

Preparación de la heterounión MnO₂/NiFe-HDL para la mejora de la eliminación fotoquímica de gases NO_x bajo luz visible

M^a Ángeles Oliva^a (g52ollam@uco.es), David Giraldo^b, Paloma Almodóvar^b y Luis Sánchez^a

^aDepartamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA), Universidad de Córdoba. Córdoba.

^bAlbufera Energy Storage, Madrid, España.

INTRODUCCIÓN

Con frecuencia los límites máximos recomendados para las concentraciones de gases NO_x son excedidos en las grandes urbes, lo que provoca daños en la salud humana y el medioambiente¹. La **fotocatálisis** surge como una tecnología limpia y renovable para esta problemática. Sin embargo, ningún fotocatalizador simple ha podido satisfacer todos los requisitos para lograr una alta eficiencia fotocatalítica hasta la fecha². Por ello, el presente estudio propone la construcción de nuevos fotocatalizadores compuestos a partir del acoplamiento de dos semiconductores inorgánicos (**heterounión**), ya que estas estrategias permiten crear nuevos caminos de paso para los portadores de carga, lo que mitiga la recombinación electrón-hueco y, en muchos casos, favorece la absorción de luz de muy diferente longitud de onda (UV y Vis), permitiendo la preparación de fotocatalizadores muy eficientes.

OBJETIVOS

Para este estudio se han seleccionado como semiconductores el par Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) y Birnessita (δ-MnO₂). Esta comunicación describe la preparación y caracterización de compuestos NiFe/MnO₂ al objeto de lograr una buena heterounión electrónica que permita conseguir significantes mejoras en la actividad fotoquímica bajo luz visible de la conversión de gases NO_x con respecto a los materiales de partida.

Palabras clave: NO_x, fotocatálisis, heterounión.

