

Efecto del tiempo de anodización sobre las propiedades fotoelectroquímicas de nanotubos de TiO_2

Tania Fernanda Rodríguez Galeano

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Químico

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Química

Codirector

Kevin Leandro Rosas Barrera

Magister en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios por ser mi guía y regalarme la oportunidad de formarme como persona y como profesional.

A mis padres José Ramiro Rodríguez e Ismelda Galeano González y mi hermano Juan José quienes han sido mi motor cada día, mi fuente de inspiración y mi más grande orgullo, a ellos les debo todo.

A mis abuelos Rita, Tulio, Rosa y Rafael quienes han sido pilares fundamentales en mi vida, su amor incondicional ha sido mi roca en los momentos difíciles.

A mi Tía Yaneth Galeano quien ha sido un ejemplo a seguir y a la cual admiro por su fuerza y dedicación.

A mi primo Elian David el cual me llena de mucho orgullo y quiero como mi hermano.

A mis amigos de Universidad Álvaro, Nicolás y Eduardo quienes me acompañaron en diferentes etapas de la carrera, me llenaron de recuerdos y me ayudaron a crecer como persona.

Con mucho cariño Tania Rodríguez.

Agradecimientos

La autora agradece:

A Dios por acompañarme en cada paso y ser mi fortaleza cada día.

A mis padres y mi familia por su apoyo incondicional, su amor, su comprensión y por enseñarme desde el ejemplo a luchar por mis sueños.

A mi director, Dr. Julio Andrés Pedraza Avella, quien me abrió las puertas al grupo de investigación GIMBA, por su guía, colaboración y apoyo durante la elaboración de este proyecto.

A mi codirector Kevin Leandro Rosas Barrera, por su disposición al entregar sus conocimientos en el desarrollo de este proyecto, su guía y su apoyo incondicional en cada etapa del proceso.

A la escuela de Ingeniería Química, por una educación de excelencia y a cada uno de los docentes que estuvieron presentes a lo largo de mi carrera, quienes con sus enseñanzas construyeron las bases de mi vida profesional.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	10
1. Objetivos	15
1.1 Objetivo general.....	15
1.2 Objetivos específicos	15
2. Marco teórico y estado del arte	16
2.1 Fotoelectrocatalisis	16
2.2 Dióxido de Titanio TiO ₂	17
2.3 Nanotubos	19
2.4 Celdas fotoelectroquímicas.....	20
2.5 Anodización electroquímica y mecanismo de crecimiento	22
3. Metodología Experimental.....	24
3.1 Síntesis de nanotubos.....	24
3.1.1 Tratamiento mecánico.....	24
3.1.2 Anodización.....	25
3.1.3 Tratamiento térmico.....	25
3.2 Caracterización fotoelectroquímica	26
3.2.1 Potencial de circuito abierto (OCP)	26
4. Resultados y Discusiones.....	28
4.1 Potencial de circuito abierto (OCP)	28
4.2 Voltametría de barrido lineal (LSV)	31

4.3 Cronoamperometría (CA).....	34
5. Conclusiones.....	41
6. Recomendaciones	41
Referencias Bibliográficas	43
Apéndices.....	50

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.....	18
Figura 2 Diagrama esquemático de una celda fotoelectroquímica	21
Figura 3 Esquema del proceso de fotocátalisis en la superficie del semiconductor	21
Figura 4 Proceso de anodización potenciostática	23
Figura 5 Esquema de la metodología.....	24
Figura 6 Variación del potencial de circuito abierto (OCP) bajo iluminación UV-vis para los nanotubos sintetizados a diferentes tiempos y potencias.....	30
Figura 7 Voltametría lineal de barrido (LSV) registrados	33
Figura 8 Densidades de corriente para distintos tiempos y potencias	36
Figura 9 Diagrama de Nyquist Off / On para distintos tiempos y luego para distintas potencias a un mismo tiempo.....	39

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Montaje utilizado para el proceso de anodización.....	50
Apéndice B. Montaje utilizado para la caracterización	51

Resumen

Título: Efecto del tiempo de anodización sobre las propiedades fotoelectroquímicas de nanotubos de TiO₂.*

Autores: Tania Fernanda Rodríguez Galeano**

Palabras Clave: TiO₂, nanotubos, anodización, fotoelectroquímica.

