NANOTUBOS DE TIO2 MODIFICADOS CON N Y F MEDIANTE VAPOR TÉRMICO Y CON ORIENTACIÓN DE LOS CRISTALES DE ANATASA PARA SU APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE CIANURO

Ing. JHON HARRISON SIERRA URIBE

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES BUCARAMANGA

2016

NANOTUBOS DE TIO2 MODIFICADOS CON N Y F MEDIANTE VAPOR TÉRMICO Y CON ORIENTACIÓN DE LOS CRISTALES DE ANATASA PARA SU APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE CIANURO

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de Maestro en Ingeniería de Materiales

Ing. JHON HARRISON SIERRA URIBE

Directores: Dra. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA Dr. PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES BUCARAMANGA

2016

A DIOS; A mis padres, Tilcia y Alirio; A mi tía, Gladys; A mis hermanos, José, Sandra y Tatiana, A mi Familia, a ellos todo lo que soy.

"Siempre habrá algo más importante porque luchar"

Agradecimientos especiales a: Elcy Córdoba y Próspero Acevedo; Por contribuir en mi formación profesional y personal; Otra gran parte de lo que soy.

"Sé la perseverancia, lo que la inteligencia no puede"

A mis amigos, a todos, sin excepción...

"Da lo mejor, aun cuando siempre haya algo por corregir"

AGRADECIMIENTOS

A Elizabeth González, Jenny Daza, Erika Celis, Felipe Quintero, Marly Blanco, Jhonatan Sánchez, Jackeline Jaimes, Mauricio Serrano, Daniel Lancheros y Oscar Bravo; por no solo ser mis amigos, sino por esta siempre ahí.

A Viviana Güiza Argüello por toda su colaboración en las diferentes etapas de mi formación, por brindar de forma incondicional su ayuda en los diferentes eventos que se me presentaron.

A Ignacio González Martínez por brindarme la oportunidad de realizar una estancia corta en su laboratorio de electroquímica en la UAM-I, por su orientación y enseñanza en el tema investigado.

A Edgar Carrera Crespo por contribuir en mi formación durante mi estancia en la UAM-I, también mis agradecimientos a todos los estudiantes del profesor Ignacio por su atención y apoyo en las necesidades que se me presentaron durante mi estancia.

A Diana, David, Luciano, Rocío, Edgar-2 y Jorge por compartir su tiempo y vivencias, durante mi estancia en México.

A Leonardo Castellanos por su disposición en la explicación de experimentos en las etapas iniciales de la investigación.

A mis compañeros Yaride, Clara e Isaías, por una corta y en otros casos larga compañía durante nuestros estudios de maestría.

A las hermanas, Katherine y Andrea Pabón, por brindarme no solo su amistad, sino también por contribuir de cierta forma en esta etapa de formación. También mis agradecimientos a Yadi y Alcira por brindarme su ayuda. A Ambrosio Carrillo, Yury López y Sergio González, por brindarme no solo su ayuda en la solución de eventualidades, sino por brindarme su amistad durante mi formación profesional.

A los profesores y profesionales encargados de los equipos de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos x, ángulo de contacto y Raman, por brindarnos su apoyo en la toma de mediciones mostradas en la presente investigación.

A la UAM-I por prestarnos sus instalaciones y equipos para el desarrollo de experimentos mostrados en la presente investigación.

Finalmente, a la Universidad Industrial de Santander y a Colciencias, por las becas que me asignaron para el desarrollo de mis estudios de maestría. A la vicerrectoría de investigación y extensión (VIE), y a la facultad de físico-química, por su apoyo para la participación en los diferentes eventos académicos.

TABLA DE CONTENIDO

Pág.
INTRODUCCIÓN
CAPÍTULO 1
Antecedentes
1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA23
1.2 APLICACIONES DEL TIO2 EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y FOTOELECTROCATÁLISIS. 23
1.3 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL TIO ₂ COMO FOTOCATALIZADOR
1.4 BREVE HISTORIA DEL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE NANOTUBOS DE TIO₂ POR ANODIZADO POTENCIÓSTATICO28
1.5 ORIENTACIÓN DEL CRISTAL DE ANATASA PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO DE NANOTUBOS DE TIO₂ EN APLICACIONES FOTOELECTROCATALÍTICAS
1.6 HIPÓTESIS
1.7 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN
CAPÍTULO 2
Metodología Experimental
2.1 CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE NANOTUBOS DE TIO₂ POR ANODIZADO POTENCIOSTÁTICO EN ELECTROLITOS DE ETILENGLICOL, 0,05 M NH₄F Y 1% DE AGUA35
2.2 VARIACIÓN DEL MÉTODO DE CRISTALIZACIÓN COMO ESTRATEGIA DE ORIENTACIÓN DEL CRISTAL DE ANATASA
2.3 VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO COMO ESTRATEGIA DE ORIENTACIÓN DEL CRISTAL DE ANATASA
2.4 VARIACIÓN DEL MÉTODO DE ELECTRO-REDUCCIÓN COMO ESTRATEGIA DE ORIENTACIÓN DEL CRISTAL DE ANATASA
2.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS
CAPÍTULO 3
Efecto del Método de Cristalización Sobre el Comportamiento Electroquímico y Fotoelectrocatalítico de Películas de Nanotubos de TiO ₂

RESUMEN .		39
3.1 INT	RODUCCIÓN	39
3.2 RES	ULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.2.1	Caracterización morfológica.	40
3.2.2	Caracterización estructural.	42
3.2.3	Propiedades ópticas.	45
3.2.4	Propiedades Semiconductoras.	46
3.2.5	Desempeño electroquímico	48
3.2.6	Desempeño fotoelectrocatalítico	51
CAPÍTULO	4	55
Impacto del Fotoelectroc	Grado de Orientación de los Cristales de Anatasa en el Desempeño atalítico de Nanotubos de TiO2	55
RESUMEN .		55
4.2 RES	ULTADOS Y DISCUSIÓN	57
4.2.1	Caracterización morfológica	57
4.2.2	Caracterización estructural.	60
4.2.3	Propiedades ópticas	63
4.2.4	Propiedades de mojabilidad	64
4.2.5	Propiedades Semiconductoras	66
4.2.6	Desempeño electroquímico	68
4.2.7	Desempeño fotoelectrocatalítico	73
CAPÍTULO	5	79
Orientación Pulsada	del Cristal de Anatasa en Películas de Nanotubos Mediante Electro-reducción	ı 79
RESUMEN .		79
5.1 INT	RODUCCIÓN	80

5.2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	81
5.2.1	Caracterización estructural.	81
5.2.2	Caracterización morfológica	88
5.2.3	Propiedades ópticas.	92
5.2.4	Propiedades Semiconductoras	93
5.2.5	Desempeño electroquímico	95
5.2.6	Desempeño fotoelectrocatalítico	96
6. CONC	CLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	
REFERE	ENCIAS	
BIBLIOGRAFÍA		

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fases cristalinas del TiO ₂ , las imágenes para ilustrar las estructuras cristalinas fueron tomadas desde la referencia [22].	27
Figura 2. Etapas involucradas en el crecimiento de películas de nanotubos de TiO ₂ , las imágenes para ilustrar cada etapa fueron tomadas desde la referencia [48].	30
Figura 3. Efecto del método de cristalización: hidrotermico (TH), hidrotermico-térmico (TH-TT), termico-hidrotermico (TT-TH) y térmico (TT) sobre la morfología de películas de nanotubos de TiO ₂ formadas mediante anodizado potenciostático a 30 V durante 2 h.	41
Figura 4. Patrones DRX de películas de TiO ₂ formadas mediante anodizado potenciostático a 30V durante 2 h, para diferentes tratamientos de cristalización (indicado en la figura).	43
Figura 5. Espectros Raman de películas de TiO ₂ formadas mediante anodizado potenciostático a 30V durante 2, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).	45
Figura 6. Representación gráfica de la función modificada de Kubelka–Münk para transiciones indirectas, de películas de TiO ₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).	46
 Figura 7. Gráficas de M-S obtenidas en una solución 0.1 M Na₂SO₄ (pH=11), des-aireada, para las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura). 	47
Figura 8. Comportamiento voltamperométrico (v = 10 mVs $^{-1}$) en una solución 0.1 M Na ₂ SO ₄ (pH=11), des-aireada, para las películas de nanotubos de TiO ₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).	48
Figura 9. Variación del OCP con la iluminación en una solución 0,1 M Na ₂ SO ₄ (pH=11), des-aireada, de las películas de nanotubos de TiO ₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).	50
Figura 10. Comportamiento cronoamperometríco (E= 1.2 V vs Ag/AgCl), en una solución 0,1 M Na ₂ SO ₄ (pH=11), des-aireada, de las películas de nanotubos de TiO ₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).	51

- Figura 11. Efecto del método de cristalización sobre el desempeño 52 fotoelectrocatalítico durante la degradación de: (a) 5 ppm de NM y (b) 100 ppm de CN⁻, en una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), de las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C.
- Figura 12. Estabilidad para tres ciclos de decoloración de 5 ppm de naranja de metilo (NM) en una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), de la película de nanotubos de TiO₂ tratada térmicamente a 450°C para el método de cristalización TT-TH.
- Figura 13. Imágenes SEM para películas de nanotubos de TiO₂ obtenidas 59 mediante anodizado a 30 V durante 2 h, para diferentes velocidades de calentamiento.
- Figura 14. Patrones DRX de películas de nanotubos de TiO₂ formadas 61 mediante anodizado potenciostático a 30V durante 2 h, sin tratamiento térmico (amorfa), y tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de calentamiento (indicado en la figura).
- Figura 15. Espectros Raman de películas de TiO₂ formadas mediante 63 anodizado potenciostático a 30V durante 2, tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de calentamiento (indicadas en la figura).
- Figura 16. Representación gráfica de la función modificada de Kubelka–Münk 64 para transiciones indirectas, de películas de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a diferentes velocidades de calentamiento.
- Figura 17. Imágenes de mediciones de ángulo de contacto usando electrolito 65 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), para películas de nanotubos de TiO₂ obtenidas mediante anodizado a 30 V durante 2 h, y tratadas térmicamente a 450 °C para las velocidades de calentamiento de: a) 1°Cmin⁻¹, b) 5°Cmin⁻¹, c) 10°Cmin⁻¹ y d) Sin rampa.
- Figura 18. Gráficas de M-S de películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V
 67 durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de calentamiento.
- Figura 19. Comportamiento voltamperométrico cíclico (v = 10 mVs ⁻¹), para 69 las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de calentamiento (indicadas en la figura).
- Figura 20. Variación del OCP con la iluminación de películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de calentamiento (indicadas en la figura).

- Figura 21. Comportamiento: a) voltamperométrico líneal (v = 10 mVs⁻¹) y b) 71 cronoamperometrico (E= 1.2 V vs Ag/AgCl), de las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de calentamiento (indicadas en la figura).
- Figura 22. Representación gráfica de: a) diagrama de Nyquist y b) circuito 73 eléctrico equivalente de películas de nanotubos de TiO₂ tratadas a 450°C para diferentes grados de orientación.
- Figura 23. Desempeño foto (electro) catalítico, fotocatalítico y electrocatalítico 74 medido mediante degradación de: a) 5 ppm de naranja de metilo (NM) y b) 100 ppm de cianuro (CN⁻), en una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), de la película de nanotubos de TiO₂ tratada térmicamente a 450°C para la velocidad de calentamiento de 5°Cmin⁻¹.
- Figura 24. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre el desempeño 75 fotoelectrocatalítico en la degradación de: a) 5 ppm de NM y b) 100 ppm de CN⁻, en una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), de las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C.
- Figura 25. Estabilidad para tres ciclos de: a) 5 ppm de naranja de metilo (NM) 76 y b) 100 ppm de cianuro (CN⁻), en una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), de la película de nanotubos de TiO₂ tratada térmicamente a 450°C para la velocidad de calentamiento de 5°Cmin⁻¹.
- Figura 26. Transporte de carga fotogenerada y oxidación de cada compuesto, 77 en películas de nanotubos de TiO₂ con: a) cristales sin orientación, b) cristales orientados y película barrera delgada (5°Cmin⁻¹), y c) cristales orientados y película barrera gruesa (1°Cmin⁻¹).
- Figura 27. Variaciones empleadas para estudiar la orientación del cristal de anatasa en películas de nanotubos de TiO₂, formadas por anodizado potenciostático en etilenglicol, 0,05 M NH₄F y 1% agua, durante 2 h.
- Figura 28. Patrones DRX de películas de TiO₂ formadas mediante anodizado 82 potenciostático a 30V durante 2 h, para los métodos de electro-reducción continua y pulsada (indicado en la figura).
- Figura 29. Orientación del cristal de anatasa representado por: a) patrones
 84 DRX de películas de TiO₂ con electro-reducción pulsada para potenciales cercanos a -3V y b) diagrama de barras para todos los potenciales empleados en la electro-reducción pulsada (indicado en la figura).
- Figura 30.Patrones DRX de películas de TiO2 con electro-reducción pulsada a85-3V en diferentes concentraciones del catión Na⁺ (indicado en la

15

figura).

- Figura 31. Patrones DRX de películas de TiO₂ con electro-reducción pulsada a -3V en electrolitos con presencia de cationes Na⁺ o Zn²⁺ (indicado en la figura).
- Figura 32. Patrones DRX de películas de TiO₂ con electro-reducción pulsada a 87
 -3V en electrolitos de 0.1M de Na₂SO₄ con diferentes valores de pH (indicado en la figura).
- **Figura 33.** Diagramas de barras para la relación de intensidades $I_{(004)}/I_{(101)}$ para **88** los diferentes métodos de síntesis de películas de nanotubos de TiO₂, para los métodos de electro-reducción continua y pulsada.
- Figura 34. Impacto del método de electro-reducción: continúa (EC) y pulsada 90 (EP), para los potenciales de -1V, -3V y -6V vs SCE, sobre la morfología de películas de nanotubos de TiO₂ formadas mediante anodizado potenciostático a 30 V durante 2 h.
- Figura 35. Representación gráfica de la función modificada de Kubelka–Münk
 93 para transiciones indirectas, de películas de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes potenciales en la electro-reducción continua y pulsada (indicado en la figura).
- Figura 36. Gráficas de M-S obtenidas en una solución 0.1 M Na₂SO₄ (pH=6.8), 94 des-aireada, para las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).
- Figura 37. Comportamiento cronoamperometríco (E= 1.2 V vs Ag/AgCl), en 95 una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=6,8), des-aireada, de las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C para diferentes métodos de electro-reducción (indicado en la figura).
- Figura 38. Impacto del método de electro-reducción sobre el desempeño 96 fotoelectrocatalítico en la degradación de 5 ppm de NM, en una solución 0.1 M Na₂SO₄ (pH=6.8), de las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C.
- Figura 39. Relación entre la densidad de estados donadores, fotocorriente y 97 porcentaje de decoloración de naranja de metilo para una hora de ensayo.
- Figura 40. Relación entre la orientación del cristal de anatasa, las propiedades 98 semiconductoras, el transporte de carga y la generación de fotocorriente

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1.	Parámetros morfológicos, diámetro interno, d_i , diámetro externo, d_e y longitud de los tubo, l; para películas de TiO ₂ formadas mediante	42
	anodizado potenciostático a 30 V durante 2 h, para diferentes	
T .11.2	métodos de cristalización.	
Tabla 2.	Relacion de intensidades para los planos (004) y (101) de películas de nanotubos de TiO ₂ para diferentes métodos de cristalización.	44
Tabla 3.	Parámetros morfológicos de películas de TiO2 formadas mediante	60
	anodizado potenciostático a 30 V durante 2 h, sin tratamiento térmico	
	y tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de	
	calentamiento.	
Tabla 4.	Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas	62
	crecidas a diferentes velocidades de tratamiento térmico.	
Tabla 5.	Variación de las propiedades semiconductoras (Nd y Efb) con la	67
	velocidad de calentamiento durante tratamiento térmico para	
	películas de TiO ₂ crecidas mediante anodizado a 30 V durante 2 h.	
Tabla 6.	Valores de espesor de película barrera para películas de nanotubos de	73
	TiO ₂ con diferentes grados de orientación.	
Tabla 7.	Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas de	83
	nanotubos de TiO2 para los métodos de electro-reducción continua y	
	pulsada.	
Tabla 8.	Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas de	84
	nanotubos de TiO ₂ con electro-reducción pulsada para potenciales	
Tabla 0	cercanos a -3 V. Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas de	85
1 abla 7.	nanotubos de Ti Ω_2 con electro reducción pulsada a 3V en diferentes	05
	concentraciones del catión Na $^+$	
Tahla 10	Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas de	86
1 abia 10.	nanotubos de Ti Ω_2 con electro-reducción pulsada a -3V en	00
	electrolitos con presencia de cationes $Na^+ \circ Zn^{2+}$	
Tabla 11.	Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas de	87
10010 110	nanotubos de Ti O_2 con electro-reducción pulsada a -3V electrolitos	07
	de 0.1M de Na ₂ SO ₄ con diferentes valores de pH.	
Tabla 12.	Parámetros morfológicos de películas de TiO ₂ formadas mediante	92
	anodizado potenciostático a 30 V durante 2 h, para diferentes	
	métodos de electro-reducción del óxido para orientar el cristal de	
	anatasa.	
Tabla 13.	Variación de las propiedades semiconductoras (N _d y E _{fb}) con el	94

método de electro-reducción del óxido, para películas de TiO_2 crecidas mediante anodizado a 30 V durante 2 h.

RESUMEN

TÍTULO: NANOTUBOS DE TiO₂ MODIFICADOS CON N Y F MEDIANTE VAPOR TÉRMICO Y CON ORIENTACIÓN DE LOS CRISTALES DE ANATASA PARA SU APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE CIANURO. *

AUTOR: SIERRA URIBE, Jhon Harrison.

DIRECTORES: CÓRDOBA TUTA, Elcy María**, ACEVEDO PEÑA, Próspero. ⁺

PALABRAS CLAVES: Nanotubos de TiO₂, Orientación del cristal de anatasa, Fotoelectrocatálisis, Cianuro, Naranja de metilo.

DESCRIPCIÓN:

Películas de nanotubos de TiO_2 con diferentes grados de orientación, se obtuvieron por anodizado potenciostático en un electrolito de etilenglicol con 0,05M NH₄F y 1% vol. de agua; a través de la implementación de tres estrategias, tales como variación del método de cristalización, modificación de la rampa de calentamiento durante el tratamiento térmico y electro-reducción pulsada del óxido. Las películas anodizadas de cada estrategia se trataron térmicamente a 450°C durante 30 minutos. Según la estrategia se estudió el impacto de la orientación del cristal de anatasa sobre las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas, a través de mediciones de SEM, DRX y DRS. Las propiedades electroquímicas de las películas se estudiaron a través de mediciones de potencial a circuito abierto, cronoamperometría e impedancia electroquímica. Mientras las propiedades semiconductoras fueron establecidas a través del comportamiento Mott-Schottky. Finalmente se evaluó el comportamiento fotoelectrocatalítico en la decoloración de naranja de metilo y cianuro para las dos primeras estrategias; mientras que en la última solo se hizo seguimiento de la decoloración de naranja de metilo. Para todas las estrategias empleadas en la presente investigación se mejoró la orientación del cristal de anatasa para el plano (004), obteniéndose morfologías y propiedades ópticas similares. Además, se observó que cada método de orientación impacta las respuestas de fotocorriente de forma distinta. Se evidenció el mejoramiento en el transporte del electrón con el incremento en el grado de orientación del cristal de anatasa para la segunda etapa, lo que favorece la degradación del colorante naranja de metilo. Mientras que esta propiedad decrece para las otras dos estrategias, método de cristalización y electro-reducción, lo que disminuye la decoloración del naranja del metilo. Adicionalmente, se estableció que la degradación de cianuro no es impactada por el grado de orientación.

^{*} Trabajo de investigación.

^{**} Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

⁴ Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Unidad Legaria, México.

TITLE: TiO_2 NANOTUBES MODIFIED WITH N AND F VAPOR-THERMAL AND ORIENTATION OF THE ANATASE CRYSTALS FOR ITS APPLICATION IN THE PHOTOELECTROCATALYTIC OXIDATION OF CYANIDE. *

AUTHOR: SIERRA URIBE, Jhon Harrison.

DIRECTORS: CÓRDOBA TUTA, Elcy María**, ACEVEDO PEÑA, Próspero. ⁺

KEY WORDS: TiO₂ Nanotubes, Anatase Crystal Orientation, Photoelectrocatalysis, Cyanide, Methyl Orange.

