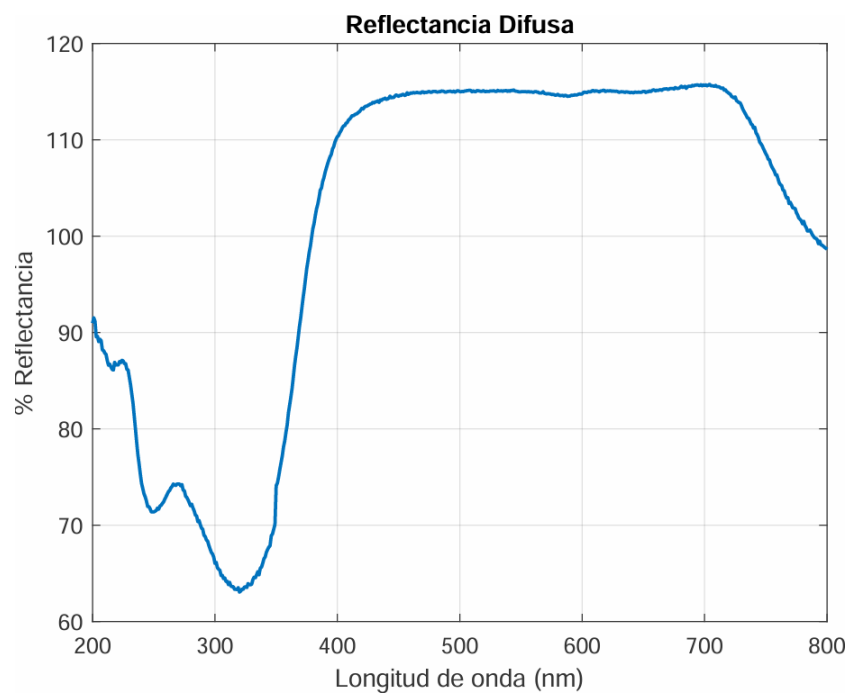


Figura 26. Espectre de reflectància difusa UV-Vis de S01.