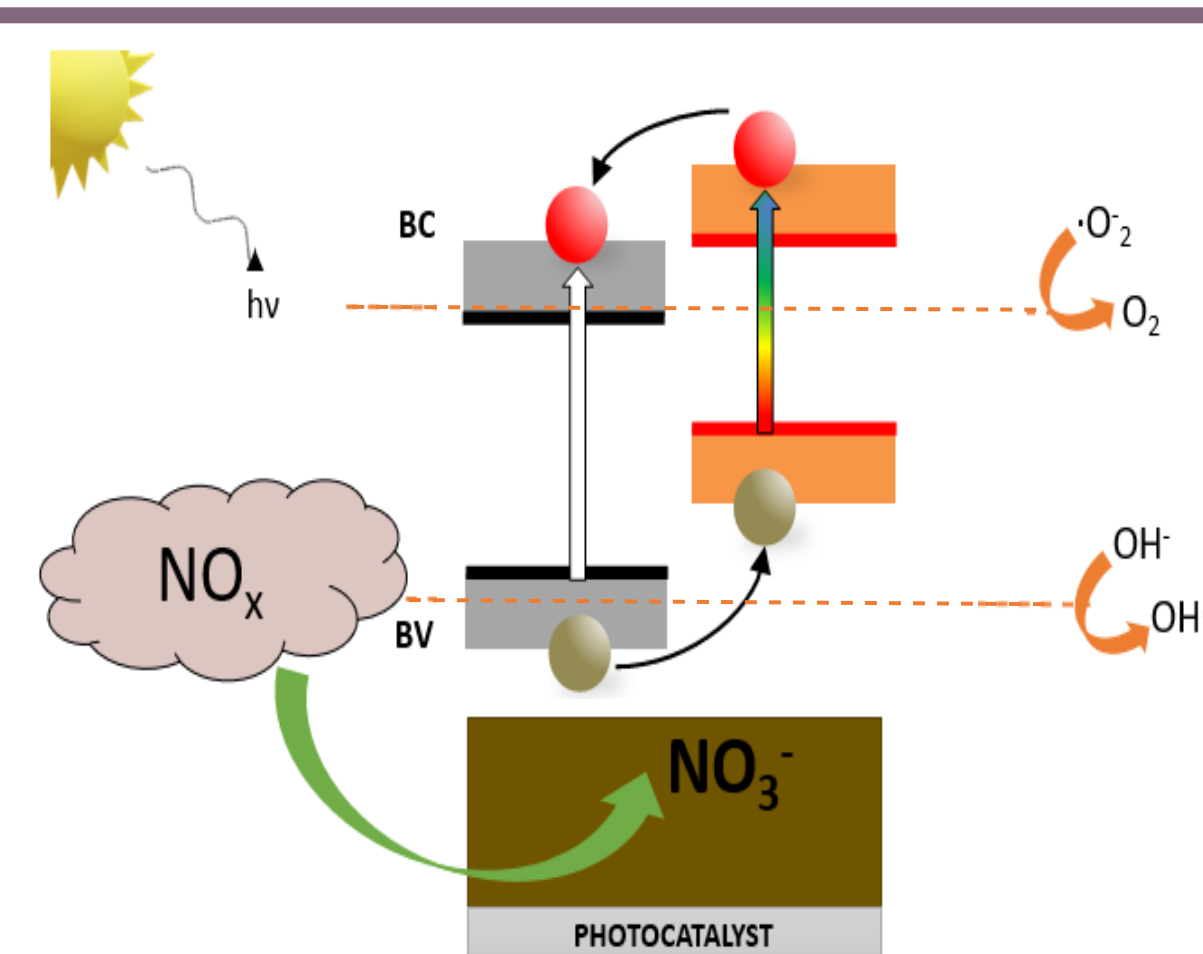
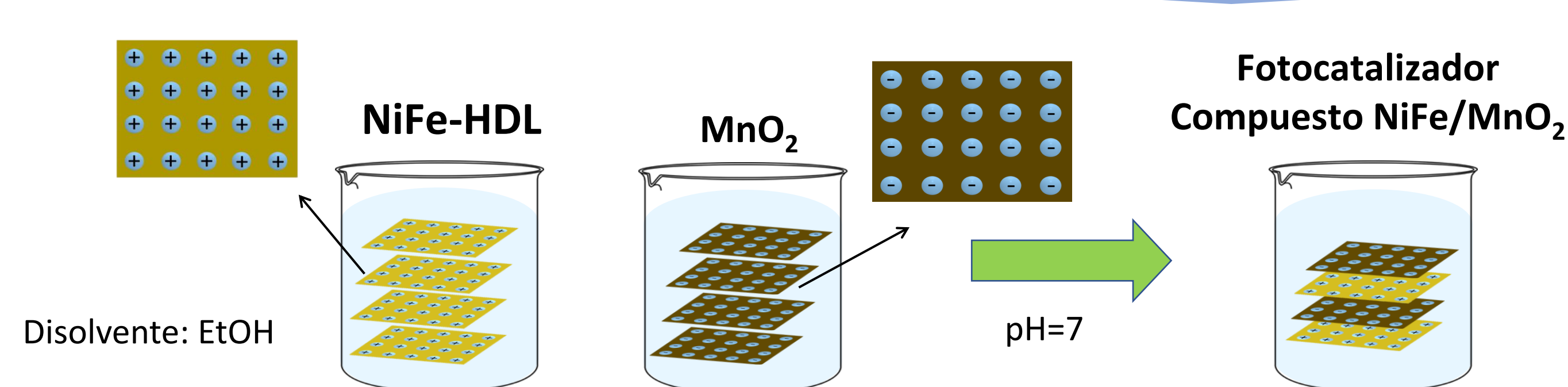


Diagrama esquemático de la transferencia de carga y reacciones fotocatalíticas que ocurren en una heterounión cuando es activada con luz.

MATERIALES Y MÉTODOS



La estructura laminar de ambos compuestos con cargas opuestas favorece la íntima combinación por **autoensamblaje electrostático**, creando un mejor contacto entre ambas estructuras.

Se prepararon varias heterouniones basadas en HDL incrementando poco a poco la proporción de MnO₂ en peso, desde un 10 hasta un 60%.