DESCRIPTION:

TiO₂ nanotube films with different degrees of orientation were obtained by potentiostatic anodizing in an ethylene glycol electrolyte with 0.05M NH₄F and 1% vol. of water; through the implementation of three methods, such as variation of the crystallization method, modification of the heating ramp during the heat treatment and the electro-reduction pulse of the oxide. The anodized films of each method were thermally treated at 450 ° C for 30 minutes. The effect of the anatase crystal orientation in the morphological, structural and optical properties was studied using SEM, XRD and DRS measurements. The electrochemical behavior was evaluated by measurements of open circuit potential, chronoamperometry and electrochemical impedance Spectroscopy. On the other hand, the semiconductor properties were established studying the Mott-Schottky behavior. Finally, photoelectrocatalytic behavior was evaluated based on the discoloration of methyl orange and cyanide but only with the electrode made with the first two methods. Whereas, the electrode, synthesized with the third method, was only evaluated with discoloration of methyl orange. It was observed that the three methods of synthesis improved the orientation for the plane with Miller's index (004), obtaining similar morphologies and optical properties. Furthermore, orientation in the anatase crystal has different influence in the photocurrent response, depending of the method of synthesis. An enhancement in electron transport was observed in the electrodes formed with the second method, consequence of the increase in the orientation of the anatase crystal, which promoted the degradation of the methyl orange. However, the other two methods showed a decrease in the photoelectrochemical behavior of the electrode, which was observed with a reduction in the discoloration of methyl orange. Additionally, cyanide degradation is not influenced by the degree of orientation in the crystal orientation of the electrode.

^{*} Master Thesis

^{**} Physico-Chemical Engineering Faculty. Metallurgical Engineering and Material Science School. + Center for Research in Applied Science and Advanced Technology- Legaria Unit, México.

Entre la gran variedad de semiconductores disponibles, el TiO₂ es el más empleado en aplicaciones fotoelectrocatalíticas, debido a su fotoactividad, bajo costo, baja toxicidad y buena estabilidad química y térmica [1]. La fase cristalina del TiO₂ preferida para esta aplicación, es la anatasa, debido a: su movilidad electrónica, a la posición de sus bandas y a la energía de la banda prohibida que presenta [2].

Por la versatilidad del TiO_2 en diferentes aplicaciones [3, 4], no solo se ha estudiado polvos, también forma de sino en forma de películas compactas en у películas nanoestructuradas, tales como: nanobarras [5], nanofibras [6], nanotubos [7], entre otras. Entre las diferentes nanoestructuras, se destacan los nanotubos de TiO₂ formados mediante anodizado, debido a sus propiedades tales como: alta área superficial lo que permite mayor superficie de reacción, menor cantidad de límites de grano, por lo que se disminuye la recombinación de los pares electro-hueco, y la generación de caminos direccionados para el transporte del electrón, debido a que los tubos funcionan como canales para el mejoramiento en su movilidad [4, 8].

Aun cuando la anatasa presenta una apropiada movilidad de los electrones, la cual ha sido incrementada mediante la generación de nanotubos, persiste el interés en obtener mejores caminos para un transporte más eficiente del electrón. Por tal razón, diferentes investigaciones [9, 10, 11, 12], han estudiado la orientación preferencial del cristal de anatasa con el fin de disminuir el trasporte en forma de zig-zag dentro de los tubos, y generar un camino directo para los electrones desde la película de nanotubos hacia el colector eléctrico. No obstante, aun cuando se han alcanzado mejoras en el transporte, son pocos los estudios que han empleado tal condición para llevar a cabo procesos fotoelectrocatalíticos [12, 13]. En donde una mayor transferencia de los electrones hacia el cátodo, permitiría un incremento en las reacciones de reducción, lo que

subsecuentemente permitiría una mayor disponibilidad de huecos para ser empleados en los procesos de oxidación.

Por lo tanto, el mejoramiento en la disponibilidad de los huecos, al disminuir la recombinación de carga, serviría como ruta para la remoción de especies contaminantes en solución, mediante la oxidación por transferencia de huecos (camino directo de oxidación) o mediante la generación de radical hidroxilo (camino indirecto de oxidación). Fundamentados en estos principios, en la presente investigación se propuso el estudio de la orientación del cristal de anatasa a través de nuevas estrategias, tales como la variación del método de cristalización, de la velocidad de calentamiento el y uso de electroreducción pulsada, para obtener alto ordenamiento de los cristales de anatasa para el plano (004). Finalmente se evaluó el impacto de la orientación mediante el empleo de cada estrategia sobre las propiedades fisicoquímicas, electroquímicas y fotoelectrocatalíticas de películas de nanotubos.

De esta forma, la presente investigación está dividida en cinco capítulos, los cuales contienen la siguiente información: en el capítulo uno se exponen los antecedentes que promovieron el desarrollo de la investigación; en el capítulo dos se especifica la metodología experimental empleada para solucionar el problema planteado; por su parte, en el capítulo tres se presentan los resultados del empleo de cuatro métodos de cristalización de películas de nanotubos de TiO₂; mientras que el capítulo cuatro recoge los resultados de nanotubos de TiO₂; y finalmente en el capítulo cinco se presentan los resultados de variar el método de electro-reducción de películas de nanotubos de TiO₂.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (POA) han sido propuestos como alternativa para la degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua, tal como el cianuro, ya que superan varias de las limitantes de los procesos tradicionales. En tal sentido, los métodos físicos, como el intercambio iónico y absorción con carbón activado, separan al cianuro en otra fase sin degradarlo [14], por su parte, los tratamientos biológicos que involucran biodegradación, se limitan a bajas concentraciones de cianuro [15], mientras que los métodos químicos [16, 17], tales como la oxidación con SO₂-aire, H₂O₂ y ozono, presentan problemas debido al costo de los reactivos y/o las tecnologías; y a la nula degradación de compuestos como el ferricianuro y el ferrocianuro [18]. Los POA tales como O₃/H₂O₂, Uv/O₃, Uv/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺, Uv/TiO₂ [19], y la fotocatálisis heterogénea, se basan en la generación de radicales hidroxilo, es decir especies OH⁺, como especie oxidante. Característica que ha hecho a la fotocatálisis heterogenea una técnica atractiva [19- 20], debido a sus ventajas, como bajo costo, alto poder oxidante y ser una tecnología relativamente limpia. Diferentes semiconductores tales como TiO₂, ZnO, WO₃, entre otros, son empleados en POA, sin embargo, el TiO₂ se destaca al ser estable y reutilizable [21].

1.2 APLICACIONES DEL TIO₂ EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y FOTOELECTROCATÁLISIS

La fotocatálisis heterogénea en la purificación del agua o remediación ambiental ofrece varias ventajas tales como la capacidad de oxidar y reducir simultáneamente, ser un método de bajo costo al emplear materiales abundantes y fáciles de sintetizar, así como de bajo consumo energético, por la posibilidad de usar luz solar para activar el proceso de oxidación [22]. La fotocatálisis heterogénea es definida como la aceleración de una

reacción en presencia de un catalizador y luz, que lleva a la generación de especies oxidantes y reductoras que reaccionan con los contaminantes en solución [23]. La fotocatálisis heterogénea difiere de otros procesos de oxidación avanzada, ya que involucra el empleo de un catalizador reutilizable y no hay necesidad de añadir ningún oxidante adicional [24]. Teniendo en cuenta que la fotocatálisis heterogénea ha sido descrita por Teichner y Formenti como un incremento en la velocidad de una reacción termodinámicamente permitida en la presencia de un sólido (semiconductor) irradiado, se podría argumentar que muchas de las reacciones que involucran a los semiconductores irradiados pertenecen a la clase de catálisis fotogenerada [25].

La fotocatálisis heterogénea involucra al menos cinco pasos de reacción sobre la superficie del semiconductor que incluyen transporte del reactante, adsorción del reactante, reacción, desorción y transporte de productos [23]. Sin embargo, el principio básico de la fotocatálisis heterogénea está relacionado con la generación de las especies involucradas en la transferencia de carga para llevar a cabo procesos de reducción-oxidación, red-ox. Cuando un semiconductor, caracterizado por una estructura de bandas, tal que la banda de valencia (BV) y de conducción (BC), separadas por una brecha de energía prohibida (E_g); absorbe un fotón con energía mayor o igual a E_g , un electrón es excitado a la BC, dejando un hueco en BV. Los pares electrón-hueco (e⁻-h⁺) fotogenerados pueden: recombinarse o ser atrapados en estados superficiales en donde subsecuentemente iniciarán reacciones de red-ox [22].

Algunos de los factores que afectan la fotocatálisis heterogénea son la concentración del reactante, tipo de radiación, masa del catalizador, pH de la solución, temperatura de la solución, flujo de la radiación y concentración de oxígeno en la solución [26]. El mecanismo de oxidación fotocatalítico involucra dos caminos, uno corresponde a la generación de radicales hidroxilo, OH[•], (Reacción 1.1) en donde hay una participación indirecta de los huecos en la reacción de oxidación de especies en solución. Mientras que en el segundo camino hay una participación directa de los huecos en la reacción de oxidación directa de los huecos en la reacción de oxidación (Reacción 1.2).

$$h^+ + 2H_2O \longrightarrow OH^{-}(1.1)$$

 $h^+ + R_{ads} \longrightarrow R^+(1.2)$

El comportamiento cinético de la fotocatálisis correlaciona: fotogeneración, transporte, transferencia y recombinación de los portadores de carga, pares electrón-hueco, e⁻-h⁺ [27], siendo este último factor una limitante de los procesos fotocatalíticos [19]. Por lo que ha surgido la combinación de la fotocatálisis y la electroquímica, fotoelectrocatálisis, como una oportunidad para separar efectivamente los pares e⁻-h⁺ fotogenerados y prevenir la recombinación. La aplicación de un pequeño potencial positivo a través del fotocatalizador, permite que los electrones no sean transferidos al oxígeno molecular en solución, sino que sean transportados al contra-electrodo para llevar a cabo la reacción de reducción, demostrando ser más eficiente que el proceso fotocatalítico en cuanto al aprovechamiento de la luz absorbida por el semiconductor [19].

Está técnica, adicionalmente, ha permitido solucionar otras condiciones desfavorables presentadas en la fotocatálisis, en donde el empleo de polvos del semiconductor hacía necesario que se filtraran las suspensiones, además ocurría alta recombinación de los portadores de carga, pares e⁻-h⁺. Lo que fue solucionado depositando el catalizador, semiconductor, sobre un sustrato conductor, permitiendo el control de la actividad fotocatalítica con un potencial electroquímico aplicado. De esta forma se puede controlar el doblamiento de las bandas en el semiconductor y la separación de carga es mejorada [28].

Entre los óxidos tales como ZnO, SnO₂, CeO₂, TiO₂, entre otros usados en fotocatálisis [29], este último es el preferido para las aplicaciones fotoelectrocatalíticas debido a la posición de sus bandas, lo que le permite tener una adecuada actividad fotocatalítica para la oxidación de compuestos recalcitrantes [30-32].

1.3 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL TiO₂ COMO FOTOCATALIZADOR

El TiO₂ es el semiconductor más ampliamente usado en investigaciones debido a su alta fotoactividad, bajo costo, baja toxicidad y buena estabilidad química y térmica [1]. Sin embargo, la razón clave de su uso se debe a su extremada estabilidad frente a la fotocorrosión y a sus propiedades electrónicas específicas. En este sentido, mientras muchos óxidos metálicos son de naturaleza semiconductora, varios no tienen propiedades electrónicas adecuadas, razón por la cual el TiO₂ se diferencia, al presentar una buena posición de las bandas en la superficie del semiconductor en comparación con el nivel del potencial red-ox del agua, que le permite una exitosa transferencia de carga desde el semiconductor al electrolito [2].

Normalmente, el dióxido de titanio (TiO₂) se encuentra como tres polimorfos distintos, anatasa, rutilo y brookita, siendo el rutilo la estructura cristalina termodinámicamente más estable, ver Figura 1. En las tres formas los cationes Ti^{4+} son coordinados a 6 aniones de O^{2-} formando octaedros de TiO_6 . La anatasa comparte los vértices de cada octaedro lo cual forma los planos (001), resultando en una estructura tetragonal. En el rutilo los octaedros comparten los bordes de los planos (001) para formar una estructura tetragonal; y en la brookita, los bordes y vértices son compartidos para formar una estructura ortorrómbica [1].

Figura 1. Fases cristalinas del TiO₂, las imágenes para ilustrar las estructuras cristalinas fueron tomadas desde la referencia [33].



La anatasa y el rutilo presentan diferentes densidades y estructuras de bandas, dando origen a diferentes energías de banda prohibida (Eg); la anatasa presenta un Eg de 3,2 eV y el rutilo un Eg de 3,02 eV, correspondiendo a los umbrales de absorción de 384 nm y 410 nm respectivamente. La diferencia en energía de Gibbs entre las dos fases es 4-20 KJ/mol, mientras que el tamaño de partícula define la estabilidad de la fase cristalina, es decir partículas con tamaño menor a 11 nm presentan como fase estable a la anatasa, y en tamaños de partícula entre 11 nm y 35 nm la fase más estable es el rutilo [34]. Para la mayoría de aplicaciones la fase cristalográfica anatasa es la estructura cristalina preferida, al mostrar mayor movilidad de electrones [2].

La desventaja más notable del TiO₂ se debe a su amplia banda prohibida (3,2 eV, para la fase cristalina anatasa), dado que sólo le permite absorber un 4 % de la energía del espectro solar, correspondiente a la luz UV [35]. Buscándose un uso eficiente de la energía solar, se ha modificado la estructura de las bandas del TiO₂, disminuyéndose la energía de banda de prohibida, lo que le permite obtener una respuesta al excitar con longitudes de onda mayores a 400 nm (luz visible) [36]. Para tal objetivo ha sido empleado el dopado del TiO₂, el cual se puede clasificar en dos tipos: i) dopado con especies metálicas, tal como ha sido reportado por Choi y col. [37] en su trabajo sobre dopado con 21 especies iónicas tales como Fe³⁺, Mo⁵⁺, Ru³⁺, V⁴⁺, entre otros; y ii) dopado con especies no metálicas como ha sido reportado por Asahi y col., a través de la inserción de impurezas tales como C, N, F, P y S en la red del TiO₂ [38].

El dopado con iones metálicos, aunque muy eficiente para mejorar la absorción de luz visible disminuyendo la energía de banda de prohibida del TiO₂, ha presentado inconvenientes tales como baja estabilidad térmica del TiO₂ e incremento en la recombinación de los portadores de carga (e_{BC} y h_{BV}). Por lo tanto, las investigaciones actuales se han enfocado en el uso del dopado no metálico con elementos de menor electronegatividad que el oxígeno [34], en donde la presencia de estas especies genera estados *p* por encima de la banda de valencia, disminuyéndose la banda prohibida del semiconductor [38]. Entre los dopantes no metálicos, el N ha mostrado excelentes resultados, al mejorar la absorción de luz en la región visible, lo que provoca un aumento en la actividad fotocatalítica [34, 35, 36]. Sirviendo a su vez para el desarrollo de múltiples trabajos [35-40]. Además, ha sido propuesto el co-dopado con elementos como N y F para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ [41-42], al introducir estados energéticos dentro de la banda prohibida lo que le permite absorber luz visible.

La construcción de nano o microestructuras con morfologías y propiedades especificas ha atraído considerable atención como estrategia de modificación morfológica del TiO₂, que le permite incrementar las propiedades fotocatalíticas. Materiales basados en TiO₂ nanoestructurado, tales como: esferas, rollos, fibras, tubos, láminas y arquitecturas interconectadas han sido fabricados [43]. Sin embargo, entre las diferentes nanoestructuras, nanotubos de TiO₂ han sobresalido para diferentes aplicaciones [1], debido a su área superficial específica y menor recombinación de carga fotogenerada.

1.4 BREVE HISTORIA DEL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE NANOTUBOS DE TiO₂ POR ANODIZADO POTENCIÓSTATICO

En 1972 Fujishima y Honda [44] reportaron por primera vez las propiedades fotocatalíticas del TiO₂. Mientras que en 1991 Iijima [45] fue pionero en el desarrollo de nanotubos de carbono. Ambos trabajos indirectamente contribuyeron al desarrollo de los

nanotubos de TiO₂ que conocemos en la actualidad. Las tres técnicas más populares para la síntesis de nanotubos han sido estudiadas desde la década de los 90, tales como síntesis usando plantillas, propuesta por Hoyer en 1996, anodizado electroquímico, propuesto por Zwilling en 1999, y el tratamiento hidrotermal propuesto por Kasuga en 1998 [46,-47]. Entre estos métodos el anodizado es atractivo por su simplicidad, uso de bajas temperaturas y reproducibilidad [47]. Además, al formar la película de nanotubos directamente sobre sustratos de titanio, por oxidación anódica potenciostática, el dióxido de titanio y el Ti están en contacto directo, favoreciendo la transferencia de carga a través de la interfase semiconductor/Ti, mejorando además la adherencia de las películas al sustrato.

El origen de los nanotubos de TiO₂ también están asociados indirectamente al crecimiento de películas porosas organizadas de Al₂O₃ mediante anodizado, contribuciones realizadas por Keller en 1953, O'sullivan, Thompson y Wood en 1980 y a los Japoneses Masuda y Fukuda en 1995 [48]. Lo que impulsó el desarrollo de este tipo de estructuras sobre láminas u hojas de otros materiales, tales como el titanio. El descubrimiento del TiO₂ nanoporoso por anodizado hace más de 30 años, se remonta al trabajo de Assefpour en 1984. Aunque las contribuciones claves para el crecimiento del óxido en forma de nanotubos fueron realizadas por Darque-Cerruti y Zwilling en 1999, y por Gong y col. en 2001 [48-49]. Otros aportes tales como tipo de electrolito, tiempo de anodizado, potencial de anodizado, entre otros factores, fueron propuestos por Grimes en 2001 y posteriormente por Schmuki en 2003, quienes abordaron ampliamente el uso de nanoestructuras [47, 52-53].

El desarrollo de arreglos de nanotubos de TiO₂ (TiO₂-NTs) auto-soportados se puede clasificar en diferentes generaciones. La primera generación de TiO₂-NTs fue formada en electrolitos acuosos con contenidos de F, formándose tubos con baja orientación sobre el sustrato, cortos (menor a 500 nm) y con interconexiones sobre las paredes que pueden comprometer su desempeño. Una segunda generación de TiO₂-NTs, logró obtener nanotubos con longitud mayor a un micrómetro, en electrolitos neutros con contenidos de F, tal como Na₂SO₄/NaF o (NH₄)₂SO₄/NH₄F [8]. Posteriormente nanotubos de TiO₂ se crecieron en electrolitos orgánicos, tales como glicerol, etilenglicol, formamida y dimetil

sulfóxido, considerada la tercera generación, llamados nanotubos auto-ordenados, los cuales presentaron cientos de micrómetros de longitud, hasta 1000 micrómetros [54]; y paredes lisas [8, 50]. La cuarta generación de TiO₂-NTs involucra el uso de electrolitos sin contenidos de F, empleo de Cl, perclorato y bromuro [50]. Mientras que el enfoque multipaso para obtener un arreglo de los tubos en un empaquetamiento hexagonal es considerado la quinta generación de crecimiento de nanotubos de TiO₂ [8].

De modo general, el mecanismo para el crecimiento de nanotubos contempla tres etapas, ver Figura 2. En primer lugar, se presenta la formación de una película barrera altamente resistiva (Etapa I, decaimiento exponencial de la corriente en curvas Corriente vs Tiempo), luego ocurre la formación y crecimiento de poro (Etapa II, incremento moderado de la corriente en las curvas Corriente vs Tiempo), considerada también la transición de poro a tubo, y finalmente el crecimiento del tubo (Etapa III, estado estable en el que la corriente alcanza un valor constante en las curvas Corriente vs Tiempo) [7, 50].

Figura 2. Etapas involucradas en el crecimiento de películas de nanotubos de TiO₂, las imágenes para ilustrar cada etapa fueron tomadas desde la referencia [55].