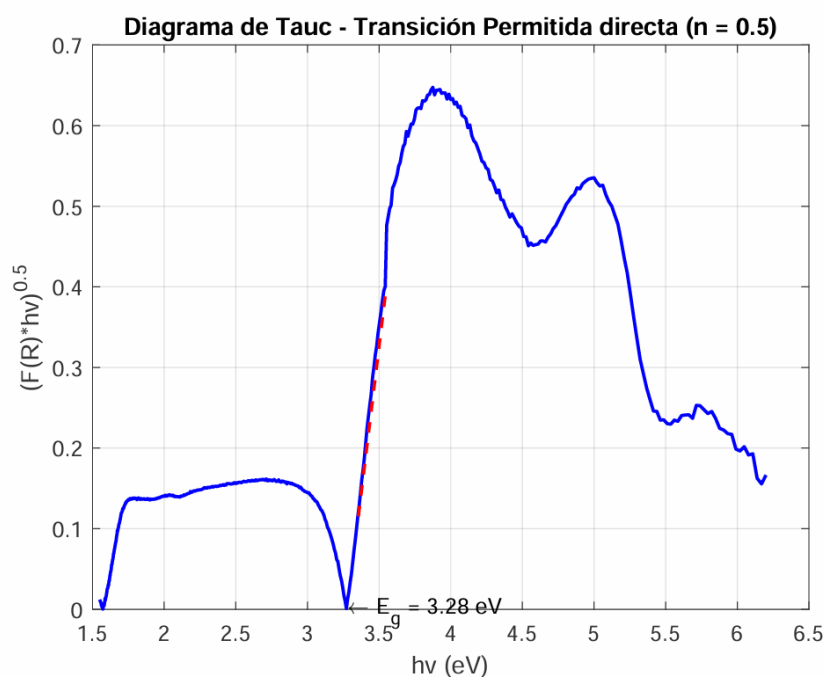


Figura 27. Diagrama de Tauc de la transició n=0,5 de S01

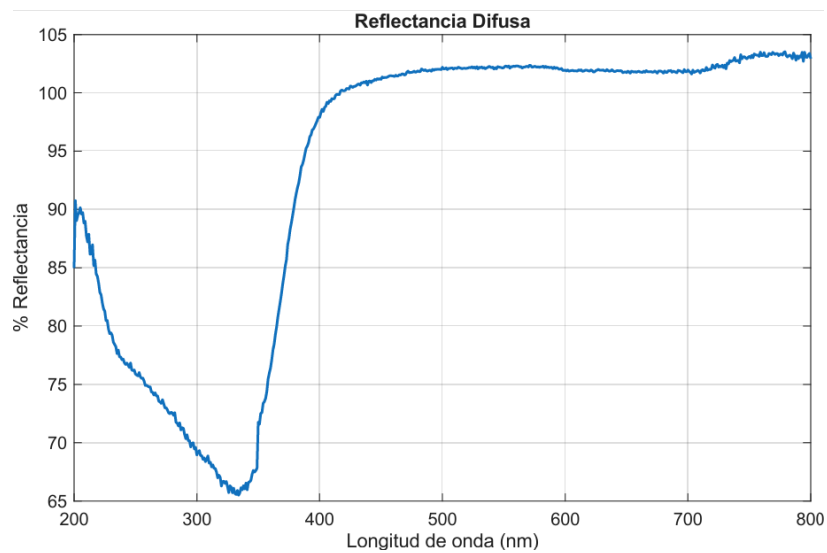


Figura 28. Espectre de reflectància difusa UV-Vis de S02

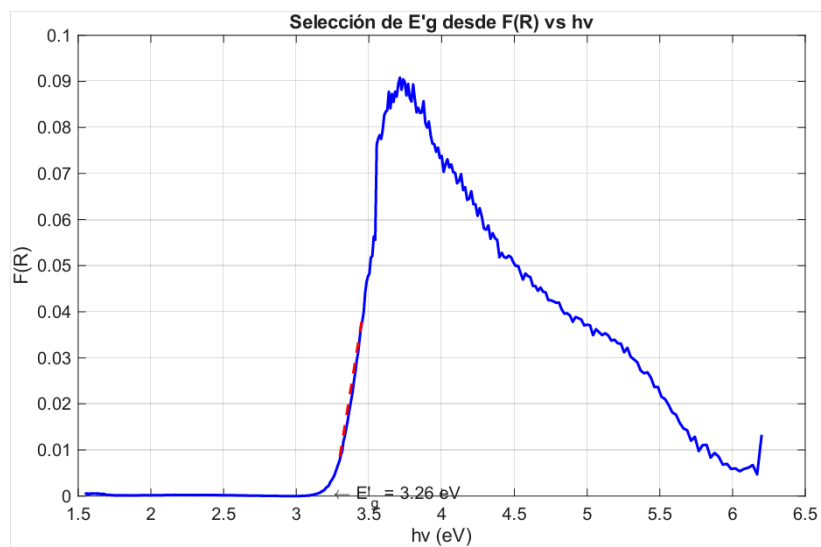


Figura 29. Diagrama de Tauc de la transició $n=1$ de S02

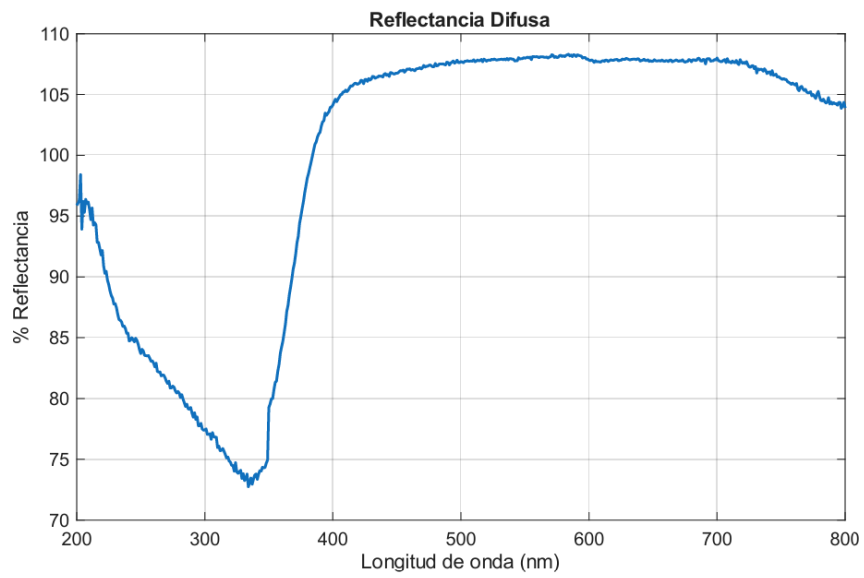