RESULTADOS

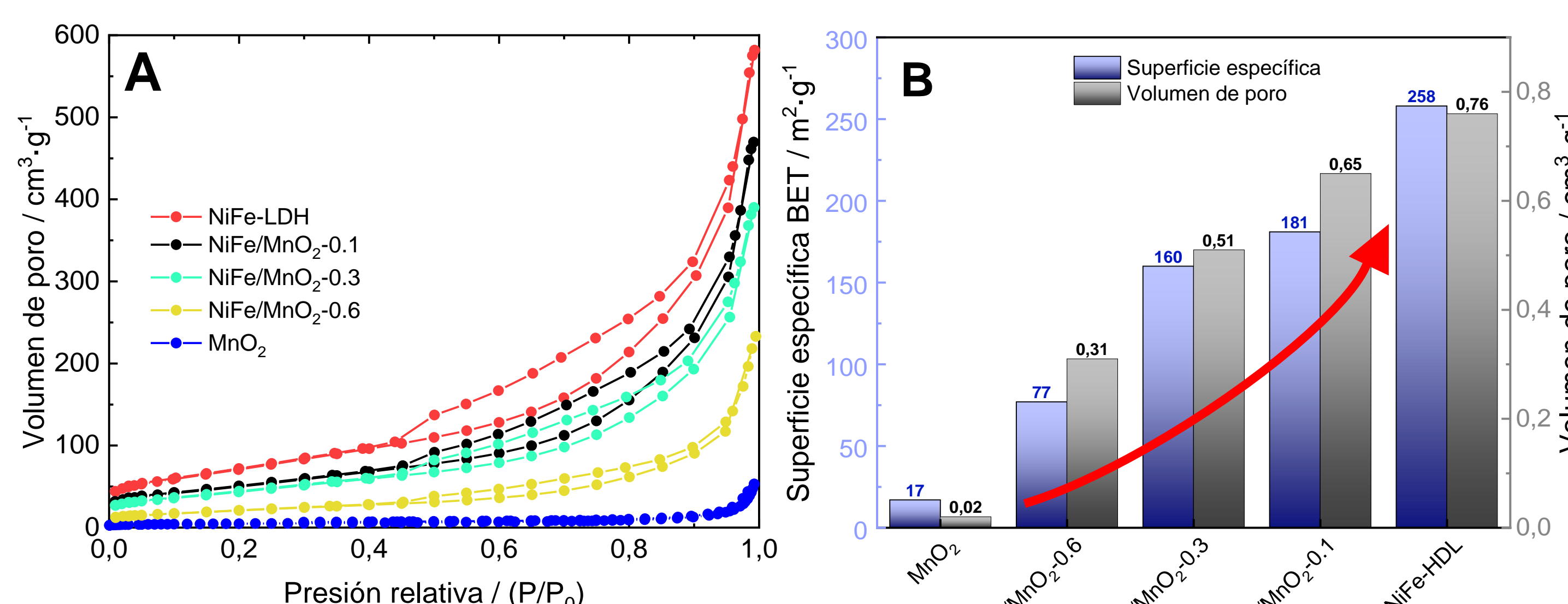