Considerándose cada etapa por separado, tenemos que en la etapa I para el crecimiento del óxido barrera, han sido propuestos dos modelos de crecimiento de óxido, el primero corresponde a la teoría de alto campo [56] y el segundo al modelo de defectos puntuales [57]. El modelo de crecimiento de alto campo se basa principalmente en el efecto del campo sobre la migración de iones a través del óxido. El transporte de iones metálicos hacia el exterior (Ti⁴⁺ para el Ti) y de iones O²⁻ hacia el interior del óxido es controlado por el campo aplicado, y el campo decae exponencialmente con el incremento del espesor del óxido, hasta un valor en donde el transporte de iones no es promovido, alcanzando el óxido un espesor final [7]. Mientras que el modelo de defectos puntuales considera que la película de óxido contiene muchos defectos de punto (ejemplo vacancias aniónicas, y catiónicas). El transporte de defectos de punto en el óxido puede deberse a la existencia de un alto campo eléctrico, mientras que el movimiento de los defectos de punto dentro del óxido es asociado con el crecimiento de la película [58]. En la etapa II, transición de poro a tubo, la presencia de iones F⁻ en el electrolito lleva la formación de poros en el óxido como resultado de la disolución del mismo. Los poros crecen por el campo aplicado, al mejorarse la movilidad de iones F⁻ dentro del óxido. Finalmente, en la etapa III hay crecimiento del tubo hasta alcanzar la condición de estado estable, es decir, las velocidades de crecimiento y disolución del óxido son iguales [50], el crecimiento del tubo es ocasionado por la expansión del óxido y esfuerzos remanentes generados, por lo tanto, el esfuerzo mecánico generado por la expansión del óxido durante su formación, hace que el material solo pueda crecer en la dirección vertical [59].

Han sido reportados varios trabajos sobre el efecto de las diferentes variables del proceso anodizado sobre propiedades morfológicas obtenidas en los nanotubos de TiO_2 [60-61], entre las más importantes se encuentran el contenido de flúor [62-63], contenido de agua en el electrolito [64-65] y potencial de anodizado [65-66]. En donde, el diámetro y longitud de los tubos son afectados por las variables tales como pH del electrolito, potencial aplicado, contenido de F y contenido de agua [8, 50]. La temperatura del electrolito afecta el diámetro de tubo y el espesor de la pared de tubo. Mientras que, el tiempo de anodizado afecta la longitud de los tubos [7].

Algunas condiciones de interés en el estudio de nanotubos de TiO₂ son los factores que afectan su eficiencia fotocatalítica tales como temperatura de tratamiento térmico, longitud, diámetro y tipo de tubo, así como el tipo de luz de excitación del semiconductor. Adicionalmente estas características también afectan los procesos fotoelectrocatalíticos, al igual que el potencial aplicado durante los procesos red-ox [33].

1.5 ORIENTACIÓN DEL CRISTAL DE ANATASA PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO DE NANOTUBOS DE TiO₂ EN APLICACIONES FOTOELECTROCATALÍTICAS

Los nanotubos de TiO₂ se destacan entre las diferentes nanoestructuras, debido a sus características tales como área superficial específica, movilidad electrónica y baja recombinación de los pares electrón-hueco [7-8]. Sin embargo, aun cuando al obtener una estructura en donde hay canales para el mejoramiento en el transporte de los electrones, lo que disminuiría la recombinación de los pares electrón-hueco. Se ha considerado también que mejorar la orientación del cristal de anatasa, ayudaría a reducir la recombinación de carga por el mejoramiento del transporte del electrón [10, 12, 68], por lo que a su vez se podría impactar los procesos red-ox en la degradación de contaminantes.

La orientación del cristal de anatasa para el plano (004) ha sido ampliamente estudiada, considerándose que el contenido del agua en el electrolito de anodizado es el factor controlante de la orientación, en donde 2% [10-11, 69- 70] o 3,5% [71], son los valores límites para alcanzar la orientación. Sin embargo, Wang y col., [9] mostraron que, al crecer películas sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor, FTO, es posible incrementar el contenido de agua hasta un 6%. Mientras que Seong y col., [11], han encontrado que además del contenido de agua, la rugosidad del sustrato también influye la orientación, es así que un valor de rugosidad de 5,8 nm produce baja adsorción de grupos hidroxilo, lo que conducirá a la orientación del cristal de anatasa. Por otro lado, Jung y col., [72], han indicado que el uso de polivinilpirrolidona, PVP, mejora la orientación al funcionar como modificador, absorbiéndose sobre las caras (101) y permitiendo que se orienten las caras del cristal para el plano (004). Mientras que Alivov y col., [73], han

usado al flúor como estrategia de modificación de la orientación durante el tratamiento térmico de las películas. Condición que igualmente ha sido investigada por Jie Ding y col., [13], obteniendo orientación del cristal de anatasa en el plano (004) durante el tratamiento hidrotermal de películas de nanotubos de TiO_2 en una solución con HF. Adicionalmente Regonini y col., [74], han reportado que parámetros del anodizado, tales como el potencial y tiempo, pueden impactar la orientación del cristal de anatasa, alcanzándose los mejores resultados para 30 V y 20 minutos, respectivamente. Mientras que Pan y col., [75], han indicado que la atmosfera de tratamiento térmico tiene influencia sobre la orientación, mostrando que los mejores resultados se consiguen al usar vacío como atmosfera. Además, existen trabajos en donde han orientado el cristal de anatasa para el plano (004) [76-77], sin embargo, no fue su objetivo estudiarla, mostrando que existen diferentes estrategias para alcanzar tal condición, por lo que aún es desconocido el factor que origina la orientación del cristal de anatasa. Por tal razón, el objetivo del presente trabajo se fundamentó en la consecución de la orientación del cristal de anatasa para el plano (004), a través de nuevas estrategias, tales como la variación del método de cristalización y de la velocidad de calentamiento. Adicionalmente se estudió el uso de electro-reducción pulsada, para obtener alto ordenamiento de los cristales de anatasa para el plano (004), estrategia complementaria a las dos mencionadas. Evaluándose el impacto de la orientación mediante el empleo de cada estrategia sobre las propiedades fisicoquímicas, electroquímicas y fotoelectrocatalíticas de películas de nanotubos, crecidas empleando anodizado potenciostático en electrolitos de etilenglicol con 0,05 M de NH₄F y 1% de agua.

1.6 HIPÓTESIS

Con base en los antecedentes descritos anteriormente, en el presente trabajo de investigación, se planteó como hipótesis: "El control del grado de orientación de los cristales de anatasa en películas de nanotubos de TiO₂ mediante tratamiento térmico y, la inserción de átomos de N y F en la red cristalina del TiO₂. Mejorarían el transporte de los electrones y favorecerían el aprovechamiento de la luz visible, para incrementar la formación de especies oxidantes (radicales OH⁻), incrementándose a su vez la cinética de degradación fotoelectrocatalítica de iones CN⁻ en soluciones sintéticas acuosas".

1.7 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Para validar la hipótesis planteada, se propuso como objetivos. "Sintetizar películas de nanotubos de TiO₂ con orientación del cristal de anatasa para el plano (004), además modificar la red del óxido con inserción de átomos de nitrógeno y flúor, y finalmente evaluar sus propiedades fisicoquímicas, electroquímicas y fotoelectrocatalíticas en la oxidación de cianuro". Adicionalmente, en la presente investigación se desarrolló la decoloración de naranja de metilo, lo que indirectamente contribuyó al entendimiento del efecto de la orientación del cristal de anatasa sobre la degradación de compuestos recalcitrantes.

CAPÍTULO 2

Metodología Experimental

2.1 CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE NANOTUBOS DE TIO₂ POR ANODIZADO POTENCIOSTÁTICO EN ELECTROLITOS DE ETILENGLICOL, 0,05 M NH4F Y 1% DE AGUA

Películas de nanotubos de TiO₂ crecidas por anodizado potenciostático, se formaron siguiendo el procedimiento de trabajos anteriores [78-80]. Láminas de Ti (Alfa Aesar, 0,25 mm de espesor, 99,5% de pureza) se limpiaron por sonicación en etanol, acetona y agua Millipore (18,2 MΩ), por 10 min. Posteriormente se pusieron en una celda de dos electrodos, usándose la lámina de Ti como ánodo, mientras que un alambre de Pt (Alfa Aesar, 99,99%) fue usada como cátodo, separadas a una distancia de 2 cm. El electrolito empleado consistió en una solución de etilenglicol, 0,05 M NH₄F (Alfa Aesar, 96%) y 1% de agua. Se impuso un potencial de 30 V entre los dos electrodos, durante 2 h, agitando la solución de anodizado para obtener una película anódica de nanotubos.

2.2 VARIACIÓN DEL MÉTODO DE CRISTALIZACIÓN COMO ESTRATEGIA DE ORIENTACIÓN DEL CRISTAL DE ANATASA

Se establecieron cuatro diferentes aproximaciones para obtener la fase anatasa, con el fin de determinar la estrategia experimental que permitiera obtener las películas con mayor actividad para la degradación fotoelectrocatalítica de contaminantes. Como primera aproximación, películas amorfas se llevaron a tratamiento hidrotermal en una autoclave a 124°C, 17 psi durante 4 horas, en 8 mL de una solución de etilenglicol, 0,05 M NH₄F, 1% de agua y 5 mL de trietilamina; las películas expuestas a este tratamiento se etiquetaron como TH. Como segunda aproximación, otra serie de películas amorfas se trataron con el procedimiento anterior y adicionalmente fueron tratadas térmicamente a 450°C durante 0,5 h a 5°Cmin⁻¹, etiquetadas como TH-TT. El tercer procedimiento consistió en invertir el

orden de los tratamientos realizados a las películas TH-TT, es decir las películas amorfas primero se trataron térmicamente a 450°C y posteriormente se expusieron al tratamiento hidrotermal; estas muestras se etiquetaron como TT-TH. Finalmente, un cuarto grupo de películas amorfas sólo se trataron térmicamente a 450°C durante 0,5 h a 5°Cmin⁻¹, etiquetadas como TT.

2.3 VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO COMO ESTRATEGIA DE ORIENTACIÓN DEL CRISTAL DE ANATASA

Para el estudio de la variable velocidad de calentamiento, películas amorfas se trataron térmicamente a 450°C con un tiempo de sostenimiento a tal temperatura de 0,5 h, algunas de las muestras fueron expuestas bruscamente a la temperatura de estudio (sin rampa de calentamiento), mientras que otro grupo de muestras fueron tratadas bajo diferentes condiciones de velocidad de calentamiento, para los valores de x°Cmin⁻¹ (x=1, 5 y 10).

2.4 VARIACIÓN DEL MÉTODO DE ELECTRO-REDUCCIÓN COMO ESTRATEGIA DE ORIENTACIÓN DEL CRISTAL DE ANATASA

Películas amorfas recién anodizadas se lavaron con agua; y una mezcla agua y etanol, seguidamente fueron electro-reducidas usando imposición de potencial continuo (electro-reducción continua) y pulsado (electro-reducción pulsada), para los potenciales de -1V, -3V y -6V, todos los potenciales se midieron versus un electrodo de calomel saturado, SCE. La electro-reducción continua consistió en la imposición de un potencial constante durante 10 segundos. Mientras que la electro-reducción pulsada se llevó a cabo realizando 2000 repeticiones de un ciclo que consistió: en imponer un potencial de reducción durante 5 milisegundos, t_{on}, seguido de un periodo de relajación de 1 segundo, t_{off}. Finalizada la electro-reducción del TiO₂, las películas fueron lavadas con agua y tratadas térmicamente a 450°C durante 0,5 h para la velocidad de calentamiento de 5°Cmin⁻¹.

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Las imágenes SEM se adquirieron usando un microscopio FEG-FEI QUANTA, aplicando un voltaje de aceleración de 20 kV. Características morfológicas de las diferentes películas se estimaron a través del software iTEM desde soluciones de imágenes Olympus, siguiendo un procedimiento anterior [78]. Características estructurales se evaluaron a través de mediciones de DRX y espectroscopia Raman. Mediciones DRX se desarrollaron en un difractometro Bruke-D8 advance con radiación Cu-K_a, geometría Bragg-Brentano θ - θ , filtro Ni 0,5% Cu-K_β en el haz secundario y un detector de silicio sensible unidimensional (Bruke, Lynxeye), los valores medidos estuvieron en el rango de 20° a 70°, en función del ángulo 2 θ . Mientras que mediciones de espectroscopia Raman se llevaron a cabo usando un equipo Horiba LabRam HR evolution. Para todos los ensayos se usó un láser con longitud de onda 532 nm, potencia 5%, tiempo de 5 segundos, número de cuentas de 50, el objetivo del microscopio fue de 100x y los desplazamientos Raman estuvieron en el rango de 50 a 2000 nm. Espectros de reflectancia difusa Uv-Vis se obtuvieron usando un espectrofotómetro Shimadzu Uv-2401PC, equipado con una esfera de integración.

Los experimentos fotoelectroquímicos se desarrollaron usando un potenciostato Gamry 1000 y una celda convencional de 3 electrodos, equipada con una ventana de cuarzo permitiendo el paso de iluminación visible. Un electrodo de Ag/AgCl (3.0 M KCl) y una barra de grafito (99.99 %, Alfa Aesar), se usaron como electrodo de referencia y como contraelectrodo para todas las mediciones. Mientras que la película de nanotubos de TiO₂, con área geométrica de 1,23 cm², fue usada como electrodo de trabajo. El electrolito 0.1 M Na₂SO₄ (99,4 %, J. T. Baker) a un pH de 11, usado para caracterizar las películas se preparó con agua Millipore (18,2 M Ω). Antes de cada ensayo, el electrolito fue burbujeado con gas nitrógeno por 15 minutos, manteniendo la atmosfera de nitrógeno durante los ensayos. La iluminación visible fue provista con una lámpara de Haluro metálico de 150 W (Phillips, MHN-TD) con filtro UV. Mediciones de potencial a circuito abierto se realizaron dejando 5 minutos bajo iluminación y 10 minutos en la oscuridad, para conocer la acumulación y separación de carga, para dos ciclos. Finalmente, mediciones de cronoamperometría se midieron durante 540 segundos, interrumpiendo la iluminación cada 60 segundos, aplicando un potencial de 1,2 V, para separar la carga fotogenerada. Las propiedades semiconductoras de las películas se extrajeron desde mediciones de capacitancia diferencias, a través gráficos Mott-Schottky. Las mediciones se realizaron a una frecuencia de 400 Hz, con una perturbación de corriente alterna de ± 10 mV, en una ventana de potencial de -0,75 V hasta 0,75 V, en la cual no hay corrientes Faradaicas, los ensayos se realizaron en la oscuridad.

Los experimentos fotoelectrocatalíticos se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos, usándose 4 cm² de la película de nanotubos de TiO₂ como electrodo de trabajo, Ag/AgCl (3 M KCl) como electrodo de referencia y una barra de grafito (99.99 %, Alfa Aesar) como contra-electrodo. Las soluciones de ensavo usadas para la decoloración de naranja de metilo (NM, Merck) fueron 25 mL de una solución acuosa de 0.1 M de Na₂SO₄ a pH 11 conteniendo 5 ppm de naranja de metilo, para la última etapa el pH de la solución se ajustó a un pH de 6,18. Un potenciostato Gamry 1000 se usó para aplicar 1,2 V a la celda de estudio. El seguimiento de la decoloración de NM se realizó usando un espectrofotómetro GENESYS 10S UV-Vis, Thermo Scientific. Los ensayos fotoelectrocatalíticos de oxidación de cianuro, se llevaron a cabo a través de la iluminación con luz visible de 4 cm² de la película de estudio durante 3 horas, en soluciones acuosas de 0.1 M de Na₂SO₄ a pH de 11, conteniendo 50 ppm de cianuro.
CAPÍTULO 3

Efecto del Método de Cristalización Sobre el Comportamiento Electroquímico y Fotoelectrocatalítico de Películas de Nanotubos de TiO₂

RESUMEN

En este capítulo se presentan los resultados relacionados con el efecto del método de cristalización de películas de nanotubos crecidas por anodizado potenciostático en etilenglicol con 0,05 M de NH₄F y 1% de agua, sobre las propiedades fisicoquímicas, electroquímicas y fotoelectrocatalíticas. Análisis SEM revelan que no hay variación de los diámetros de tubo con el método de cristalización. Por su parte mediciones DRX revelaron que el grado de orientación del cristal de anatasa es afectado por el tipo de método de cristalización, alcanzándose el mayor grado de orientación para la película TT-TH. Espectroscopia Raman mostró que las películas con combinación de métodos de cristalización tratamiento térmico e hidrotermal, TH-TT y TT-TH, presentan mayor cristalinidad de las películas. Mientras que mediciones de DRS UV-Vis, indican que no se presentan cambios en las propiedades ópticas. Finalmente, las propiedades electroquímicas revelan que los fotopotenciales y fotocorrientes son impactadas de forma diferente por el método de cristalización. Mientras que las propiedades fotoelectrocatalíticas indican que la oxidación de naranja de metilo y de cianuro no son impactadas por el grado de orientación del cristal de anatasa.

3.1 INTRODUCCIÓN

Películas de nanotubos de TiO₂ han sido estudiadas en aplicaciones de remediación ambiental [20, 81], específicamente en la oxidación fotoelectrocatalítica de contaminantes [82-86], en donde la aplicación de un potencial anódico, conduce a la separación eficiente de los pares electrón-hueco, suprimiendo la recombinación de carga [20, 81] y mejorando la oxidación de contaminantes en solución en comparación al proceso fotocatalítico [12, 47]. En todos los casos, es evidente que los electrodos nanoestructurados se cristalizaron, siendo necesario la presencia de una fase cristalina para la generación y transporte de carga fotogenerada. En este sentido, diferentes investigaciones han desarrollado la cristalización de películas de nanotubos, para obtener a la fase anatasa a través de diferentes estrategias. Las cuales involucran tratamiento térmico (TT) [77, 87-88], tratamiento hidrotermal (TH) [87-89] o la combinación de los dos métodos hidrotermal y térmico (TH-TT) [77]. Estableciéndose que cada tipo de tratamiento modifica las propiedades fisicoquímicas (morfología y estructura cristalina) [77, 87-88], las propiedades fotoelectroquímicas (generación de fotocorriente) [87-89] y la actividad fotocatalítica [87-88]. Sin embargo, aún no se ha reportado el efecto que tienen todos los métodos de cristalización sobre las propiedades fisicoquímicas, comportamiento fotoelectroquímico y fotoelectrocatalítico de películas nanotubos de TiO₂ formadas bajo anodizado potenciostático para bajos contenidos de agua en el electrolito de anodizado. Por esta razón, en el presente capítulo se llevó a cabo un estudio del efecto del método de cristalización, tratamiento térmico en aire y tratamiento hidrotermal en un electrolito similar al empleado durante el anodizado, sobre el comportamiento fotoelectroquímico y fotocatalítico de películas de nanotubos de TiO₂, obtenidas mediante anodizado potenciostático en electrolitos de etilenglicol con 0,05 M de NH₄F y 1% de agua.

3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2.1 Caracterización morfológica. La morfología de películas de nanotubos crecidos en electrolitos orgánicos con contenido de flúor y para diferentes métodos de cristalización, denominados tratamiento hidrotermal (TH), tratamiento hidrotermal y térmico (TH-TT), tratamiento térmico e hidrotermal (TT-TH) y tratamiento térmico (TT), son presentadas en la Figura 3. En las imágenes SEM se observa la formación de tubos orientados verticalmente, con estructura abierta de poro. Además, es evidente que el uso de tratamiento hidrotermal en un electrolito con contenido de flúor, (TH, Figura 3 (a)) y (TT-TH, Figura 3(c)), provoca daño de la parte superior de los tubos, como ya ha sido reportado

con anterioridad [89-90]. Debido a la deposición de precipitados desde el baño de tratamiento.

Figura 3. Efecto del método de cristalización: hidrotermico (TH), hidrotermico-térmico (TH-TT), termico-hidrotermico (TT-TH) y térmico (TT) sobre la morfología de películas de nanotubos de TiO₂ formadas mediante anodizado potenciostático a 30 V durante 2 h.



En la tabla 1 se presentan los parámetros morfológicos, diámetro y longitud de tubo, para películas sometidas a diferentes métodos de tratamiento térmico. Análisis DRX revelan que los diferentes métodos de cristalización no impactan significativamente el diámetro de los tubos, siendo similares entre estos. Mientras que el efecto sobre la longitud del tubo no tiene una clara tendencia, dado que teniendo en cuenta el valor de longitud alcanzado para la película amorfa, con un valor de 3,53 µm, las películas TH-TT con un valor de longitud de tubo 4,45 µm, presentaron un incremento. Por su parte, las películas TT-TH con un valor de longitud de tubo de 3,41 µm, presentan un valor cercano al de las películas amorfas. Mientras que, para las muestras con solo un tratamiento, es decir hidrotermal (TH) o térmico (TT), presentan una disminución de la longitud del tubo, alcanzándose valores de 2,55 µm y 2,23 µm, respectivamente.