Figura 30. Espectre de reflectància difusa UV-Vis de S05

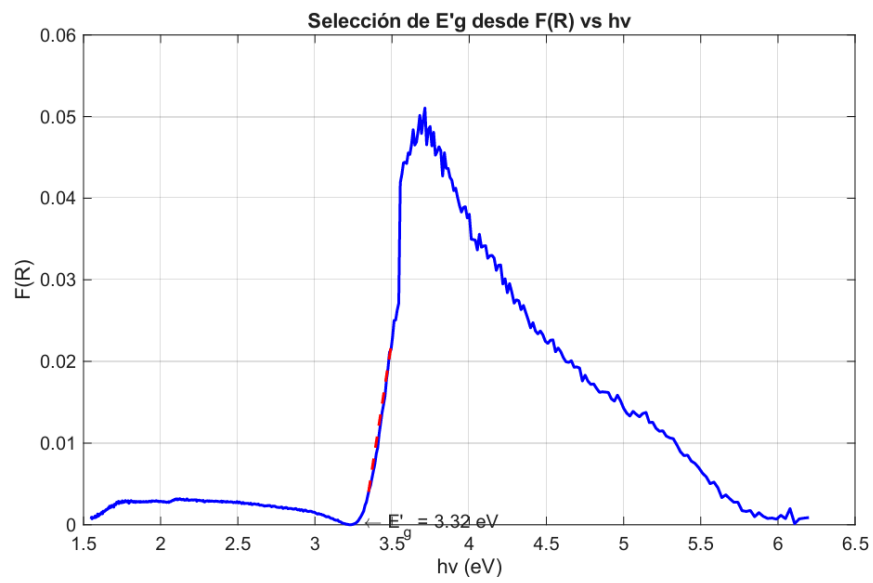


Figura 31. Diagrama de Tauc de la transició n=1 de S05

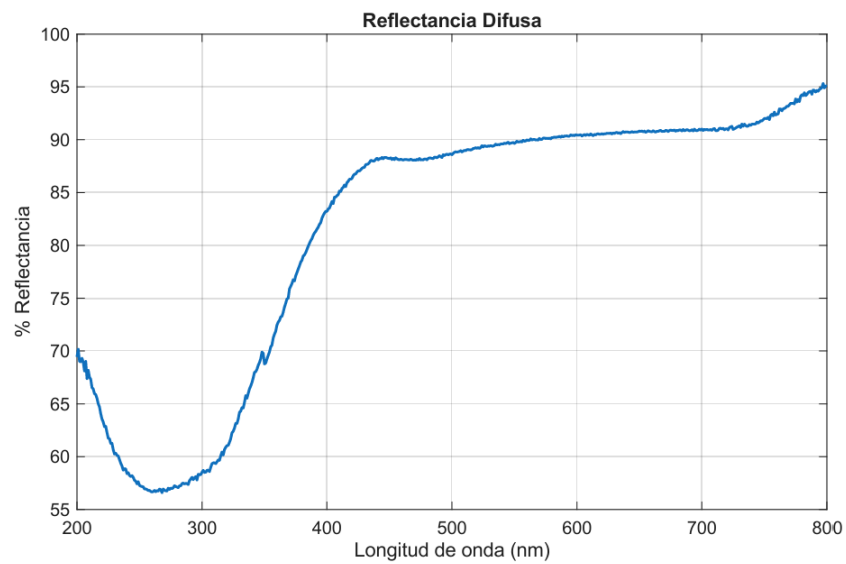


Figura 32. Espectre de reflectància difusa UV-Vis de S06

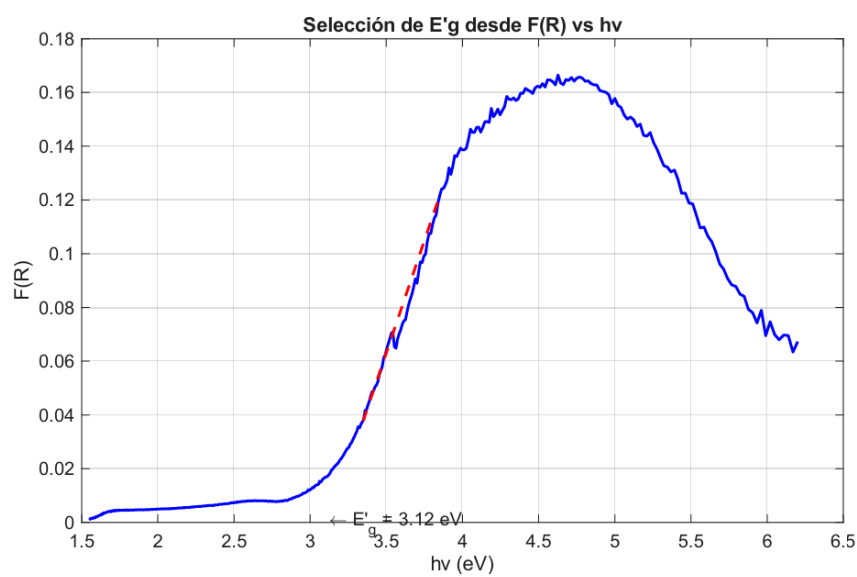


Figura 33. Diagrama de Tauc de la transició n=1 de S06