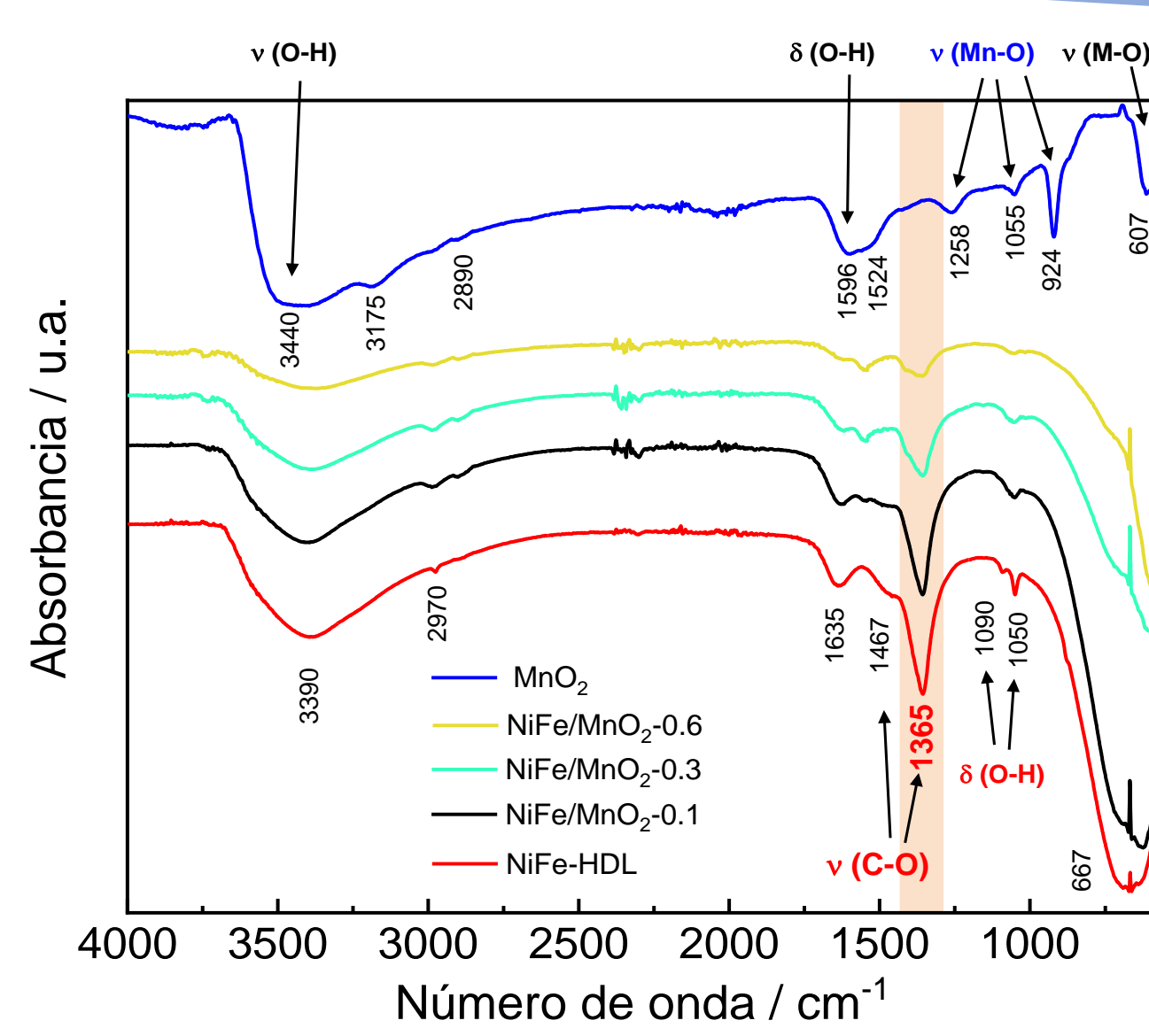
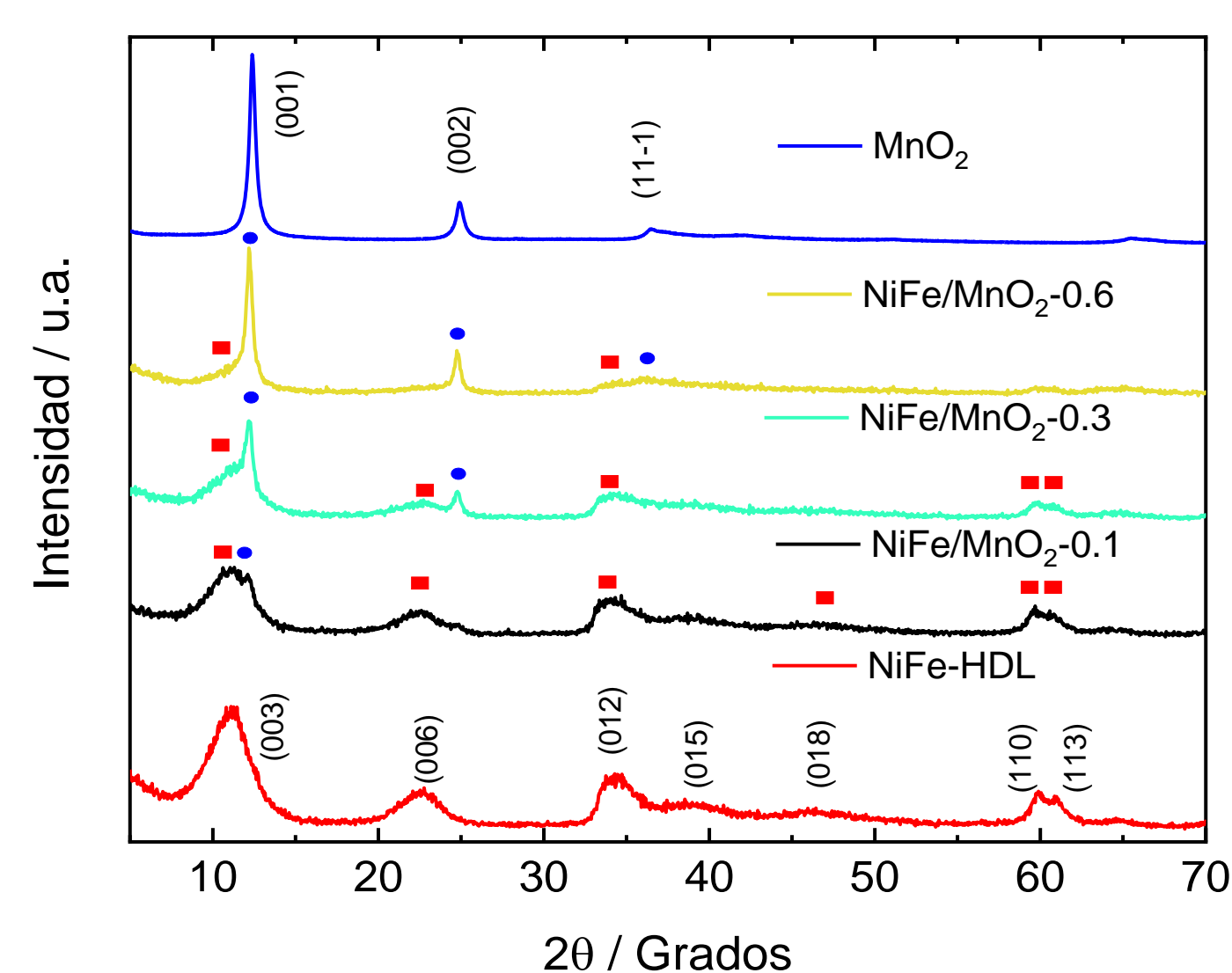