El tipo de estrategia para cristalizar los tubos, afecta la estructura física de las películas de TiO₂, en donde el empleo de tratamiento hidrotermal provoca daño de la cima de los tubos, y adicionalmente modifica los parámetros tales com diámetro y longitud de tubo.

Película	<i>di</i> (<i>nm</i>)	<i>d</i> _e (<i>nm</i>)	l (μm)
AMORFA	37,9±3,6	64,7±5,3	3,53±0,2
TH	36,9±5,9	59,1±3,0	2,55±0,1
TH-TT	37,3±5,5	54,9±4,4	4,45±0,3
TT-TH	37,5±5.5	54,9±4,4	3,41±0,1
TT	37,5±4,1	64,6±4,7	2,23±0,1

Tabla 1. Parámetros morfológicos, diámetro interno, d_i , diámetro externo, d_e y longitud de los tubos, l; para películas de TiO₂ formadas mediante anodizado potenciostático a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización.

3.2.2 Caracterización estructural. Las modificaciones estructurales del TiO_2 en las películas de nanotubos con diferentes tratamientos: TH, TH-TT, TT-TH y TT, son presentadas en la Figura 4. Es evidente que el uso únicamente de tratamiento hidrotermal (muestra TH), no proporciona la transformación de fase de amorfa hacia anatasa, para los

demás métodos de cristalización fue confirmada la formación de la fase anatasa, como se observa la aparición de las intensidades para los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204) y (116). Por otra parte, se encontró que con el empleo de solo tratamiento térmico (muestra TT), se forma a la fase anatasa con orientación preferente en el plano (004), ver tabla 2; debido a la alta intensidad del pico relacionado a este plano en comparación a la del plano (101). Mientras que al combinar los métodos de cristalización, se encuentra que, si se emplea primero al tratamiento térmico antes del hidrotermal (es decir muestra TT-TH), ocurre incremento de la orientación de los cristales preferentemente para el plano (004) como se muestra en la tabla 2, al observarse un mayor valor de la relación de intensidades $I_{(004)}/I_{(101)}$. Por el contrario, al invertir el orden de los métodos de cristalización (es decir muestra TH-TT), los cristales de anatasa se orientan al azar, mostrando un patrón de difracción similar a polvos de anatasa [78, 90-91]. Podemos decir que el método de cristalización afecta de forma diferente la estructura cristalina del óxido de titanio obtenido, modificando el tipo de orientación de los cristales para los planos (101) o (004), según sea el caso.

Figura 4. Patrones DRX de películas de TiO_2 formadas mediante anodizado potenciostático a 30V durante 2 h, para diferentes tratamientos de cristalización (indicado en la figura).



Película	I(004)	I(101)	I(004)/I(101)
Polvos de Anatasa ^[78]	20%	100%	0,20
ТН	0	0	0
TH-TT	560	1514	0,37
ТТ-ТН	4349	1008	4,31
ТТ	1649	1148	1,44

Tabla 2. Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas de nanotubos de TiO₂ para diferentes métodos de cristalización.

Adicionalmente se estudió por espectroscopia Raman el efecto del método de cristalización sobre la cristalinidad de las películas, como se muestra en la Figura 5. Para las películas con solo tratamiento hidrotermal (TH), se encontró que no hay desplazamientos Raman, debido a su amorficidad. Mientras que, para películas cristalinas, muestras TH-TT, TT-TH y TT, se presentaron los cinco modos vibracionales de la anatasa, para los desplazamientos Raman a 140 cm⁻¹ (Eg), 195, 8 cm⁻¹ (Eg), 394 cm⁻¹ (B_{1g}), 515 cm⁻¹ (A_{1g}) , 636 cm⁻¹ (E_g) y 519 cm⁻¹ (B_{1g}, que se superpone con la banda a 515 cm⁻¹), lo que concuerda con reportes anteriores [92-93]. Por otro lado, cuando se combinan los dos tratamientos, muestras TH-TT y TT-TH, hay mejoramiento de la cristalinidad, como se observa con el aumento en las intensidades de las bandas Raman para todos los modos de vibración, siendo mayor en el caso de emplear tratamiento hidrotermal antes del tratamiento térmico. Otro aspecto de interés, se debe al desplazamiento de la banda principal en 140 cm⁻¹ de las muestras TH-TT y TT-TH, en comparación a la muestra TT, como se muestra en el inserto de la Figura 5. Observándose un desplazamiento hacia el azul para ambas películas, comportamiento que ya ha sido reportado para películas de nanotubos de TiO₂ con tratamiento hidrotermal [87].

Figura 5. Espectros Raman de películas de Ti O_2 formadas mediante anodizado potenciostático a 30V durante 2, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).



3.2.3 Propiedades ópticas. En la Figura 6 se presentan los valores transformados de la absorbancia, empleando la función modificada de Kubelka-Münk [94], desde donde se calcularon los valores de energía para la banda prohibida de películas de nanotubos de TiO₂ con diferentes métodos de cristalización. Los análisis revelan que la muestra con solo tratamiento hidrotermal, TH, aun cuando es amorfa, se observa una respuesta en el UV. Por otra parte, las muestras TT, TH-TT y TT-TH, presentaron valores de energía de banda prohibida de 3,08 eV, 3,12 eV y 3,12 eV, respectivamente, siendo similares al valor reportado para la fase anatasa [95-96]. Adicionalmente, para las muestras TH-TT y TT-TH, se puede observar una mayor relación en las intensidades entre la banda ancha situada a bajas energías y la transición banda a banda, presente a longitudes de onda menores a 400 nm. Indicando que, para la combinación de los métodos de cristalización, tratamiento térmico e hidrotermal, se presenta una mayor absorción de luz en el rango visible.

Figura 6. Representación gráfica de la función modificada de Kubelka–Münk para transiciones indirectas, de películas de TiO_2 formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).



3.2.4 Propiedades Semiconductoras. Adicionalmente, se estudió el efecto del método de cristalización sobre las propiedades semiconductoras de películas de nanotubos de TiO₂, usándose mediciones de capacitancia diferencial, como se muestra en la Figura 7. El potencial de banda plana (E_{Fb}) y densidad de donadores de carga (N_d), se obtuvieron desde la pendiente de la recta y corte con el eje de potencial. El tipo de comportamiento de las diferentes películas, es el de un semiconductor tipo-n, con pendiente positiva, como ya ha sido reportado [79, 97]. De los análisis se encontró que, al realizar únicamente tratamiento hidrotermal, no se observa la formación de la parte lineal en el gráfico, por lo tanto, no se establecieron los valores de E_{fb} y N_d , lo que está asociado posiblemente a la amorficidad de la película, comportamiento similar a lo reportado por Acevedo-Peña y col., para películas de nanotubos de TiO₂ [79]. Por el contrario, cuando se ha formado la fase cristalina anatasa, películas TH-TT, TT-TH y TT, se observa claramente la región lineal, estimándose las propiedades semiconductoras de las películas a través de la relación Mott-Schottky.

Figura 7. Gráficas de M-S obtenidas en una solución $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (pH=11), desaireada, para las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).



Al ajustar las regiones lineales de las gráficas Csc⁻² vs E en la Figura 7, se encontró que hay una mayor densidad de estados donadores de carga en la muestra TT-TH en comparación con las demás películas. Así mismo, para esta película, se estableció un valor de E_{Fb} igual a -0,49 V, siendo el que mayor desplazamiento hacia valores negativos obtuvo en comparación a las películas de TT y TH-TT, cuyos valores de E_{Fb} fueron -0,41 V y -0,37 V, respectivamente. Es evidente que hay un efecto del método de cristalización sobre las propiedades semiconductoras, mostrando que, al combinar los métodos de cristalización, térmico e hidrotermal, películas TT-TH y TH-TT, se obtienen valores de N_d mayores, y desplazamientos de E_{Fb}, indicando la generación de diferentes defectos sobre las películas de TiO₂.

3.2.5 Desempeño electroquímico. Para estudiar el comportamiento electroquímico se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica a las películas de nanotubos de TiO₂ con diferentes métodos de cristalización, como se muestra en la Figura 8. Las mediciones fueron realizadas en un electrolito 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11) y con burbujeo de nitrógeno por 15 minutos previo al inicio de los ensayos. Las muestras con fase cristalina anatasa, TH-TT, TT-TH y TT, presentaron comportamiento típico de películas de TiO₂ nanoestructurado [5, 98-100]. En donde se presenta el llenado de niveles por debajo de la banda de conducción, proceso cátodico C₁. Mientras que, al continuar el barrido en la dirección catódica, se presenta el llenado de los niveles energéticos en la banda de conducción, proceso catódico C₂, que adicionalmente intercala protones, H⁺, para mantener la electroneutralidad en la red del TiO₂. Posteriormente al invertir el barrido, dirección anódica, ocurre el vaciado de la banda de conducción y liberación de protones, para igualmente equilibrar la electroneutralidad. Se observa que la muestra TH-TT presentó el proceso catódico C₁ más pronunciado, ver inserto de la Figura 8.

Figura 8. Comportamiento voltamperométrico ($v = 10 \text{ mVs}^{-1}$) en una solución 0.1 M Na₂SO₄ (pH=11), des-aireada, para las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).



Cada tipo de tratamiento térmico e hidrotermal, modifica de forma distinta el comportamiento voltamperometrico, dependiendo si se hace de forma independiente cada método de cristalización, muestras TH y TT, o si se hace en combinación los dos tratamientos, muestras TH-TT y TT-TH, dado que esto último produce una mayor densidad de estados por debajo de la banda de conducción en comparación a los tratamientos por separado.

Mediciones de potencial a circuito abierto, como los de la Figura 9, fueron usados para conocer la generación y acumulación de carga fotogenerada, en donde los electrones fotogenerados desplazan el potencial hacia valores negativos al acumularse en niveles por debajo o en la banda de conducción del óxido, comportamiento típico del semiconductor tipo-n, TiO₂ [101-103]. Adicionalmente se evaluó el comportamiento de las películas con diferentes métodos de cristalización, durante la relajación de la película luego de su excitación con luz visible. Se encontró que la combinación de tratamientos TT-TH, fue la que presentó mayor desplazamiento de los fotopotenciales, observándose además el llenado de niveles de energía más profundos en la banda de conducción. Mientras que los tratamientos TT y TH-TT, presentaron el mismo desplazamiento de potencial durante la fotogeneración y separación de electrones. Además, se puede observar que la muestra con tratamiento hidrotermal únicamente, TH, en donde no hay la formación de fase cristalina anatasa, también presenta fotogeneración y separación de electrones. El comportamiento que presenta cada método de cristalización durante la relajación de la película, es diferente, es así que, la muestra TT-TH presenta una recuperación más rápida en comparación a las demás muestras, es decir una cinética de recombinación mayor. Mientras que al comparar TT y TH-TT, cuyos fotopotenciales fueron similares, la muestra TT presenta una relajación más lenta, comportamiento asociado a una cinética de recombinación más lenta o a una mayor densidad de estados trampa [102], dado que no se alcanza rápidamente la condición de potencial bajo la oscuridad.

Figura 9. Variación del OCP con la iluminación en una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), des-aireada, de las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).



Se llevaron a cabo mediciones de cronoamperometría para conocer la generación, transporte y separación de carga, como se muestra en los transitorios de corriente de la Figura 10. Es notable que realizar únicamente el tratamiento hidrotermal, muestra TH, no presenta generación de fotocorrientes al potencial impuesto bajo luz visible. Debido a que el TiO₂ está amorfo, lo que hace que presente mayores defectos que la fase cristalina, causando recombinación de los portadores de carga y subsecuentemente entorpecimiento en el transporte de electrones fotogenerados hacia el colector [77, 88]. Mientras que al obtener la fase cristalina anatasa en las muestras TH-TT, TT-TH y TT, hay una mayor generación de electrones fotoinducidos y separación de carga. Sin embargo, la mayor fotocorriente alcanzada para TH-TT, muestra una mayor fotogeneración de electrones y separación en comparación a las demás películas. Cada método de cristalización presentó diferentes valores de fotocorrientes, por lo que se deduce que hay un impacto sobre el comportamiento fotoelectroquímico de las películas de estudio.

Figura 10. Comportamiento cronoamperometríco (E= 1.2 V vs Ag/AgCl), en una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), des-aireada, de las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).



La caída de corriente en la película TT-TH está relacionada con la formación de depósitos en la superficie, ver Figura 3, a pesar de ser la más orientada. Sin embargo, a pesar del taponamiento de los tubos por los depósitos, hay generación de fotocorriente dado que la morfología tipo tubo, es conocida por proveer un camino direccionado de los electrones fotogenerados, lo que permitiría su transporte desde las paredes de los nanotubos hacia el colector eléctrico [88]. Mientras, que la película TH-TT, que presenta: una superficie libre de depósitos, ver figura 3, mayor cristalinidad, ver Figura 5, y una apropiada absorción de luz visible, ver Figura 6, es la que presentó mayor generación de fotocorriente.

3.2.6 Desempeño fotoelectrocatalítico. Se evaluó el efecto del método de cristalización sobre la oxidación fotoelectrocatalítica de cianuro y naranja de metilo, como se muestra en la Figura 11. La película TH que no presenta fase cristalina y contiene una alta densidad de defectos, no mostró decoloración de naranja de metilo (NM). Mientras que al mejorar la cristalinidad y la orientación del cristal de anatasa en las películas de nanotubos de TiO₂,

muestras TT-TH, TH-TT y TT, presentaron una mayor decoloración de naranja de metilo. Los análisis fotoelectrocatalíticos revelan que la orientación del cristal de anatasa no impacta la decoloración de naranja de metilo, al ser muy parecidos los valores de oxidación.

Posteriormente se continuaron los ensayos de oxidación fotoelectrocatalítica de cianuro (CN⁻) empleando las películas TT y TT-TH. Cabe resaltar que el mecanismo de oxidación reportado para cada contaminante difiere, siendo indirecto para CN⁻ [18, 104], y directo para el NM [105-106]. Al realizar este estudio, se encontró que no hay una diferencia significativa al usar cada una de las películas, es decir al usar TT-TH o TT; presentando el mismo rendimiento en la decoloración de NM y degradación de CN⁻. Por lo que se establece, que hay un leve efecto del método de cristalización sobre la decoloración de NM y degradación de CN⁻, dado que la respuesta en la oxidación de cada tipo de contaminante es parecida. Además, no hay impacto del posible mecanismo de oxidación presente sobre la oxidación fotoelectrocatalítica de los contaminantes.

Figura 11. Efecto del método de cristalización sobre el desempeño fotoelectrocatalítico durante la degradación de: (a) 5 ppm de NM y (b) 100 ppm de CN^{-} , en una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), de las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C.



Para conocer la estabilidad de las películas durante varios ciclos de ensayo de oxidación fotoelectrocatalítica, se seleccionó la película TT-TH, los resultados se presentan en la Figura 12. Se observa que hay reproducibilidad en los ensayos, debido a los valores de oxidación de NM alcanzados para tres ciclos de ensayo. Condición que permite deducir que no solo hay estabilidad en la estructura física de los nanotubos, sino además en sus

propiedades de generación, separación y transferencia de carga fotogenerada para varios ciclos de estudio.





CONCLUSIONES

El método de cristalización produce diferentes grados de orientaciones del cristal de anatasa para el plano (004), alcanzándose la mayor orientación de los cristales para la película TT-TH. Por otra parte, las películas sometidas a combinación de métodos de tratamiento térmico e hidrotermal, películas etiquetadas como TH-TT y TT-TH, presentan mayor cristalinidad, como se estableció a través de las mediciones Raman. Sin embargo, las películas sometidas a doble tratamiento presentan un desempeño fotoelectrocatalítico para la decoloración de naranja de metilo similar al de la película TT; considerándose pertinente el uso de un solo tratamiento térmico, como método de cristalización, dado la orientación del cristal alcanzada. Por tal razón, de aquí en adelante se empleó este método de cristalización para la consecución de la orientación del cristal de anatasa.

CAPÍTULO 4

Impacto del Grado de Orientación de los Cristales de Anatasa en el Desempeño Fotoelectrocatalítico de Nanotubos de TiO₂

RESUMEN

En este capítulo se presentarán los resultados relacionados con el uso de la velocidad de calentamiento durante el tratamiento térmico como estrategia para modificar la orientación del cristal de anatasa en películas de nanotubos crecidas por anodizado potenciostático en electrolitos de etilenglicol con 0,05 M de NH4F y 1% de agua. Los análisis SEM revelan que la velocidad de calentamiento impacta la longitud de los tubos, mientras los diámetros de tubo no son modificados. Mediciones DRX y de espectroscopia Raman mostraron que, para menores velocidades de calentamiento se alcanzan los mayores grados de orientación del cristal de anatasa y mayor cristalinidad de las películas, respectivamente. Análisis de DRS UV-Vis y mediciones de ángulo de contacto, revelaron que las propiedades ópticas y de mojablilidad, respectivamente, no se modifican con el grado de orientación del cristal de anatasa. Por otro parte, las propiedades semiconductoras medidas empleando capacitancia diferencial, mostraron que el potencial de banda plana, E_{fb}, no es impactado por el grado de orientación, mientras que la densidad de estados donadores, N_d, levemente disminuye para una mayor orientación del cristal. Adicionalmente las propiedades electroquímicas mostraron que, para un menor grado de orientación, películas sin rampa y 10°Cmin⁻¹, presentaron mayor desplazamiento del fotopotencial. Mientras que muestras con alto grado de orientación, películas 5°Cmin⁻¹ y 1°Cmin⁻¹, presentaron mayor generación de fotocorriente. Finalmente se estableció que la orientación del cristal de anatsas impacta la oxidación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo, alcanzando la mayor decoloración para películas con mayor orientación. Mientras que tal efecto no se evidenció en la oxidación fotoelectrocatalítica de cianuro.

4.1 INTRODUCCIÓN

El anodizado potenciostático en presencia de iones fluoruro, se ha convertido en uno de los métodos más comúnmente empleados en los últimos años para la obtención de películas con aplicaciones de conversión de energía solar [9, 12-13, 69-70, 78, 107]. Los nanotubos de TiO₂ obtenidos mediante esta tecnología, son ampliamente usados debido a sus ventajas tales como alta área superficial específica (comparada con una película compacta), fácil control de la morfología, menor recombinación al disminuirse el número de límites de grano y mejoramiento del transporte del electrón [7, 46]. Teniendo en cuenta la última ventaja, aun cuando es evidente el mejoramiento del transporte del electrón al obtener nanoestructuras 1-D [108-110], se siguen desarrollando investigaciones para conseguir una mejor transferencia de los electrones fotogenerados desde la película de nanotubos hacia el colector eléctrico, es decir desde las paredes de los tubos hacia la lámina de titanio, y desde allí, hacia el cátodo.

Una de las alternativas empleadas para este fin, es controlar la orientación del cristal de anatasa, permitiendo el apilamiento de los cristales de anatasa en forma de fibras que mejoran el transporte de los electrones fotogenerados; obteniendo así mayores fotocorrientes [9-11]. De esta manera se ha logrado un incremento en el desempeño en procesos como la oxidación fotoelectroquímica de agua [78, 111], así como para su aplicación en celdas solares fotoelectroquímicas [9, 69-70, 107], en comparación con películas de nanotubos de TiO₂ con cristales de anatasa orientados al azar. Recientemente Regonini y col., [71] mostraron que las películas formadas con bajos contenidos de agua, condición necesaria para lograr la orientación de los cristales de anatasa, presentan estados energéticos profundos que entorpecen el transporte de los electrones fotogenerados hacia el sustrato conductor, comparadas con películas formadas a mayores contenidos de agua, y sin orientación preferencial de los cristales de anatasa. No obstante, el anodizado de Ti en etilenglicol con diferentes contenidos de agua, puede llevar a la formación de óxidos con diferentes defectos, particularmente la presencia de especies Ti^{3+} [80]. A la fecha ningún trabajo ha comparado películas con diferentes grados de orientación en los cristales de anatasa, obtenidas bajo las mismas condiciones de anodizado (concentración de agua y fluoruros, potencial y tiempo); por lo que los efectos observados, pudieron estar enmascarados por cambios en las propiedades fisicoquímicas de las películas, inducidas por las condiciones empleadas para su crecimiento.