Fig 1. Los patrones de DRX muestran que los compuestos NiFe/MnO₂ han sido preparados con éxito sin mostrar otras fases o impurezas. La baja cristalinidad de las muestras es debido al carácter 2D de NiFe-HDL.

Fig 2. Se puede apreciar por los espectros FT-IR que, conforme aumenta el contenido de MnO₂, disminuye la banda localizada a 1365 cm⁻¹, pues esta corresponde al modo de vibración del anión carbonato que solo se encuentra presente en el HDL.

Fig 3. (A) Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ del compuesto MnO₂ son comúnmente observadas en materiales macroporosos mientras que las de NiFe-HDL se corresponden con sólidos mesoporosos desordenados. (B) Debido al carácter 2D, NiFe-HDL posee una mayor superficie específica (258 m²·g⁻¹) en comparación con MnO₂ (17 m²·g⁻¹). En el caso de los compuestos NiFe/MnO₂, presentan valores intermedios en concordancia a la proporción del material de partida así, cuanto mayor es la cantidad de HDL, mayor es la superficie (77, 160 y 181 m²·g⁻¹) y el volumen de poros.

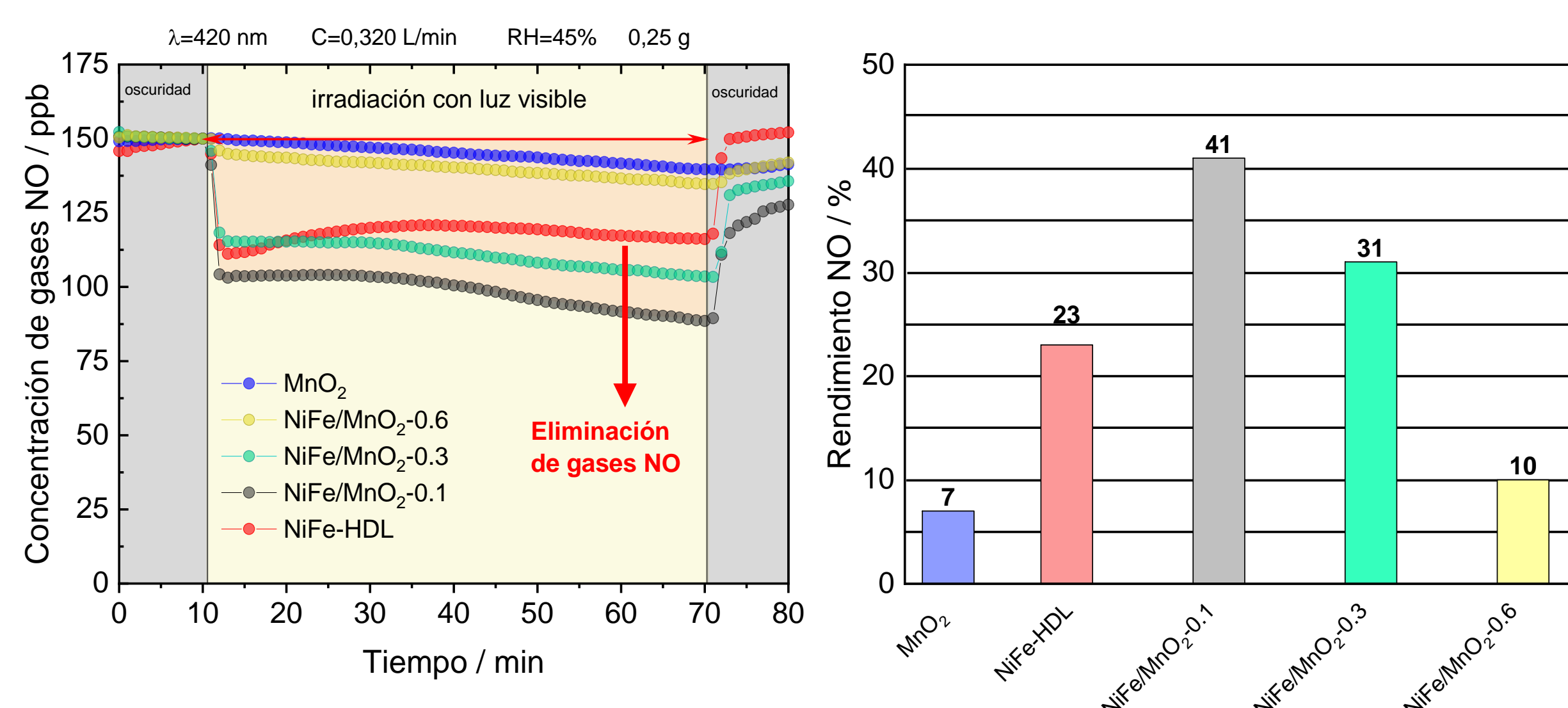
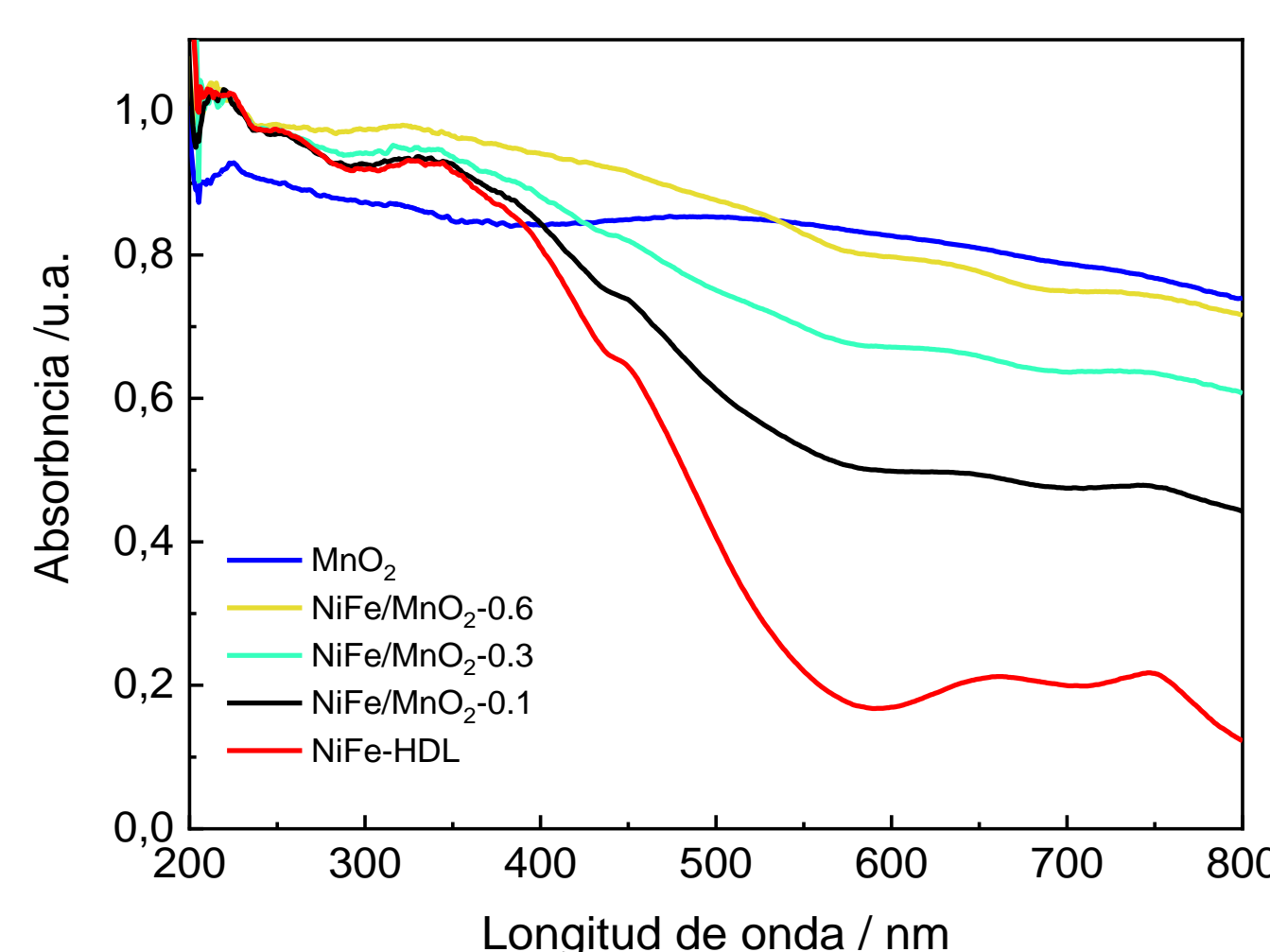
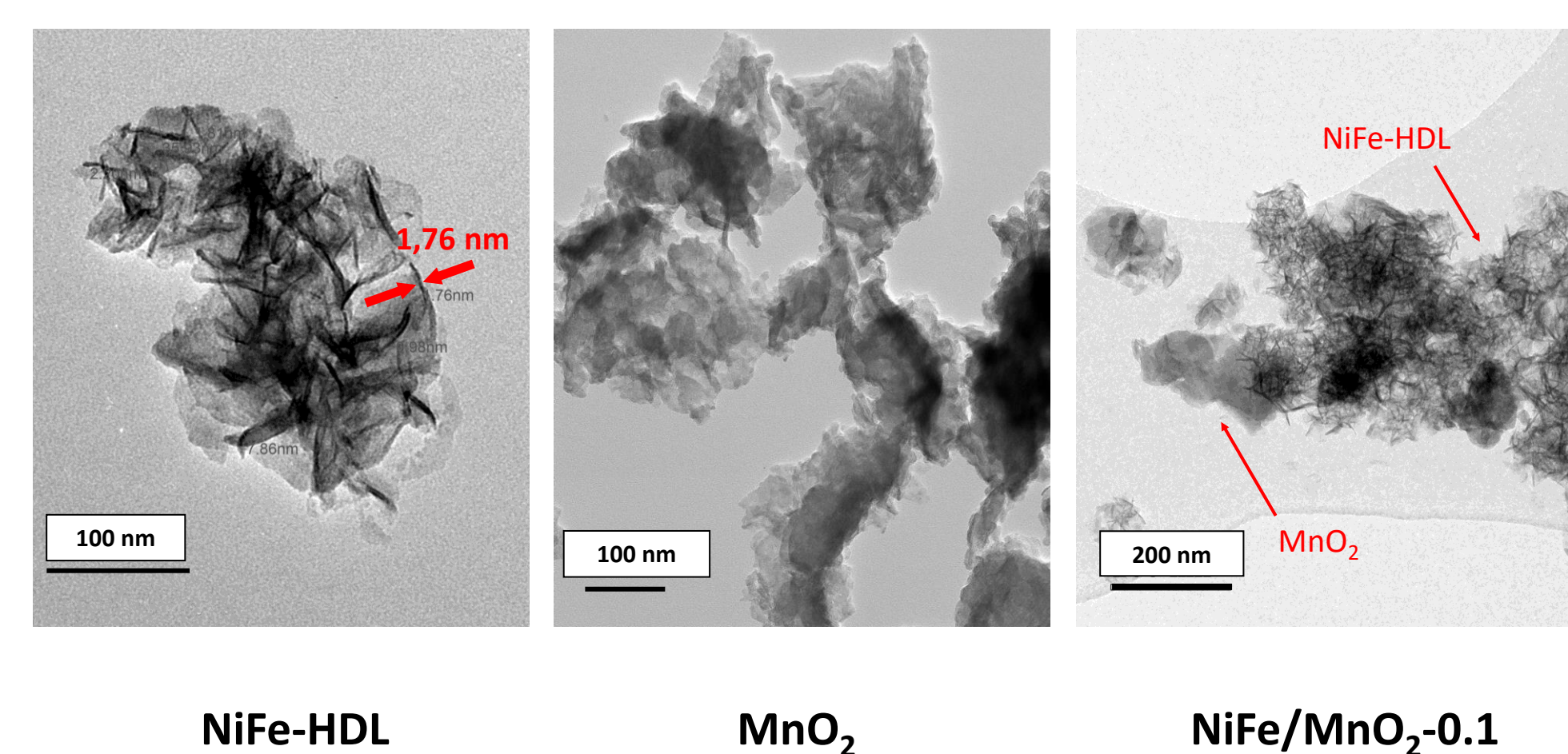


Fig 4. Las imágenes TEM muestran monoláminas corrugadas de NiFe-HDL de poco grosor (~1-2nm) y una birnessita formada por láminas apiladas con bordes irregulares y superficies rugosas. En el caso de las heterouniones NiFe/MnO₂ se observan perfectamente como las láminas de MnO₂, más grandes y espesas, están bien unidas a láminas finas y corrugadas de HDL.

Fig 5. El espectro DR UV-Visible del sistema NiFe/MnO₂ muestra una capacidad de absorción lumínica en todo el espectro, tanto ultravioleta como visible, lo que significaría un mejor aprovechamiento de la luz solar.

Fig 6. Al irradiar las muestras con luz visible (420 nm) la concentración de gas NO presente en la cámara de reacción disminuye rápidamente, ya que la luz activa el proceso de oxidación fotoquímica: NO → NO₂ → NO₃⁻. El buen contacto entre las partículas mejora la unión electrónica entre las especies NiFe-HDL y MnO₂, consiguiendo una mejora de la actividad fotocatalítica. La muestra NiFe/MnO₂-0.1 presenta la mejor eficiencia, con un valor del 41%.

CONCLUSIONES

La fácil preparación de los compuestos NiFe/MnO₂ por autoensamblaje electrostático han ayudado obtener nuevas estructuras cuyas propiedades han sido mejoradas. El crecimiento de la superficie específica, una buena hetero-unión electrónica, así como una buena absorción de todo el espectro lumínico, se ha traducido en una mayor disponibilidad de sitios activos, creación de nuevos caminos de paso para los portadores de carga (e⁻/h⁺) y un mejor aprovechamiento de la luz solar. De esta manera, se ha visto mejorado el proceso de oxidación fotoquímica dando como resultado un candidato potencial para su uso en la eliminación de gases tóxicos en la atmósfera.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Agencia Estatal de Investigación con el Proyecto PID2020-117516GB-I00, por Albufera Energy Storage S.L. (151-2021)(A-2022) con el Proyecto "Sistemas de almacenamiento energético" y por el Ministerio de Universidades (FPU19/03570).



Visita nuestra página web:



[1] Air quality in Europe 2022 report, European Environment Agency, Luxemburgo. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2022> (accessed 6 June 2023).

[2] Xiong, J., Zeng, H. Y., Chen, C. R., Xiao, G. F., & An, D. S. (2020). Hierarchical pn heterostructure BiOI@ ZnTi-LDH for Cr (VI) reduction under visible light. Journal of Alloys and Compounds, 833, 154898.