Diferentes trabajos han estudiado los factores que influyen en la orientación del cristal de anatasa; encontrando que el contenido de agua empleado en el electrolito de anodizado [9-11, 69-71, 78], el uso de un agente controlante de la orientación [72, 112] y la atmosfera de tratamiento térmico [75], impactan directamente en la orientación del cristal de anatasa en el plano (004). Sin embargo, la variación de cada uno de estos parámetros para la obtención de películas de nanotubos de TiO₂ con diferentes grados de orientación, ocasionaría un cambio importante en la morfología y propiedades fisicoquímicas de la película, que harían dudosa su comparación en diferentes aplicaciones.

En el presente estudio se sintetizaron películas de nanotubos de TiO₂ alineados verticalmente empleando el mismo electrolito, potencial y tiempo para su crecimiento, y se controló el grado de orientación del cristal de anatasa para el plano (004), variando la velocidad de calentamiento durante el tratamiento, aún sin explorar para este fin. Se evaluó su impacto sobre la morfología y las propiedades fisicoquímicas; así como en su actividad en el proceso de oxidación fotoelectrocatalítica de dos tipos de contaminantes: cianuro y naranja de metilo, que han sido reportados a degradarse mediante diferentes mecanismos, indirecto [18, 104] y directo [105-106], respectivamente.

4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2.1 Caracterización morfológica. En la Figura 13 se presenta la morfología para arreglos de nanotubos de TiO_2 crecidas por anodizado potenciostático tratadas térmicamente a diferentes velocidades de calentamiento. En todas las muestras se evidencia la formación de una estructura abierta de poro, es decir tubos crecidos vertical al sustrato, características similares a lo reportado con anterioridad [79]. Además, las paredes de los tubos aparentan ser lisas, mientras que hay un leve entorpecimiento de la estructura en la parte superior de los tubos. Los parámetros morfológicos de las películas de TiO_2 ,

obtenidos a partir de imágenes SEM similares a las mostradas en la Figura 13: diámetro interno de los tubos (d_i), longitud de los tubos (l) y espesor de pared (w), se resumen en la Tabla 3. La porosidad de las películas, P, y el factor de rugosidad, R, se determinaron mediante las ecuaciones (1) y (2), respectivamente [108, 113-114].

$$P = 1 - \frac{2\pi w (w + d_i)}{\sqrt{3}(d_i + 2w)} (1)$$
$$R = 1 + \frac{4\pi l (w + d_i)}{\sqrt{3}(d_i + 2w)^2} (2)$$

Figura 13. Imágenes SEM para películas de nanotubos de TiO_2 obtenidas mediante anodizado a 30 V durante 2 h, para diferentes velocidades de calentamiento.



Tabla 3. Parámetros morfológicos de películas de TiO_2 formadas mediante anodizado potenciostático a 30 V durante 2 h, sin tratamiento térmico y tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de calentamiento.

Película	d_i	d_e	1	W	P	R
	(nm)	(nm)	(µm)	<i>(nm)</i>		
Amorfo	37,9±3,6	64,7±5,3	3,53±0,2	14,0±0,9	0,30	355
Sin rampa	37,8±2,6	65,9±4,2	3,17±0,4	14,0±0,8	0,30	318
10°Cmin ⁻¹	37,1±4,6	68,8±6,3	2,35±0,1	15,9±0,9	0,26	221
5°Cmin ⁻¹	37,5±4,1	64,6±4,7	2,23±0,1	13,6±0,3	0,30	230
1°Cmin ⁻¹	38,0±3,7	66,7±6,8	2,50±0,3	14,4±1,6	0,29	247

Al comparar las longitudes de los nanotubos tratados térmicamente con la longitud de los nanotubos sin tratamiento térmico, amorfos, se encontró que la muestra sin rampa de calentamiento presenta la menor contracción de la película de óxido, es decir, mayor longitud de tubo promedio, 3,16 µm. Mientras que, al disminuir la velocidad de calentamiento, se aumenta la contracción del óxido, es decir se obtienen menores longitudes de tubo promedio. Por otra parte, la porosidad de las películas, y los diámetros de los tubos, no se modificaron considerablemente con la velocidad de tratamiento térmico. Sin embargo, la rugosidad, que representa el número de veces que es mayor el área de los tubos respecto a su proyección en 2D, disminuyó a medida que se hizo menor la velocidad de calentamiento, lo que se reflejaría como una menor área superficial para las películas tratadas a menores velocidades de calentamiento.

4.2.2 Caracterización estructural. Las películas de nanotubos de TiO_2 recién anodizadas presentan una estructura amorfa, siendo necesario tratarlas térmicamente para la obtención de fases cristalinas. En la Figura 14 se presentan los espectros para películas de TiO_2 tratadas a las velocidades de calentamiento (1, 5 y 10 °Cmin⁻¹) y sin rampa. La única fase cristalina presente en las diferentes películas es anatasa. El principal efecto de la rampa de calentamiento recae sobre la relación de intensidades (I) de los picos para los planos

(004), presente a ~38°, y (101), presente a ~25,3°. En la Tabla 5 se comparan las relaciones de intensidades para los planos (101) y (004), poniendo como referencia el valor esperado para cristales orientados al azar (polvos de anatasa). El valor de $I_{(004)}/I_{(101)}$ incrementa conforme se disminuye la velocidad de calentamiento durante el tratamiento térmico. Indicando el apilamiento de los cristales de anatasa sobre el plano (004), en la dirección de crecimiento de la película de óxido (perpendicular al sustrato). En contraste, la película sin rampa de calentamiento (puesta directamente a 450°C durante media hora), presenta una relación $I_{(004)}/I_{(101)}$ similar a la de cristales de anatasa orientados completamente al azar. Como ha sido reportado con anterioridad la variación de la orientación del cristal de anatasa puede impactar la actividad fotocatalítica [12-13] y el comportamiento fotoelectroquímico [72, 78, 91] de películas de TiO₂.

Figura 14. Patrones DRX de películas de nanotubos de TiO₂ formadas mediante anodizado potenciostático a 30V durante 2 h, sin tratamiento térmico (amorfa), y tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de calentamiento (indicado en la figura).



Película	I(004)	I(101)	I(004)/I(101)
Polvos de Anatasa ^[78]	20%	100%	0,20
Sin rampa	653	1977	0,33
10°Cmin ⁻¹	956	1437	0,66
5°Cmin ⁻¹	1999	1626	1,22
1°Cmin ⁻¹	1580	1256	1,25

Tabla 4. Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas crecidas a diferentes velocidades de tratamiento térmico.

Las propiedades estructurales de las películas también se caracterizaron mediante espectroscopia Raman, como se muestra en la Figura 15. Los cinco modos vibracionales de la anatasa están presentes a 140 cm⁻¹ (E_g), 195, 8 cm⁻¹ (E_g), 394 cm⁻¹ (B_{1g}), 515 cm⁻¹ (A_{1g}), 636 cm⁻¹ (E_g) y 519 cm⁻¹ (B_{1g}, que se superpone con la banda a 515 cm⁻¹), lo que concuerda con reportes anteriores [92-93, 115]. Es notable que existe una relación entre la intensidad de las bandas Raman y la orientación del cristal de anatasa, encontrando que para bajas velocidades de calentamiento en el tratamiento térmico (es decir, 1°Cmin⁻¹ y 5°Cmin⁻¹, con mayor grado de orientación del cristal de anatasa desde resultados DRX), son más intensas las bandas para todos los modos de vibración. Mientras que para altas velocidades de calentamiento (es decir, sin rampa y 10°Cmin⁻¹, menor grado de orientación del cristal de anatasa desde resultados los modos de vibración. No obstante, la variación en la intensidad de las señales Raman observadas, también pueden ser debidas a un mayor grado de cristalinidad obtenido a menores velocidad de calentamiento durante el tratamiento térmico [92, 116], permitiéndose un mayor ordenamiento de la estructura cristalina.

Figura 15. Espectros Raman de películas de TiO₂ formadas mediante anodizado potenciostático a 30V durante 2, tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de calentamiento (indicadas en la figura).



4.2.3 Propiedades ópticas. Las propiedades ópticas (transiciones indirectas permitidas) de nanotubos tratados a diferentes velocidades de calentamiento se muestran en la Figura 16. Los valores de energía de banda prohibida (Eg) se establecieron mediante la función modificada de Kubelka-Munk, a partir de mediciones de reflectancia difusa. Todas las muestras presentan absorción de luz ultravioleta (λ <380 nm), debido a la transición de banda en el TiO₂ [117]. El pico ancho situado entre 400 y 600 nm asociado a la absorción de luz visible, se debe posiblemente a la introducción de impurezas provenientes del baño de anodizado dentro del óxido semiconductor [95] o a la morfología típica de nanotubo [118]. Todas las muestras presentaron valores de energía de banda prohibida (Eg) entre 3,08-3,18 eV, estando ligeramente por debajo del valor reportado para la fase anatasa

(sin dopado) de 3,2 eV [95-96]. De los análisis de UV-Vis se revela que las propiedades ópticas del TiO₂ no se modifican por la orientación del cristal de anatasa en el plano (004), o la velocidad de calentamiento durante el tratamiento térmico; sino tal modificación del E_g con respecto al valor comúnmente reportado para la anatasa, se debe a la modificación de la estructura del óxido ya sea por la introducción de niveles energéticos en la banda de energía prohibida o por la modificación de la red del óxido por la forma particular de tubo, que distorsiona la red cristalina.

Figura 16. Representación gráfica de la función modificada de Kubelka–Münk para transiciones indirectas, de películas de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a diferentes velocidades de calentamiento.



4.2.4 Propiedades de mojabilidad. La mojabilidad superficial de las películas de nanotubos tratadas térmicamente a diferentes velocidades de calentamiento se investigó usando mediciones de ángulo de contacto, como se muestra en la Figura 17. De forma general las diferentes películas presentaron ángulos de contacto menor que 90°, indicando su naturaleza hidrofilica. Lo que está en concordancia con trabajos reportados con anterioridad [119-120]. La naturaleza hidrofilica de las películas de nanotubos ha sido

atribuida al efecto de capilaridad de los nanotubos [60], condición que refleja el llenado de los tubos con el electrolito, y posiblemente una mejora en la ocurrencia de los procesos redox para aplicaciones fotoelectrocatalíticas. Sin embargo, la morfología específica de tubo no es el único factor clave en el comportamiento hidrofilico, sino que la especiación también influye sobre la mojabilidad de la superficie, dado que determina la energía libre de ésta [121]. Por otro lado, se encontró que el mejoramiento en la orientación de los cristales de anatasa en el plano (004) en la dirección [001], perpendicular al sustrato de titanio (ver mediciones DRX), y la diferencia de longitudes alcanzadas entre los tubos (ver mediciones SEM), no impactan significativamente la mojabilidad de la película de nanotubos, al no observarse variaciones significativas en los ángulos de contacto medidos para cada una.

Figura 17. Imágenes de mediciones de ángulo de contacto usando electrolito 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), para películas de nanotubos de TiO₂ obtenidas mediante anodizado a 30 V durante 2 h, y tratadas térmicamente a 450 °C para las velocidades de calentamiento de: a) 1°Cmin⁻¹, b) 5°Cmin⁻¹, c) 10°Cmin⁻¹ y d) Sin rampa.



4.2.5 Propiedades Semiconductoras. La variación de la capacitancia del espacio carga con el potencial se midió a una frecuencia de 400 Hz, para una velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹, en un intervalo de potencial en donde no se presenta transferencia de electrones en la oscuridad, como se presenta en la Figura 18. Para todas las muestras se observa que el comportamiento de la capacitancia versus el potencial, presentan una región lineal con pendiente positiva, indicando el comportamiento tipo-n del TiO₂, como ya ha sido reportado con anterioridad [79, 97, 122]. Mediante un ajuste de la línea recta del gráfico Csc⁻² vs E, se obtienen los valores de N_d y E_{fb}, correspondiendo a la pendiente y la intercepción con el eje del potencial, respectivamente, como se presenta en la tabla 6. Usando la ecuación (4.1), se pueden estimar las propiedades semiconductoras (N_d y E_{fb}) para cada muestra, como sigue [97]:

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\varepsilon_s \varepsilon_o q N_d} \left(E - E_{fb} - \frac{\kappa T}{q} \right)$$
(4.1)

Donde C_{sc} es la capacitancia de la película espacio carga (o película de agotamiento), N_d es la densidad de estados donadores, E_{fb} es el potencial de banda plana, \mathcal{E}_s es la constante dieléctrica del TiO₂ (considerando un valor de 50 para anatasa [79]), \mathcal{E}_o es la permitividad del vacío (8,85 × 10⁻¹⁴ Fcm⁻¹), E es el potencial aplicado, *q* es la carga del electrón (1,602 × 10⁻¹⁹ C), *K* es la constante de Boltzmann (1,38 × 10⁻²³ J·K⁻¹) y T es la temperatura absoluta en K [123]. El tercer término puede ser considerado despreciable a la temperatura usada durante las mediciones [79].

Figura 18. Gráficas de M-S de películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450° C para diferentes velocidades de calentamiento.



Tabla 5. Variación de las propiedades semiconductoras (N_d y E_{fb}) con la velocidad de calentamiento durante tratamiento térmico para películas de TiO₂ crecidas mediante anodizado a 30 V durante 2 h.

Película	Nd x10 ¹⁹	Efb
	(cm ⁻³)	(V vs Ag/AgCl)
Sin rampa	7,34	-0,43
10°Cmin ⁻¹	6,31	-0,40
5°Cmin ⁻¹	5,37	-0,41
1°Cmin ⁻¹	5,55	-0,42

Los resultados indican que se presenta una disminución de la densidad de estados donadores con el aumento de la orientación del cristal de anatasa, lo que ha sido previamente correlacionado con el incremento en la cristalinidad [79]. Adicionalmente se estableció que la orientación del cristal de anatasa no impacta el potencial de banda plana, en donde las diferentes velocidades de calentamiento presentaron un valor similar.

4.2.6 Desempeño electroquímico. En la Figura 19 se presentan las mediciones de voltamperometría cíclica (VC) en la oscuridad para películas con diferentes grados de orientación. Se observa para todas las películas un comportamiento típico de electrodos nanoestructurados de TiO₂ [5, 98, 99-100]. Para el caso particular de las películas tratadas térmicamente a las menores rampas de calentamiento, películas con orientación preferencial en el plano (004), al iniciar al barrido en la dirección catódica, se observa la formación de un hombro de corriente (proceso C_1 , ver inserto de la Figura 20 (a)). Posteriormente se presenta un incremento exponencial de la corriente (proceso catódico C_2). Para la primera componente (proceso C_1 presente aproximadamente a -0,65 mV), Jankulovska y col., [5] han propuesto que corresponde al llenado de estados superficiales por debajo de la banda de conducción, que sirven como trampas electrónicas, conocidas como estados Ti³⁺, además han considerado que se sitúan en los límites de grano del TiO₂. Para la segunda componente (incremento de la corriente a potenciales más negativos, proceso catódico C₂), ha sido propuesto que tal comportamiento se debe al llenado con electrones de los niveles energéticos de la banda de conducción. Ambos casos son considerados acumulación de electrones, en donde además hay la adsorción/inserción de cationes para compensar la carga [5]. En contrate, para las películas con menor grado de orientación, velocidades de calentamiento de 10°Cmin⁻¹ y sin rampa, el proceso catódico C₁ no es tan pronunciado, ver inserto en la Figura 19 (a). Este comportamiento coincide con lo reportado por Regonini y col., [71] en donde se observó la formación de estados energéticos profundos en películas formadas en electrolitos con bajos contenido de agua y con orientación preferente de los cristales de anatasa en el plano (004). Por otro lado, al invertir el potencial, se observa la formación del proceso anódico A₁, relacionado con el vaciado de la banda de conducción (extracción de electrones), que también involucra la desorción de cationes, como ya ha sido reportado [5, 100]. Es importante señalar que la mayor área bajo la curva observada para la película cristalizada sin rampa de calentamiento, indica que ésta presenta una mayor área electroactiva, ver proceso A_1 de la Figura 19 (a) [100].

Figura 19. Comportamiento voltamperométrico cíclico ($v = 10 \text{ mVs}^{-1}$), para las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de calentamiento (indicadas en la figura).



En la Figura 20 se presentan los potenciales a circuito abierto en la oscuridad y con iluminación de películas de nanotubos de TiO₂ con diferentes grados de orientación. El comportamiento de un semiconductor tipo-n, en un electrolito con ausencia de una especie oxidante, es usado para conocer los procesos de generación y acumulación de carga. Al iluminar el electrodo durante 5 minutos, los electrones fotogenerados son acumulados en los estados energético dentro de la banda de conducción, y los huecos en la banda de valencia son rápidamente transportados a la interfase semiconductor/electrolito para la ocurrencia de la reacción de oxidación con especies en solución [95]. El anterior fenómeno desplaza el potencial a circuito abierto del semiconductor hacia valores más negativos, considerándose como una medida indirecta del nivel de energía de los electrones en el semiconductor bajo iluminación, dependiendo del tipo de iluminación y electrolito de

ensayo [95]. Posteriormente, al suspender la iluminación durante 15 minutos, ocurre la relajación del semiconductor, en donde los electrones pueden recombinarse o transferirse hacia la solución, sustrato conductor o estados trampa [118], lo que definirá su aproximación al potencial de estabilización en la oscuridad.

Figura 20. Variación del OCP con la iluminación de películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de calentamiento (indicadas en la figura).



En las mediciones de potencial a circuito abierto es evidente un mayor desplazamiento del potencial bajo iluminación, para películas con menor grado de orientación del cristal, es decir para las películas de 10°Cmin⁻¹ y sin rampa de calentamiento. Mientras que la orientación del cristal de anatasa (películas para 5°Cmin⁻¹ y 1°Cmin⁻¹), no solo muestra menor desplazamiento del potencial durante la excitación del semiconductor, sino también una cinética de relajación más lenta, asociada a una menor velocidad de recombinación de los pares e⁻ - h⁺, una alta resistencia a la reacción de transferencia de vuelta o a una alta densidad de estados trampa [102].

Adicionalmente se evaluó la generación de fotocorriente mediante mediciones de voltamperometría lineal (VL) a una velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹ y cronoamperometría imponiendo un potencial de 1,2 V, como se muestra en la Figura 21. De forma general para mediciones de VL en la oscuridad no se registró incremento de la corriente con el mostrando que no hay procesos incremento del potencial. que involucren transporte/transferencia de carga, ver Figura 21a [124]. Mientras que al iluminar las películas se presentó un incremento de la corriente con la variación del potencial en el sentido anódico, hasta un valor de corriente de saturación (meseta de corriente), como ya ha sido reportado [78]. Análogamente, en los cronoamperogramas de la Figura 21b, sólo se evidencia la generación de fotocorriente cuando las películas de nanotubos de TiO₂ son iluminadas. De la Figura 21 se puede establecer que la orientación del cristal de anatasa para el plano (004) mejora el transporte de electrones y la separación de carga, en comparación a lo encontrado para películas con bajo grado de orientación del cristal de anatasa, película sin rampa de calentamiento. Sin embargo, cuando se alcanzó el mayor grado de orientación (película para 1°Cmin⁻¹) se registró una disminución de las fotocorrientes, indicando un entorpecimiento en el transporte de los electrones hacia el sustrato conductor para esta película.

Figura 21. Comportamiento: a) voltamperométrico líneal ($v = 10 \text{ mVs}^{-1}$) y b) cronoamperometrico (E= 1.2 V vs Ag/AgCl), de las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C para diferentes velocidades de calentamiento (indicadas en la figura).



Durante el crecimiento potenciostático de películas de nanotubos de TiO_2 , se forma una película barrera entre la parte inferior de los tubos y el sustrato de Ti [80], que puede ser posteriormente modificada según el tratamiento térmico al que se someta la muestra para la cristalización de las películas óxido [78]. Una manera rápida y fácil de obtener información sobre el espesor de esta película, es mediante mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica [125]. En la Figura 22a se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos en la oscuridad, a potencial de circuito abierto, líneas de simbolos, en el intervalo de frecuencias desde 1×10^5 a 1×10^{-2} Hz, empleando una perturbación AC de ± 10 mV. Los espectros obtenidos presentan una forma similar; sin embargo, hay variaciones en la magnitud de las impedancias registradas según la rampa de calentamiento empleada para cristalinizar la muestra. Para obtener información de los espectros medidos en la Figura 22a, se presentan los ajustes, líneas continuas, que se realizaron teniendo en cuenta las mediciones experimentales, líneas de simbolos, en donde el circuito se ajustó al comportamiento de las películas, Figura 22b, como ha sido reportado [96]. Los valores de los componentes del circuito eléctrico equivalente, se encuentran tabulados en la Tabla 7. Del valor de la capacitancia de la película barrera, C_b, se estimó el espesor de la película de óxido barrera, d_{ox}, mediante la ecuación (4.2). Para las películas de sin rampa de calentamiento y para las velocidades de 10°Cmin⁻¹ y 5°Cmin⁻¹, presentaron un espesor de película barrera similar. Mientras que para la película de 1°Cmin⁻¹, se alcanzó el mayor espesor de la película barrera. Es importante indicar que la película barrera tiene un impacto sobre el transporte de los electrones, encontrándose que al ser delgada hay mayor transporte de electrones hacia el colector eléctrico, sustrato de titanio, como se evidenció en las medidas de cronoamperometría, para la película de 5°Cmin⁻¹. En este sentido, además se evidencia que si se incrementa el espesor de la película barrera, como se encontró para la muestra de 1°Cmin⁻¹, se entorpece el transporte de electrones desde los tubos hacia el colector eléctrico, ver mediciones de cronoamperometría.

$$C_b = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d_{ox}} (4.2)$$

Figura 22. Representación gráfica de: a) diagrama de Nyquist y b) circuito eléctrico equivalente de películas de nanotubos de TiO₂ tratadas a 450°C para diferentes grados de orientación.



Tabla 6. Valores de espesor de película barrera para películas de nanotubos de TiO₂ con diferentes grados de orientación.

Película	C _b (µF cm ⁻²)	d _{ox} (nm)
Sin rampa	13,2	41
10°Cmin ⁻¹	13,1	41
5°Cmin ⁻¹	13,4	41
1°Cmin ⁻¹	11,6	47

4.2.7 Desempeño fotoelectrocatalítico. El comportamiento fotoelectrocataítico de películas de nanotubos de TiO₂ tratadas a diferentes velocidades de calentamiento, se evaluó en la oxidación de 5 ppm de naranja de metilo (NM) y 100 ppm de CN^- , en un electrolito soporte de 0,1 M de Na₂SO4 (pH de 11) sin aireación. Antes de este estudio, mediciones de electrolisis y fotocatálisis sobre las películas se llevaron a cabo para conocer el efecto del potencial y la iluminación por separado, como se muestra en la Figura 23. La electrolisis se realizó aplicando un potencial 1,2 V vs Ag/AgCl en ausencia de luz a cada

solución de estudio. Encontrándose que el potencial impuesto no es suficiente para ocasionar la oxidación electroquímica de cada compuesto. Posteriormente, el efecto sólo de la luz se evaluó mediante pruebas fotocatalíticas, iluminando el electrodo a circuito abierto. Al excitar el electrodo con luz visible, fue posible incrementar el porcentaje de degradación a 10.50% y 36.66%, para NM y CN-, respectivamente. Finalmente, al imponer un potencial de 1,2 V e iluminar el electrodo, proceso conocido como fotoelectrocatálisis, se incrementó la decoloración del NM y degradación del CN-, debido al efecto sinérgico entre la iluminación (generación de portadores de carga e⁻ y h⁺) y el potencial impuesto, que favorece el transporte de electrones fotogenerados al contraelectrodo, disminuyéndose la recombinación de los portadores de carga. En este sentido, los valores alcanzados de 58,33% y de 45,20%, para la decoloración del NM y degradación del CN-, respectivamente, muestran el efecto combinado entre el potencial aplicado y la excitación con luz visible del electrodo. Es importante señalar, que la fotoelectrocatálisis fue más eficiente para la degradación del NM que para el CN⁻, lo que puede estar relacionado con diferencias en el mecanismo de oxidación de cada tipo de compuesto.

Figura 23. Desempeño foto (electro) catalítico, fotocatalítico y electrocatalítico medido mediante degradación de: a) 5 ppm de naranja de metilo (NM) y b) 100 ppm de cianuro (CN^{-}), en una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), de la película de nanotubos de TiO₂ tratada térmicamente a 450°C para la velocidad de calentamiento de 5°Cmin⁻¹.


En la Figura 24 se muestra la degradación fotoelectrocatálitica de cada compuesto sobre películas de nanotubos de TiO₂ con diferentes grados de orientación. Al orientar el cristal de anatasa para el plano (004) se impacta notablemente en la cinética de decoloración de NM. En este sentido para las películas tratadas a las velocidades de calentamiento de 1°Cmin⁻¹ y 5°Cmin⁻¹ (mayor grado de orientación del cristal de anatasa desde medidas DRX), se alcanzó la mayor decoloración de NM para un tiempo de 3 horas, en comparación de películas con menor grado de orientación del cristal de anatasa (sin rampa y 10°Cmin⁻¹), mejorándose 1,8 veces la decoloración de NM con el aumento de la orientación del cristal de anatasa. Mientras que en la degradación de CN⁻, se encontró que la orientación impacta ligeramente la cinética de degradación de tal compuesto.

Figura 24. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre el desempeño fotoelectrocatalítico en la degradación de: a) 5 ppm de NM y b) 100 ppm de CN⁻, en una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), de las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C.



El mecanismo relacionado con la decoloración de NM corresponde a una transferencia directa de los huecos fotogenerados al colorante, es decir a través del camino directo de oxidación. La transferencia directa de los huecos es promovida por la orientación del cristal de anatasa, que mejora el transporte de electrones, lo que, acompañado por el potencial aplicado, separa efectivamente la carga, favoreciéndose la decoloración del NM mediante los huecos fotogenerados. Mientras que la degradación fotoelectrocatalítica de

CN⁻ con la orientación del cristal de anatasa, indica que el mecanismo de degradación corresponde al indirecto, que implica la de difusión de OH⁻ [18, 104, 126-127].

Adicionalmente en la Figura 25 se muestra la estabilidad para tres ciclos de la película 5°Cmin⁻¹ en la degradación fotoelectrocatalítica de NM y CN^- . Es aceptable la reproducibilidad alcanzada en la decoloración de NM y degradación de CN^- en el tiempo. La estabilidad de la película en las degradaciones puede estar relacionada con la estabilidad en la morfología y en la estructura cristalina, como ya ha sido sugerido con anterioridad [127].

Figura 25. Estabilidad para tres ciclos de: a) 5 ppm de naranja de metilo (NM) y b) 100 ppm de cianuro (CN⁻), en una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=11), de la película de nanotubos de TiO₂ tratada térmicamente a 450°C para la velocidad de calentamiento de 5° Cmin⁻¹.



Es de esperarse que tubos tratados a menores velocidades de calentamiento, 5°Cmin⁻¹ y 1°Cmin⁻¹, con menor área superficial (ver tabla 1), presentarán menor actividad durante la oxidación fotoelectrocatalítica de los contaminantes, A pesar de esto, el incremento en el grado de orientación de los cristales de anatasa alcanzado para tales películas, fue el factor determinante en la oxidación de ambos tipos de contaminantes, obteniéndose los mayores porcentajes de oxidación en comparación a películas con menor grado de orientación del cristal de anatasa.

La velocidad de calentamiento en el tratamiento térmico impacta el grado de orientación del cristal de anatasa para el plano (004), la longitud de los tubos y espesor de la película barrera en las muestras de estudio, como se muestra en la Figura 26.

Adicionalmente impacta las propiedades fotoelectroquímicas, alcanzándose diferencias en las respuestas de fotocorriente y fotopotencial con la orientación del cristal de anatasa. Finalmente, se evidencia el mejoramiento en el transporte del electrón con el incremento en el grado de orientación del cristal de anatasa, favoreciéndose la degradación del colorante naranja de metilo. Debido a lo anterior, se establece que la obtención de diferentes grados de orientación en películas nanoestructuradas de TiO₂, mediante la variación de la velocidad de calentamiento durante el tratamiento térmico, se convierte en un método atractivo para la consecución de las mismas.

Figura 26. Transporte de carga fotogenerada y oxidación de cada compuesto, en películas de nanotubos de TiO₂ con: a) cristales sin orientación, b) cristales orientados y película barrera delgada (5°Cmin⁻¹), y c) cristales orientados y película barrera gruesa (1°Cmin⁻¹).



CONCLUSIONES

Fue posible controlar el grado de orientación del cristal de anatasa para el plano (004) a través de la velocidad de calentamiento, convirtiéndose en una nueva estrategia para este fin. Además, la orientación del cristal de anatasa empleando la velocidad de calentamiento, no altera las propiedades fisicoquímicas de las películas de nanotubos resultantes, solamente presenta un efecto sobre la longitud de los tubos. Finalmente, la orientación del cristal de anatasa mejora el transporte del electrón, incrementando la eficiencia en la degradación fotoelectrocatalítica de naranja de metilo, pero no impacta la oxidación de cianuro.

CAPÍTULO 5

Orientación del Cristal de Anatasa en Películas de Nanotubos Mediante Electro-reducción Pulsada

El presente capítulo es el resultado del desarrollo de una estancia corta de investigación en el laboratorio de electroquímica en la UAM-Iztapalapa. Aunque la siguiente etapa no se consideró en el planteamiento de la propuesta de investigación, representa una contribución al entendimiento del impacto de la orientación de los cristales anatasa, en películas anódicas de nanotubos de TiO₂, sobre su actividad fotoelelctroquímica.

RESUMEN

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes al uso de los métodos de electro-reducción continua y pulsada, como un tratamiento previo a la calcinación, para modificar la orientación de los cristales de anatasa en películas de nanotubos de TiO₂, crecidas por anodizado potenciostático en etilenglicol con 0,05 M de NH₄F y 1% de agua. Análisis DRX revelan que se puede lograr un alto grado de orientación empleando este pre-tratamiento, pasando de una relación $I_{(004)}/I_{(101)}$ de 2,15 para el material sin pre-tratamiento a una de 9,92 para el material con el mejor pre-tratamiento. Por otra parte, la morfología y las propiedades ópticas de las películas obtenidas no presentaron variaciones respecto a la muestra sin tratamiento previo. Mientras que las propiedades semiconductoras obtenidas de mediciones de capacitancia diferencial, mostraron que el pre-tratamiento induce estados energéticos dentro de la banda de energía prohibida del material, que desplazan el potencial de banda plana hacia valores más negativos e incrementan la cantidad de estados donadores en un orden de magnitud. Lo anterior dificultó el transporte de los electrones a través de la película de nanotubos, disminuyendo la fotocorriente obtenida y por lo tanto la actividad fotoelectrocatalítica para la decoloración de naranja de metilo.

5.1 INTRODUCCIÓN

Nanotubos de TiO₂ crecidos por anodizado potenciostático con orientación del cristal de anatasa, están siendo ampliamente estudiados para el mejoramiento del transporte del electrón en aplicaciones de conversión de energía [9-12]. La orientación del cristal de anatasa aun parece no tener un origen definido, dado que ha sido reportado que el contenido de agua del electrolito de anodizado, en donde los grupos hidroxilo alteran la orientación del cristal para el plano (004), puede ser considerado un factor determinante [12, 68-70]. Por otro lado, algunos investigadores han reportado el uso de agentes modificadores de la orientación, tales como la polivinilpirrolidona [72] y flúor [73]. Mientras que Pan y col., [75], han considerado que emplear una atmosfera de vacío durante el tratamiento térmico puede ser una estrategia interesante para la consecución de la orientación. Recientemente Aijo et al, han obtenido películas de nanotubos TiO_2 con alto grado de orientación llevando a cabo la electro-reducción continua de la película amorfa en un electrolito que contiene iones Zn²⁺ [68, 112]. Los autores proponen que durante la electro-reducción del TiO₂, se presenta la intercalación iones Zn^{2+} en la red cristalina del óxido; estos iones se acomodan preferencialmente en las caras {001} disminuyendo su energía libre, y así conduciendo el crecimiento preferencial de los cristales para el plano (004). Sin embargo, considerando que ha sido ampliamente estudiado la inserción de iones sodio en la estructura del óxido de titanio en baterías de ión de sodio [128-130], se consideró su efecto como modificador de la orientación del cristal de anatasa, estrategia aún sin explorar, mediante la electro-reducción continua [131-135] y pulsada [102, 136] del TiO₂, previo a la calcinación de las muestras para obtención de la anatasa.

5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objetivo de estudiar las mejores condiciones para la orientación de los cristales de anatasa en películas de nanotubos de TiO_2 , se plantearon varias estrategias, ver Figura 27, para llevar a cabo un pre-tratamiento de electro-reducción de las películas, previo a la calcinación, como se presenta a continuación. Vale la pena mencionar, que el tiempo total para la electro-reducción del TiO₂ en todos los casos fue de 10 s.

Figura 27. Variaciones empleadas para estudiar la orientación del cristal de anatasa en películas de nanotubos de TiO₂, formadas por anodizado potenciostático en etilenglicol, 0,05 M NH₄F y 1% agua, durante 2 h.



5.2.1 Caracterización estructural. Inicialmente se estudió el efecto del método de electro-reducción sobre la orientación de los cristales de anatasa en la película de nanotubos de TiO₂. Para este fin, películas de nanotubos de TiO₂ con diferentes potenciales de reducción del óxido, -1V, -3V y -6V vs SCE, se trataron térmicamente a 450°C durante 30 minutos, para obtener a la fase cristalina anatasa, ver Figura 28. El principal efecto del método de electro-reducción recae sobre la relación de intensidades (I) de los picos para los planos (004), presente a ~38°, y (101), presente a ~25,3°. En la Tabla 7 se comparan las relaciones de intensidades para los planos (101) y (004), poniendo como referencia el valor

esperado para cristales orientados al azar (polvos de anatasa), de 0,20. El valor de $I_{(004)}/I_{(101)}$ de 2,15 para la película etiquetada blanco, indica que se orientaron los cristales anatasa para el plano (004), como se había establecido en el capítulo 4. El método empleado para llevar a cabo el pre-tratamiento impactó en el grado de orientación de los cristales de anatasa; mientras que la electro-reducción continua llevó en general a una disminución en la relación $I_{(004)}/I_{(101)}$, la electro-reducción pulsada favoreció la orientación de los cristales de anatasa, lográndose un valor de $I_{(004)}/I_{(101)}$ de hasta 9,92. Esto quiere decir que la señal de los planos (004) se incrementó hasta más de 49 veces, con respecto a una muestra con cristales de anatasa orientados completamente al azar. En ambos casos (EC y EP), el potencial de 3 V mostró ser el más adecuado para llevar el proceso y conseguir el mayor grado de orientación de los cristales.

Figura 28. Patrones DRX de películas de TiO_2 formadas mediante anodizado potenciostático a 30V durante 2 h, para los métodos de electro-reducción continua y pulsada (indicado en la figura).



Película	I(004)	I(101)	I(004)/I(101)
Polvos ^[78]	20%	100%	0,20
Blanco	2803	1304	2,15
-1V_EC	908	1586	0,57
-3V_EC	1713	1422	1,20
-6V_EC	837	1347	0,62
-1V_EP	1303	1416	0,92
-3V_EP	4166	420	9,92
-6V_EP	2081	740	2,81

Tabla 7. Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas de nanotubos de TiO₂ para los métodos de electro-reducción continua y pulsada.

Complementariamente para conocer el comportamiento de la orientación de los cristales de anatasa para el plano (004) a potenciales de electro-reducción pulsada del TiO₂ cercanos al potencial de -3V, se desarrolló reducción del óxido para los potenciales de -2V y -4V vs SCE, ver Figura 29a. Encontrando que la orientación del cristal de anatasa para el plano (004) disminuye para ambos potenciales de electro-reducción, lo que es reflejado con la disminución de la relación de intensidades $I_{(004)}/I_{(101)}$, ver tabla 8, siendo notable para el potencial de -4V. Con base en los resultados se puede decir que el máximo de orientación se encuentra para el potencial de -3V para electro-reducción pulsada, ver Figura 29b.

Figura 29. Orientación del cristal de anatasa representado por: a) patrones DRX de películas de TiO₂ con electro-reducción pulsada para potenciales cercanos a -3V y b) diagrama de barras para todos los potenciales empleados en la electro-reducción pulsada (indicado en la figura).



Tabla 8. Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas de nanotubos de TiO₂ con electro-reducción pulsada para potenciales cercanos a -3V.

Película	I(004)	I(101)	I(004)/I(101)
-2V_EP	3894	850	4,58
-3V_EP	4166	420	9,92
-4V_EP	2329	1084	2,15

Posteriormente se estudió el efecto del contenido del catión Na⁺ sobre la orientación, para tal condición se empleó una concentración de 1M de Na₂SO₄, reduciéndose el TiO₂ a las mejores condiciones establecidas con anterioridad, -3V para electro-reducción pulsada, ver Figura 30. De los resultados se puede considerar que al incrementar la concentración del catión Na⁺, se disminuye la orientación del cristal de anatasa para el plano (004), como se observa con la disminución de la relación de intensidades I₍₀₀₄₎/I₍₁₀₁₎, ver tabla 9.

Figura 30. Patrones DRX de películas de TiO₂ con electro-reducción pulsada a -3V en diferentes concentraciones del catión Na⁺ (indicado en la figura).



Tabla 9. Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas de nanotubos de TiO₂ con electro-reducción pulsada a -3V en diferentes concentraciones del catión Na^+ .

Película	I(004)	I(101)	I(004)/I(101)
-3V_EP_0,1M Na ₂ SO ₄	4166	420	9,92
-3V_EP_1M Na ₂ SO ₄	1568	850	1,84

Para conocer el efecto del catión sobre la orientación del cristal de anatasa, se comparó el comportamiento de los cationes Na^+ y Zn^{2+} , para una misma concentración, empleándose en los ensayos soluciones de 0,1 M Na_2SO_4 y 0,1 M de ZnSO₄. Los análisis DRX, ver Figura 31, muestran que el tipo de catión tiene un efecto sobre la orientación del cristal de anatasa, indicando que al cambiar el catión de Na^+ al catión Zn^{2+} se disminuye la orientación del cristal de anatasa para el plano (004), como se observa con la disminución de la relación de intensidades $I_{(004)}/I_{(101)}$ de la tabla 10. Al parecer el tipo de catión impacta la orientación, al modificar de forma diferente la energía superficial de los cristales durante

la cristalización de las películas de nanotubos. Análogo a lo propuesto por Aijo John y col., [] se considera que el emplear al catión Na⁺, es posible decrecer la energía superficial de las caras {001}, lo que conduce al crecimiento de los cristales para los planos (004), siendo este efecto más notable en este electrolito. Adicionalmente, en la electro-reducción en electrolitos con contenidos de Zn se forma a la fase Zincita del óxido de zinc, cuyos ángulos de difracción 2Θ se encuentran a 31,7°, 34,4° and 36,2°, como ha sido reportado [137].

Figura 31. Patrones DRX de películas de TiO₂ con electro-reducción pulsada a -3V en electrolitos con presencia de cationes Na⁺ o Zn²⁺ (indicado en la figura).



Tabla 10. Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas de nanotubos de TiO₂ con electro-reducción pulsada a -3V en electrolitos con presencia de cationes Na⁺ o Zn²⁺.

Película	I(004)	I(101)	I(004)/I(101)
-3V_EP_0,1M Na ₂ SO ₄	4166	420	9,92
-3V_EP_0,1M ZnSO ₄	2944	909	3,24

Finalmente se estudió el efecto del pH sobre la orientación del cristal de anatasa, para las mejores condiciones de la orientación, es decir para electro-reducción pulsada a -3V en una solución de 0,1M de Na₂SO₄, pH de 6,18. Se modificó el valor del pH hasta un valor de

4 usando H₂SO₄ y a un valor de pH de 10 usando NaOH. La orientación fue evaluada con los espectros DRX de la Figura 32, en donde la orientación del cristal de anatasa para el plano (004) decae con el incremento del valor de pH, es decir para un pH de 10, mientras que, para el decrecimiento del pH, es decir para un pH de 4, la orientación del cristal de anatasa es en menor grado modificada, ver tabla 11.

Figura 32. Patrones DRX de películas de TiO_2 con electro-reducción pulsada a -3V en electrolitos de 0.1M de Na₂SO₄ con diferentes valores de pH (indicado en la figura).



Tabla 11. Relación de intensidades para los planos (004) y (101) de películas de nanotubos de TiO₂ con electro-reducción pulsada a -3V electrolitos de 0.1M de Na₂SO₄ con diferentes valores de pH.

Película	I(004)	I(101)	I(004)/I(101)
-3V_EP_0,1M Na ₂ SO ₄ _pH=4	5095	605	8,42
-3V_EP_0,1M Na ₂ SO ₄ _pH=6,18	4166	420	9,92
-3V_EP_0,1M Na ₂ SO ₄ _pH=10	3272	676	4,84

Con base en los resultados del estudio por DRX para la orientación del cristal de anatasa, ver Figura 33, se establece que la electro-reducción pulsada a -3V en un electrolito 0,1M de Na₂SO₄, pH de 6,18, son consideradas las mejores condiciones para obtener la

mayor relación de $I_{(004)}/I_{(101)}$, por lo tanto es posible la consecución del mayor grado de orientación del cristal de anatasa para el plano (004).





Para estudiar el impacto de la orientación del cristal de anatasa en el plano (004) sobre las propiedades fisicoquímicas, electroquímicas y fotoelectrocatalíticas de películas de nanotubos de TiO₂, se seleccionaron los potenciales de -1V, -3V y -6V para los métodos de electro-reducción continua y pulsada. Los resultados serán discutidos a continuación.

5.2.2 Caracterización morfológica. En la Figura 34 se presenta la morfología para nanotubos de TiO_2 sometidos a electro-reducción del óxido a través de la imposición de un potencial de forma continua o pulsada. A modo de comparación se muestra como es la morfología del blanco, película a la cual no se le aplicó ningún potencial, en donde se observa la formación de tubos orientados verticalmente, con estructura abierta de poro. De los resultados obtenidos se observa que al incrementar el potencial de electro-reducción continúa, se provoca daño de la parte superior de los tubos. Además, para altos potenciales

de electro-reducción continúa, muestra para -6V, se presenta desprendimiento de la película como se observa en el inserto de la Figura 34 para este potencial. Mientras que, al emplear la imposición de un potencial pulsado, se observa con mayor facilidad la estructura abierta de poro, es decir no hay la presencia de precipitados sobre la cima de los tubos en comparación a las muestras con electro-reducción continúa. Adicionalmente no se presenta desprendimiento de la película de nanotubos para altos potenciales.

En la tabla 12 se presentan los valores promedio del diámetro interno y externo de los tubos obtenidos, los cuales fueron estimados desde las imágenes SEM de la Figura 34. Se puede considerar que no hay variación significativa de los diámetros con los potenciales aplicados para cada tipo de electro-reducción. Por lo tanto, se considera que los cambios morfológicos están más asociados a daño de la cima de los tubos por la evolución de hidrogeno durante la reducción del óxido.

Figura 34. Impacto del método de electro-reducción: continúa (EC) y pulsada (EP), para los potenciales de -1V, -3V y -6V vs SCE, sobre la morfología de películas de nanotubos de TiO₂ formadas mediante anodizado potenciostático a 30 V durante 2 h.





Tabla 12. Parámetros morfológicos de películas de TiO₂ formadas mediante anodizado potenciostático a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de electro-reducción del óxido para orientar el cristal de anatasa.

Película	d_i	d_e
	<i>(nm)</i>	<i>(nm)</i>
BLANCO	31,2±1.39	51,2±1,99
-1V_EC	36,4±2,13	56,0±1,78
-3V_EC	35,4±2,00	52,9±2,31
-6V_EC	32,0±1,66	49,0±3,99
-1V_EP	32,3±1,92	52,6±1,84
-3V_EP	33,7±2,14	54,5±1,30
-6V_EP	34,3±1,38	50,6±1,04

5.2.3 Propiedades ópticas. Las propiedades ópticas (transiciones indirectas permitidas) de nanotubos de TiO₂ con diferentes grados de orientación a través de electro-reducción se muestran en la Figura 35. Los valores de energía de banda prohibida (Eg) se establecieron con el corte de la recta con el eje de energía del fotón, en los gráficos obtenidos con la función modificada de Kubelka-Munk. Todas las muestras presentaron un valor de energía de banda prohibida (Eg) similar, aproximadamente 3,13 eV. De lo anterior se establece que las propiedades ópticas del TiO₂ no se modifican por la orientación del cristal de anatasa en el plano (004), o por la electro-reducción del óxido a diferentes potenciales.

Figura 35. Representación gráfica de la función modificada de Kubelka–Münk para transiciones indirectas, de películas de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes potenciales en la electro-reducción continua y pulsada (indicado en la figura).



5.2.4 Propiedades Semiconductoras. Se emplearon mediciones de capacitancia diferencial para estudiar el efecto del método de electro-reducción del óxido sobre las propiedades semiconductoras de películas de nanotubos de TiO₂ (ver Figura 36). El potencial de banda plana (E_{Fb}) y densidad de donadores de carga (N_d), se obtuvieron desde los gráficos C⁻² vs E. Todas las películas presentan un comportamiento típico de un semiconductor tipo-n, exhibiendo una pendiente positiva en la región lineal de la gráfica obtenida [79, 97]. De los resultados se encontró que el uso de electro-reducción provoca un aumento en la densidad de estados donadores, N_d ; siendo mayor para las muestras con empleo de electro-reducción pulsada. La cantidad de defectos inducidos en el óxido incrementa con el potencial impuesto, alcanzando un incremento de casi un orden de magnitud. Por otro lado, para ambos métodos de electro-reducción del óxido, se encontró que hay desplazamiento del potencial de banda plana, E_{Fb} , hacia valores más negativos en

comparación con el valor obtenido para el blanco, como se muestra en la Tabla 13. Siendo más evidente el desplazamiento del potencial de banda plana para las muestras con altos potenciales, -3V y -6V, en la electro-reducción pulsada.

Figura 36. Gráficas de M-S obtenidas en una solución 0.1 M Na_2SO_4 (pH=6.8), desaireada, para las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, para diferentes métodos de cristalización (indicado en la figura).



Tabla 13. Variación de las propiedades semiconductoras (N_d y E_{fb}) con el método de electro-reducción del óxido, para películas de TiO₂ crecidas mediante anodizado a 30 V durante 2 h.

Película	$\mathbf{N}_{\mathbf{d}}$	$\mathbf{E_{fb}}$
	(cm ⁻³)	(V vs Ag/AgCl)
Blanco	$4.75_{\rm x}10^{19}$	-0.18
-1V_EC	$6.24 x 10^{19}$	-0.25
-3V_EC	9.34×10^{19}	-0.36
-1V_EP	5.38×10^{19}	-0.24
-3V_EP	1.09×10^{20}	-0.44
-6V_EP	$1.17 {}_{\rm x}10^{20}$	-0.43

5.2.5 Desempeño electroquímico. La generación de fotocorriente se midió para las diferentes películas de nanotubos de TiO_2 electro-reducidas, empleando la técnica de cronoamperometría. Para esto, se empleó un potencial de 1,2 V, y después de estabilizar la corriente en la oscuridad, la muestra se perturbó dos veces durante un periodo de un minuto. La Figura 37 contiene los resultados obtenidos para las diferentes muestras en estudio. De forma general se observa que, al imponer el potencial bajo la oscuridad, no se registra incremento de la corriente. Mientras que, al iluminar las diferentes películas, se observa la generación, transporte y separación de carga, lo que conduce al incremento de la fotocorriente. Cuando el pre-tratamiento se lleva a cabo empleando los menores potenciales en la electro-reducción del óxido, -1V para ambos métodos, se presentan valores de fotocorriente cercanos a los registrados para el blanco. Mientras que al incrementar el potencial de electro-reducción para ambos métodos, -3V y -6V, se disminuye la generación de fotocorriente.

Figura 37. Comportamiento cronoamperometríco (E= 1.2 V vs Ag/AgCl), en una solución 0,1 M Na₂SO₄ (pH=6,8), des-aireada, de las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C para diferentes métodos de electro-reducción (indicado en la figura).



5.2.6 Desempeño fotoelectrocatalítico. El comportamiento fotoelectrocatalítico se evaluó empleando un área geométrica de las películas de nanotubos de TiO_2 de 4cm², para los diferentes potenciales de electro-reducción EC y EP, ver Figura 38. La actividad fotoelectrocatalítica de las películas, se evaluó en la oxidación de 5 ppm de naranja de metilo (NM) con un electrolito soporte de 0,1 M de Na₂SO₄, imponiendo un potencial 1,2 V vs Ag/AgCl. En todos los casos, el pretratamiento EC y EP llevó a una disminución en la actividad de la película, sin importar si se logró un mayor grado de orientación o no de la misma. En este sentido, al incrementar el potencial de electro-reducción para ambos métodos, se disminuye la decoloración de NM. Mientras que, para el blanco, en donde se alcanzaron las mayores fotocorrientes, se obtuvieron igualmente los mayores porcentajes de decoloración del NM, aproximadamente de 79,8%.

Figura 38. Impacto del método de electro-reducción sobre el desempeño fotoelectrocatalítico en la degradación de 5 ppm de NM, en una solución 0.1 M Na₂SO₄ (pH=6.8), de las películas de nanotubos de TiO₂ formadas a 30 V durante 2 h, tratadas térmicamente a 450°C.



En la Figura 39 es presentada la relación que existe entre los valores de densidad de estados donadores, fotocorriente y porcentaje de decoloración para una hora de ensayo, de películas de nanotubos de TiO₂ electro-reducidas a diferentes potenciales para el método continuo y pulsado. Se puede indicar que al aumentar el potencial de electro-reducción, para ambos métodos, se presenta disminución de la fotocorriente, ver resultados de cronoamperometría. Lo que puede estar asociado a la introducción de estados en la banda de energía del óxido, ver resultados de capacitancia diferencial y Figura 39, conduciendo a la generación de defectos en la estructura del TiO₂. Como resultado provocando entorpecimiento en el transporte de la carga fotogenerada, y subsecuentemente decrecimiento en el porcentaje de decoloración de naranja de metilo.

Figura 39. Relación entre la densidad de estados donadores, fotocorriente y porcentaje de decoloración de naranja de metilo para una hora de ensayo.



En la Figura 40 se presenta el impacto de la orientación del cristal del cristal de anatasa para el plano (004), sobre las propiedades ópticas, semiconductoras y electroquímicas (transporte de carga). En donde se muestra que las diferentes películas presentan las mismas propiedades ópticas, es decir presentan la misma energía de banda prohibida. Además, se esquematiza lo mencionado anteriormente sobre el efecto de la introducción de defectos, estados dentro de la banda prohibida, los cuales como se mencionó con anterioridad entorpecen el transporte direccionado de los electrones fotogenerados desde las paredes de los tubos hacia el cátodo, repercutiendo subsecuentemente en la fotocorriente y la decoloración del colorante naranja de metilo.

Figura 40. Relación entre la orientación del cristal de anatasa, las propiedades semiconductoras, el transporte de carga y la generación de fotocorriente.



CONCLUSIONES

La electro-reducción pulsada se convierte en una estrategia novedosa para la consecución de la orientación del cristal de anatasa para el plano (004) en comparación a la electro-reducción continua. La orientación del cristal de anatasa no modifica la morfología de los tubos, esta característica es condicionada por el método de electro-reducción, es decir la morfología de la cima de los tubos es afectada para altos potenciales de electroreducción continua. Las propiedades ópticas obtenidas para las películas electro-reducidas a diferentes potenciales, mostraron valores de energía de banda prohibida similares. Mientras que las propiedades semiconductoras fueron modificadas, al encontrarse variación de los potenciales de banda plana hacia valores negativos para los mayores potenciales de electroreducción pulsada, e incremento de la densidad de estados donadores para las mismas películas. El desempeño fotoelectroquímico de las películas de nanotubos de TiO₂ fue alterado, encontrandose que hay menor generación de fotocorriente para una mayor orientación del cristal de anatasa. Sin embargo, contrario a lo reportado para el mejoramiento de la orientación del cristal de anatasa, en donde se mejora el transporte de electrones fotogenerados, a través del método propuesto en el presente trabajo se afecta la conductividad del TiO₂, decreciendo considerablemente la fotorespuesta en corriente de las muestras. Condición que a su vez impacta el desempeño fotoelectrocatalítico de las diferentes películas de estudio, encontrandose que al obtener menores corrientes fotogeneradas hay menor decoloración del colorante naranja de metilo.

Se establecieron tres diferentes estrategias para orientar el cristal de anatasa para el plano (004), adicionales a lo reportado en la literatura, en donde el enfoque de tales investigaciones se ha centrado en obtener la orientación del cristal de anatasa modificando las componentes del baño de anodizado, rugosidad del sustrato de titanio, agentes modificadores de la energía interfacial, atmosfera de tratamiento térmico, entre otras. En el presente trabajo las modificaciones para obtener la orientación se centraron en el tratamiento posterior al anodizado de las películas de nanotubos de TiO₂.

Para las diferentes estrategias establecidas en la presente investigación se encontró que en todas se alcanza orientación de los cristales de anatasa para el plano (004), y subsecuentemente tal condición no modifica significativamente las propiedades morfológicas, ni las propiedades ópticas de las películas de nanotubos. Mientras que las propiedades semiconductoras y su desempeño fotoelectroquímico, se modifica, mostrando resultados diferentes para cada grado de orientación del cristal de anatasa, y entre cada tipo de estrategia.

La electro-reducción pulsada resultó ser la estrategia que permite alcanzar un mayor grado de orientación los cristales de anatasa para el plano (004). Sin embargo, esta estrategia llevó a la generación de defectos dentro de la banda prohibida del óxido, entorpeciendo el transporte de electrones fotogenerados, por lo que resulta más adecuado obtener orientación del cristal de anatasa mediante la variación de la rampa de calentamiento. En este sentido, seguir esta estrategia no representa el uso de etapas adicionales en la consecución de películas de nanotubos de TiO₂ con cristales orientados en el plano (004).

Se estableció que orientar el cristal de anatasa aumenta el transporte de los electrones fotogenerados hacía el colector eléctrico, lo que mejora las propiedades fotoelectrocatalíticas de las películas de nanotubos de TiO₂ en la remoción de los contaminantes naranja de metilo y cianuro. Excepto para la estrategia de electro-reducción pulsada, en donde se alcanzan altos

grados de orientación, pero se afecta el transporte de los electrones, debido a la generación de estados energéticos en la brecha de energía del TiO_2 .

Finalmente se propone estudiar el efecto de la modificación de la estructura cristalina y potencial de banda plana, sobre las propiedades físico-químicas de películas de nanotubos de TiO₂ con orientación preferencial del cristal de anatasa para el plano (004). Como también se propone estudiar la modificación de la densidad de estados donadores por pasivación de estados, es decir dopado aniónico, en donde se evalué el impacto de tal condición sobre la conductividad del óxido, que permitan dilucidar los efectos de la introducción y/o modificación de estados energéticos en películas de nanotubos de TiO₂ con orientación preferencial del cristal de anatasa sobre la generación de fotocorriente.

REFERENCIAS

[1] PELAEZ, Miguel et al., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, Volume 125, 21 August 2012, Pages 331–349.

[2] PARAMASIVAM, Indhumati et al., A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures, small 2012, 8, No. 20, 3073–3103.

[3] ZHOU, Qingxiang et al., Applications of TiO2 nanotube arrays in environmental and energy fields: A review, Microporous and Mesoporous Materials 202 (2015) 22–35.

[4] ZHANGET, Yanyan et al., Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review, RSC Adv., 2015, 5, 79479–79510.

[5] JANKULOVSKA, Milena et al., Trap States in TiO_2 Films Made of Nanowires, Nanotubes or Nanoparticles: An Electrochemical Study, ChemPhysChem. 0000, 00, 1 - 11.

[6] ZHANG, Li et al., Electrospun titania nanofibers segregated by graphene oxide for improved visible light photocatalysis, Applied Catalysis B: Environmental 201 (2017) 470–478.

[7] LEE, Kiyoung et al., One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotube, *Chem. Rev.*, 2014, 114 (19), pp 9385–9454.

[8] GE, Ming-Zheng et al., Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO_2 nanotube arrays: a review, Nanotechnology reviews, Volume 5, Issue 1 (Feb 2016).

[9] WANG, Liujie et al., Fabrication of different crystallographically oriented TiO₂ nanotube arrays used in dye-sensitized solar cells, RSC Adv., 2015, 5, 41120–41124.

[10] PARK, Ik Jae et al., Observation of anatase nanograins crystallizing from anodic amorphous TiO₂ nanotubes, *CrystEngComm*, 2015, 17, 7346-7353.

[11] SEONG, Won Mo et al., Roughness of Ti Substrates for Control of the Preferred Orientation of TiO₂ Nanotube Arrays as a New Orientation Factor, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 13297–13305.

[12] HUANG, Juan-Ru et al., Enhanced Photoelectrocatalytic and Photoelectrochemical Properties by High-Reactive TiO₂/SrTiO₃ Hetero-Structured Nanotubes with dominant {001} Facet of Anatase TiO₂, Electrochimica Acta 146 (2014) 278–287.

[13] DING, Jie et al., Low-temperature synthesis of high-ordered anatase TiO_2 nanotube array films coated with exposed {001} nanofacets, Scientific Reports | 5:17773 | DOI: 10.1038/srep17773.

[14] BOZZI, A., GUASAQUILLO, I., KIWI, J., Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO 2 photo-catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 51 (2004) 203–211.

[15] WAHAAB, R. Abdel et al., Combined Photocatalytic Oxidation and Chemical Coagulation for

Cyanide and Heavy Metals Removal from Electroplating Wastewater, World Applied Sciences Journal 8 (4): 462-469, 2010.

[16] FUGIVARA, C. S. et al., Electrochemical Decomposition of Cyanides on Tin Dioxide Electrodes in Alkaline Media, Analyst, April 1996, Vol. 121 (541-545).

[17] DABROWSKI, Bartosz et al., Photo-oxidation of dissolved cyanide using TiO₂ catalyst, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 151 (2002) 201–205.

[18] CHIANG, K., AMAL, R. and TRAN, T., Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide, Advances in Environmental Research 6 (2002) 471-485.

[19] DAGHRIR, R., DROGUI, P. and ROBERT, D., Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 238 (2012) 41–52.

[20] GARCIA, Guilherme, GUARALDO, Thaís, BOLDRIN, Maria, DOI: 10.5772/58333 In book: Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science, Chapter: 10, Publisher: InTech Open, Editors: Mahmood Aliofkhazraei, pp.271-319.

[21] SHEN CHAN, Samuel Hong et al., Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water, J Chem Technol Biotechnol 2011; 86: 1130–1158.

[22] LITTER, Marta I., Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems, Applied Catalysis B: Environmental 23 (1999) 89–114.

[23] IBHADON, Alex O. FITZPATRICK, Paul, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, Catalysts 2013, 3, 189-218.

[24] CHEN, Dingwang, SIVAKUMAR, M., RAY, Ajay K., Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation, Dev. Chem. Eng. Mineral Process., 8(5/6), pp.505-550, 2000.

[25] SERPONE, N. et al., Turnovers and photocatalysis A mathematical description, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 130 (2000) 83–94.

[26] MALATO, S. et al., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, Catalysis Today 147 (2009) 1–59.

[27] LIU Baoshun, et al., Investigation of Electron Behavior in Nano-TiO₂ Photocatalysis by Using In Situ Open-Circuit Voltage and Photoconductivity Measurements, Chem. Eur. J. 2013, 19, 10751 -10759.

[28] ZLAMAL, Martin et al., Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO₂ nanotubes, Electrochemistry Communications 9 (2007) 2822–2826.

[29] KHAN, Mohammad M., ADIL, Syed F., AL-MAYOUF, Abdullah, Metal oxides as photocatalysts, Journal of Saudi Chemical Society (2015) 19, 462–464.

[30] LIU, Lan et al., Simultaneous degradation of ofloxacin and recovery of Cu(II) by photoelectrocatalysis with highly ordered TiO_2 nanotubes, Journal of Hazardous Materials 308 (2016) 264–275.

[31] ZHANG, Zhaoyang, CHANG, Xin, CHEN, Aicheng, Determination of chemical oxygen demand based on photoelectrocatalysis of nanoporous TiO2 electrodes, Sensors and Actuators B 223 (2016) 664–670.

[32] JUANG, Yaju, et al., Anodic fabrication of advanced titania nanotubes photocatalysts for photoelectrocatalysis decolorization of Orange G dye, Chemosphere 144 (2016) 2462–2468.

[33] DIEBOLD, Ulrike, The surface science of titanium dioxide, Volume 48, Issues 5–8, January 2003, Pages 53–229.

[34] CARP, O., HUISMAN, C.L. and RELLER, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33–177.

[35] XU, Jingjing et al., Photoelectrochemical property and photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanotube arrays, Applied Surface Science 256 (2010) 4397–4401.

[36] SHANKAR, Karthik et al., An electrochemical strategy to incorporate nitrogen in nanostructured TiO_2 thin films: modification of bandgap and photoelectrochemical properties, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 2361–2366.

[37] CHOI, Wonyong, TERMIN, Andreas, and HOFFMANN, Michael 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.

[38] ASAHI, R. et al., Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, Science 293 (2001) 269–271.

[39] LAI, Yue-Kun et al., Nitrogen-doped TiO₂ nanotube array films with enhanced photocatalytic activity under various light sources, Journal of Hazardous Materials 184 (2010) 855–863.

[40] GHICOV, Andrei et al., Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO_2 nanotubes, Nano letters 2006 Vol. 6, No. 51080 1082.

[41] LI, Di et al., Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N–F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations, Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 3293–3302.

[42] CASTELLANOS-LEAL, Edgar Leonardo et al., Directing photocatalytic and photoelectrocatalytic performance of TiO_2 by using TEA and NH_4F as doping precursors, J Sol-Gel Sci Technol.

[43] NAKATA, Kazuya and FUJISHIMA, Akira, TiO2 photocatalysis: Design and applications, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 13 (2012) 169–189.

[44] FUJISHIMA, Akira, RAO, Tata N. and TRYK, Donald A., Titanium dioxide photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1–21.

[45] IIJIMA, Sumio, Helical microtubes of graphitic carbon, NATURE. Vol 354, 7 November 1991.

[46] PANG, Yean L. et al., A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO2-based nanotubes photocatalysts, Applied Catalysis A: General 481 (2014) 127–142.

[47] LI, Lingjie et al., Highly ordered anodic TiO2 nanotube arrays and their stabilities as photo(electro)catalysts, Applied Surface Science 258 (2012) 3647–3651.

[48] MACÁK, Jan, Tesis Doctorado, 2008, Universität Erlangen-Nürnberg.

[49] PANAITESCU, Eugen, Tesis Doctorado, 2009, Northeastern University.

[50] REGONINI, D. et al., A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubesStevens, Materials Science and Engineering R 74 (2013) 377–406.

[51] LI, Hailei et al., Synthesis and investigation of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodization and their photocatalytic activity, Ceramics International 38 (2012)5791–5797.

[52] MACAK, J.M. et al, TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, Current Opinion in Solid State and Materials Science 11 (2007) 3–18.

[53] ALBU, Sergiu P. et al., 250 μm long anodic TiO2 nanotubes with hexagonal self-ordering, phys. stat. sol. (RRL) 1, No. 2, R65–R67 (2007).

[54] PAULOSE, Maggie et al., TiO₂ Nanotube Arrays of 1000 μm Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 14992 – 14997.

[55] ROY, Poulomi, Steffen Berger, and Patrik Schmuki, TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 2904 – 2939.

[56] LOHRENGEL, M.M., Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime, Materials Volume 11, Issue 6, 15 December 1993, Pages 243-294.

[57] MACDONALD, Digby D. and URQUIDI-MACDONALD, Mirna, Theory of Steady-State Passive Films, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 8, August 1990.

[58] VÁZQUEZ, Gerardo and GONZÁLEZ, Ignacio, Diffusivity of anion vacancies in WO3 passive films, Electrochimica Acta 52 (2007) 6771–6777.

[59] GHICOV, Andrei and SCHMUKI, Patrik, Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO2nanotubes and other self-aligned MOx structures, Chem. Commun, 2009, 2791–2808.

[60] INDIRA, K., A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior and Biomedical Applications, J Bio Tribo Corros (2015) 1:28.

[61] NISCHK, Michał et al., Ordered TiO₂ nanotubes: The effect of preparation parameters on the photocatalytic activity in air purification process, Applied Catalysis B: Environmental 144 (2014) 674-685.

[62] WANG, Xueqin, Fluoride concentration controlled TiO_2 nanotubes: the interplay of microstructure and photocatalytic performance, RSC Adv., 2016, 6, 18333–18339.

[63] MACAK, J. M., Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization, J Electroceram (2006) 16: 29–34.
[64] Yun Ye, Yuhui Liu and Tailiang Guo, Effect of H₂O content in electrolyte on synthesis and field emission property of anodized TiO₂ nanotubes, Surface & Coatings Technology 245 (2014)

28 - 33.

[65] TSUI, Lok-kun, Takayuki Homma and Giovanni Zangari, Photocurrent Conversion in Anodized TiO_2 Nanotube Arrays: Effect of the Water Content in Anodizing Solutions, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 6979 – 6989.

[66] YIN, H, LIU, H. and SHEN, W Z, The large diameter and fast growth of self-organized TiO_2 nanotube arrays achieved via electrochemical anodization, Nanotechnology 21 (2010) 035601 (7pp).

[67] BAI, Jing et al., The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte, J Mater Sci (2008) 43:1880–1884.

[68] K., Aijo John, Electrochemical Synthesis of Novel Zn-Doped TiO₂ Nanotube/ ZnO Nanoflake Heterostructure with Enhanced DSSC Efficiency, Nano-Micro Lett.

[69] YANG, Zuobao et al., Enhancing the performance of front-illuminated dye-sensitized solar cells with highly [001] oriented, single-crystal-like TiO_2 nanotube arrays, Ceramics International 40 (2014) 173–180.

[70] LEE, Sangwook et al., Crystallographically preferred oriented TiO₂ nanotube arrays for efficient photovoltaic energy conversion, Energy Environ. Sci., 2012, 5, 7989.

[71] REGONINI, D., Suppressing Deep Traps in Self-Organized TiO₂ Nanotubes by Nb Doping and Optimized Water Content, Journal of The Electrochemical Society, 163 (3) H243-H251 (2016).

[72] JUNG, Mi-Hee, Moo-Jung Chu and Man Gu Kang, TiO_2 nanotube fabrication with highly exposed (001) facets for enhanced conversion efficiency of solar cells, Chem. Commun., 2012, 48, 5016–5018.

[73] ALIVOV, Yahya, Z. Y. Fan, A TiO₂ nanostructure transformation: from ordered nanotubes to nanoparticles, Nanotechnology 20 (2009) 405610 (6pp).

[74] REGONINI, D. et al., Impact of the Anodizing Potential on the Electron Transport Properties of Nb-doped TiO₂ Nanotubes Electrochimica Acta 169 (2015) 210–218.

[75] PAN, Dengyu et al., C-axis preferentially oriented and fully activated TiO_2 nanotube arrays for lithium ion batteries and supercapacitors, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 11454–11464.

[76] TSUJI, E. et al., Morphological control of anodic crystalline TiO_2 nanochannel films for use in size-selective photocatalytic decomposition of organic molecules, Applied Surface Science 301 (2014) 500–507.

[77] LIU, Ning et al., Water annealing and other low temperature treatments of anodic TiO_2 nanotubes: A comparison of properties and efficiencies in dye sensitized solar cells and for water splitting, Electrochimica Acta 82 (2012) 98–102.

[78] ACEVEDO-PEÑA, Próspero et al., The effect of anatase crystal orientation on the photoelectrochemical performance of anodic TiO_2 nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 26213-26220.

[79] ACEVEDO-PEÑA, Próspero et al., Effect of heat treatment on the crystal phase composition, semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO_2 nanotubes arrays, Electrochimica Acta 140 (2014) 564–571.

[80] ACEVEDO-PEÑA, Próspero et al., Effect of pH on the Barrier Layer of TiO_2 Nanoporous Films Potentiostatically Grown in Aqueous Media Containing Fluoride Ions, Journal of The Electrochemical Society, 160 (6) C291-C297 (2013).

[81] DAGHRIR, R., DROGUI, P. and ROBERT, D., Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 238 (2012) 41–52.

[82] FERRAZ, E.R.A. et al., Photoelectrocatalysis based on Ti/TiO₂ nanotubes removes toxic properties of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1 from aqueous chloride samples, Volume 124, 30 July 2013, Pages 108–114.

[83] WANG, Hua et al., Photoelectrocatalytic oxidation of aqueous ammonia using TiO_2 nanotube arrays, Applied Surface Science 311 (2014) 851–857.

[84] GARCIA BESSEGATO, Guilherme et al., Enhanced photoabsorption properties of composites of Ti/TiO₂ nanotubes decorated by Sb_2S_3 and improvement of degradation of hair dye, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 276 (2014) 96–103.

[85] CARVALHO CARDOSO, Juliano et al., Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine, Applied Catalysis B: Environmental 99 (2010) 96–102.

[86] SHEN, Yanming et al., Electrochemically Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant on β -PbO₂-TNT/Ti/TNT Bifuctional Electrode, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 8702 – 8712.

[87] JAGMINAS, Arunas et al., Crystallization peculiarities of titania nanotube films under hydrothermal and solvothermal conditions, Solid State Sciences 26 (2013) 97-104.

[88] YU, Jiaguo, DAI, Gaopeng and CHENG, Bei, Effect of Crystallization Methods on Morphology and Photocatalytic Activity of Anodized TiO_2 Nanotube Array Films, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 19378–19385.

[89] LIU, Jing et al., Low-temperature crystallization of anodized TiO_2 nanotubes at the solid–gas interface and their photoelectrochemical properties, Nanoscale, 2013, 5, 6139–6144.

[90] KUO, Yu-Yen et al., Hydrothermal crystallization and modification of surface hydroxyl groups of anodized TiO_2 nanotube-arrays for more efficient photoenergy conversion, Electrochimica Acta 78 (2012) 236–243.

[91] ZHOU, Jie, YIN, Lu et al., Heterojunction of $SrTiO_3/TiO_2$ nanotubes with dominant (001) facets: Synthesis, formation mechanism and photoelectrochemical properties, Materials Science in Semiconductor Processing 40 (2015) 107–116.

[92] CHUL CHOI, Hyun, JUNG, Young M. and KIM, Seung B., Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, Vibrational Spectroscopy 37 (2005) 33–38.

[93] HARDCASTLE, F.D., Raman Spectroscopy of Titania (TiO2) Nanotubular Water-Splitting Catalysts, Journal of the Arkansas Academy of Science, Vol. 65, 2011.

[94] MURPHY, A. B., Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 1326–1337.

[95] ZHANG, Min et al., Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting, Science of Advanced Materials, Volume 5, Number 6, June 2013, pp. 535-541(7).

[96] WU, Hongjun, Zhang, Zhonghai, High photoelectrochemical water splitting performance on nitrogen doped double-wall TiO_2 nanotube array electrodes, Volume 36, Issue 21, October 2011, Pages 13481–13487.

[97] YAHIA, S. Ait Ali et al., Effect of Anodizing Potential on the Formation and EIS Characteristics of TiO_2 Nanotube Arrays, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (4) K83-K92 (2012).

[98] SIUZDAK, Katarzyna et al., Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of iodine-doped titania nanotube arrays, *RSC Adv.*, 2015,5, 50379-50391.

[99] BERGER, Thomas et al., The Electrochemistry of Nanostructured Titanium Dioxide Electrodes, Volume 13, Issue 12 August 27, 2012 Pages 2824–2875.

[100] JANKULOVSKA, Milena et al., Improving the Photoelectrochemical Response of TiO_2 Nanotubes upon Decoration with Quantum-Sized Anatase Nanowires, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 4024–4031.

[101] ACEVEDO-PEÑA, Próspero et al., TiO₂ Nanotubes Formed in Aqueous Media: Relationship between Morphology, Electrochemical Properties and Photoelectrochemical Performance for Water OxidationJournal of The Electrochemical Society, 160 (8) H452-H458 (2013).

[102] CARRERA-CRESPO, J. E. et al., Improving the contact properties of CdS-decorated TiO_2 nanotube arrays using an electrochemical/thermal/chemical approach, J Solid State Electrochem pp 1-11.

[103] LIU, Zhaoyue et al., Hydrogen generation under sunlight by self-ordered TiO_2 nanotube arrays, Volume 34, Issue 8, May 2009, Pages 3250–3257.

[104] ZHENG, Pei, Effect of different type of scavengers on the photocatalytic removal of copper and cyanide in the presence of $TiO_2@$ yeast hybrids, J Mater Sci: Mater Electron (2015) 26:6399–6410.

[105] SMITH, York R., KAR, Archana, and SUBRAMANIAN, Vaidyanathan (Ravi), Investigation of Physicochemical Parameters That Influence Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over TiO2 Nanotubes, Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 10268–10276.

[106] YU, Lihong et al., The degradation mechanism of methyl orange under photo-catalysis of TiO₂, Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 3589–3595.

[107] JUNG, Mi-Hee, CHUL KO, Kyoung, and LEE, Jin Y., Single Crystalline-Like TiO₂ Nanotube Fabrication with Dominant (001) Facets Using Poly(vinylpyrrolidone) for High Efficiency Solar Cells, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 17306–17317.

[108] ZHU, Kai, et al., Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO2 Nanotubes Arrays, NANO LETTERS 2007 Vol. 7, No. 169 – 74.

[109] LAMBERTI, Andrea et al., Charge transport improvement employing TiO_2 nanotube arrays as front-side illuminated dye-sensitized solar cell photoanodes, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 2596-2602.

[110] WANG, Xiaoxu et al., Electron Transport and Recombination in Photoanode of Electrospun TiO₂ Nanotubes for Dye-Sensitized Solar Cells, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 1641 – 1646.

[111] REGONINI, D. et al., Anodized TiO_2 Nanotubes: Effect of anodizing time on film length, morphology and photoelectrochemical properties, Materials Letters 142 (2015) 97–101.

[112] K., Aijo John et al., A novel cost effective fabrication technique for highly preferential oriented TiO_2 nanotubes, Nanoscale, 2015, 7, 20386–20390.

[113] KONTOS, A.G., Photo-induced effects on self-organized TiO₂ nanotube arrays: the influence of surface morphology, Nanotech. 20 (2009) 045603 (9pp).

[114] SHANKAR, K. et al., Recent Advances in the Use of TiO₂ Nanotube and Nanowire Arrays for Oxidative Photoelectrochemistry, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 6327-6359.

[115] WU, Hui et al., Enhanced supercapacitance in anodic TiO₂ nanotube films by hydrogen plasma treatment, Nanotechnology 24 (2013) 455401 (7pp).

[116] LEE, Wai Hong, WEI, Chin Lai and ABD HAMID, Sharifah B., One-Step Formation of WO3-Loaded TiO2 Nanotubes Composite Film for High Photocatalytic Performance, *Materials* 2015, *8*, 2139-2153.

[117] LÓPEZ, Rosendo, GÓMEZ, Ricardo, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study, J Sol-Gel Sci Technol (2012) 61:1–7.

[118] LI, Shipu et al., Nitrogen-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with Enhanced Photoelectrochemical Property, International Journal of Photoenergy Volume 2012.

[119] LI, Qi and SHANGI, Jian Ku, Composite Photocatalyst of Nitrogen and Fluorine Codoped Titanium Oxide Nanotube Arrays with Dispersed Palladium Oxide Nanoparticles for Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance, *Environ. Sci. Technol.* 2010, *44*, 3493–3499.

[120] LIU, Guohua, DU, Kang and WANG, Kaiying, Surface wettability of TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical anodization, Volume 388, Part A, 1 December 2016, Pages 313–320.

[121] SUN, Taolei et al., Bioinspired Surfaces with Special Wettability, Acc. Chem. Res. 2005, 38, 644-652.

[122] MUÑOZ, A. G., CHEN, Q. and SCHMUKI, P., Interfacial properties of self-organized TiO2 nanotubes studied by impedance spectroscopy, J Solid State Electrochem (2007) 11:1077–1084.

[123] ZHANG, Shenghan, LIANG, Kexin and TAN, Yu, Photoelectrochemical characterization of TiO2 nanotube array for ammonia degradation by electrochemical impedance spectroscopy DOI: 10.1109/RSETE.2011.5965759.

[124] XIE, Yibing, ZHOU, Limin and LU, Jian, Photoelectrochemical behavior of titania nanotube array grown on nanocrystalline titanium, J Mater Sci (2009) 44:2907–2915.

[125] MUNIRATHINAM, Balakrishnan, NEELAKANTAN, Lakshman, Role of crystallinity on the nanomechanical and electrochemical properties of TiO2 nanotubes, J. Electroanal. Chem. 770 (2016) 73-83.

[126] KARUNAKARAN, Chockalingam, Solar photocatalytic detoxification of cyanide by different forms of TiO₂, Korean J. Chem. Eng., 28(5), 1214-1220 (2011).

[127] PEDRAZA-AVELLA, J.A et al., Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO₂: An electrochemical approach, Catalysis Today 133–135 (2008) 611–618.

[128] RUDOLA, Ashish et al., Na₂Ti₃O₇: an intercalation based anode for sodium-ion battery applications, *J. Mater. Chem. A*, 2013,1, 2653-2662.

[129] XU, Yang et al., Nanocrystalline anatase TiO_2 : a new anode material for rechargeable sodium ion batteries, Chem. Commun., 2013,49, 8973-8975.

[130] SU, Dawei et al., Anatase TiO₂: Better Anode Material than Amorphous and Rutile Phases of TiO2 for Na-ion Batteries, Chem. Mater., 2015, 27 (17), pp 6022–6029.

[131] ZHOU, He and ZHANG, Yanrong, Electrochemically Self-Doped TiO₂ Nanotube Arrays for Supercapacitors, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 5626–5636.

[132] CHEN, Xiaobo, LIU, Lei and HUANG, Fuqiang, Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 1861–1885.

[133] LIAO, Wenjuan et al., Electrochemically Self-Doped TiO₂ Nanotube Arrays for Efficient Visible Light Photoelectrocatalytic Degradation of Contaminants, Electrochimica Acta 136 (2014) 310–317.
[134] YANG, Yue et al., Electrochemically self-doped hierarchical TiO_2 nanotube arrays for enhanced visible-light photoelectrochemical performance: an experimental and computational study, RSC Adv., 2016, 6, 46871–46878.

[135] LI, Zhen, Reduction Mechanism and Capacitive Properties of Highly Electrochemically Reduced TiO₂ Nanotube Arrays, Electrochimica Acta 161 (2015) 40–47.

[136] Y., Jung-Ho et al., Wrapping the walls of $n-TiO_2$ nanotubes with p-CuInS2 nanoparticles using pulsed-electrodeposition for improved heterojunction photoelectrodes, Chem Commun 47:11288–11290.

[137] LIN, Chan et al., TiO_2 nanotubes/ZnO/CdS ternary nanocomposites: preparation, characterization and photocatalysis, Journal of the Chinese Advanced Materials Society, 2013, Vol. 1, No. 3,188–199.

BIBLIOGRAFÍA

CARRERA-CRESPO, J. E. et al., Improving the contact properties of CdS-decorated TiO_2 nanotube arrays using an electrochemical/thermal/chemical approach, J Solid State Electrochem pp 1-11.

CASTELLANOS-LEAL, Edgar Leonardo et al., Directing photocatalytic and photoelectrocatalytic performanceof TiO₂ by using TEA and NH₄F as doping precursors, J Sol-Gel Sci Technol.

ACEVEDO-PEÑA, Próspero et al., The effect of anatase crystal orientation on the photoelectrochemical performance of anodic TiO_2 nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 26213-26220.

ACEVEDO-PEÑA, Próspero et al., Effect of heat treatment on the crystal phase composition, semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO_2 nanotubes arrays, Electrochimica Acta 140 (2014) 564–571.

ACEVEDO-PEÑA, Próspero et al., Effect of pH on the Barrier Layer of TiO₂ Nanoporous Films Potentiostatically Grown in Aqueous Media Containing Fluoride Ions, Journal of The Electrochemical Society, 160 (6) C291-C297 (2013).

ACEVEDO-PEÑA, Próspero et al., TiO_2 Nanotubes Formed in Aqueous Media: Relationship between Morphology, Electrochemical Properties and Photoelectrochemical Performance for Water OxidationJournal of The Electrochemical Society, 160 (8) H452-H458 (2013).