Descripción: La síntesis de TiO₂ mediante el proceso de anodización potencioestática es ampliamente estudiada debido a que es posible obtener matrices de nanotubos altamente ordenados, que, al estar soportados sobre un material eléctricamente conductor, como lo es el titanio, los hace muy atractivos para ser empleados como fotoelectrodos en procesos fotoelectroquímicos. En este trabajo se estudia el efecto de tres tiempos diferentes de anodización (30, 60 y 90min) usando un electrolito compuesto por 0,2M NH₄F, 10%v/v agua y etilenglicol bajo un potencial constante de 30V. Los nanotubos fueron calcinados a 450°C para obtener la fase cristalina anatasa. La caracterización fotoelectroquímica se realizó mediante las técnicas electroquímicas de OCP, EIS, LSV y CA. Los nanotubos sintetizados a 30mín presentaron un fotopotencial ligeramente más negativo de -0.82V en la prueba de OCP con iluminación, esto implica que los electrones fotogenerados en este material se acumulan en los niveles de energía más cercanos a la banda de conducción. Sin embargo, la cronoamperometría muestra una densidad de corriente mayor (de aproximadamente 4 mA/cm²) para los nanotubos formados a 60 y 90min. Finalmente, el tiempo de anodización más favorable para emplear este material como fotoánodo, es el de 60 min debido a que en los resultados de impedancia muestran una menor resistencia a la transferencia de carga. Con base en este análisis, se repitieron todas las pruebas para la lámina sintetizada a 60min, en donde se varió la potencia de la lámpara en 100, 150, 200 y 250W, evidenciándose una fuerte dependencia del material con relación a las condiciones de iluminación empleadas, demostrando un rendimiento mayor en todas las pruebas a potencias de lámpara más altas.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Julio Andrés Pedraza Avella. Doctor en Química. Codirector: Kevin Leandro Rosas Barrera. Magister en Ingeniería Química.

Abstract

Title: Effect of anodization time on photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes. *

Authors: Tania Fernanda Rodríguez Galeano **

Key Words: TiO₂, nanotubes, anodization, photoelectrochemistry.

Description: The synthesis of TiO₂ through the potentiostatic anodization process is widely studied because it is possible to obtain highly ordered nanotube matrices, that, being supported on an electrically conductive material, such as titanium, makes them very attractive to be used as photoelectrodes in photoelectrochemical processes. In this work the effect of the different anodization times (30, 60 and 90min) is studied using an electrolyte composed of 0.2M NH₄F, 10% v / v water and ethylene glycol under a constant potential of 30V. The nanotubes were calcined at 450 ° C to obtain the anatase crystalline phase. The photoelectrochemical characterization was carried out using the electrochemical techniques of OCP, EIS, LSV and CA. Nanotubes synthesized at 30min had a slightly more negative photopotential of -0.82V in the illuminated OCP test, this implies that the electrons photogenerated in this material accumulate at the energy levels closest to the conduction band. However, chronoamperometry shows a higher current density (approximately 4 mA / cm²) for the nanotubes formed at 60 and 90 min. Finally, the most favorable anodization time to use this material as a photoanode is 60 min because the impedance results show a lower resistance to charge transfer. Based on this analysis, all the tests were repeated for the sheet synthesized at 60 min, where the power of the lamp was varied by 100, 150, 200 and 250W, which showed a strong dependence of the material in relation to the lighting conditions used, demonstrating better performance in all tests at higher lamp powers.

* Degree Work

** Physical and Chemical Engineering's Faculty. School of Chemical Engineering. Director: Julio Andrés Pedraza Avella. Doctor in Chemical. Co-director: Kevin Leandro Rosas Barrera. Magister in Chemical Engineering.

Introducción

Dentro de los múltiples esfuerzos científicos y tecnológicos por desarrollar tanto fuentes de energía limpia como alternativas químicamente verdes que permitan la degradación de contaminantes y la síntesis fotoorgánica (Nevárez-Martínez, María C., Patricio J. Espinoza-Montero, Francisco J. Quiroz-Chávez, 2014), la fotocatalisis heterogénea (FH) ha surgido como un método ambientalmente amigable, ya que ofrece la posibilidad de aprovechar la luz solar como principal reactivo en distintos procesos químicos de interés. En el caso de la FH, los fotocatalizadores son normalmente semiconductores capaces de absorber luz solar, para inducir diferentes procesos redox (Paramasivam et al., 2012). El semiconductor apropiado debe presentar las características necesarias para que los procesos ocurran de manera eficiente, estas son: la posición adecuada de las bandas de conducción (BC) y de valencia (BV) para garantizar que ocurran las reacciones, el *band gap* del material (brecha energética entre la BC y la BV) debe tener una energía comparable a la de los fotones de la luz visible, o en su defecto, de luz ultravioleta ($E_g < 3.5\text{eV}$), así mismo debe presentar actividad catalítica frente a la reacción de interés, estabilidad en el medio y una baja cantidad de centros de recombinación (Roberto & Bilmes S, 2001).

Entre todos los óxidos de metales de transición, el TiO_2 es el más estudiado, y uno de los semiconductores más investigados en la ciencia de los materiales. Esto se debe a que cumple los requisitos anteriormente expuestos, siendo así un excelente candidato para ser empleado en celdas fotoelectroquímicas (celdas solares, disociación del agua para producir H_2 , degradación de contaminantes, entre otras) (Acevedo-Peña et al., 2011). Estos procesos se derivan de un efecto sinérgico contenido en la fotoelectrocatalisis, la cual combina la fotoactividad del TiO_2 con electroquímica, siendo una de las maneras más eficientes de llevar a cabo estas reacciones. Gracias

a las propiedades únicas que posee el TiO_2 , como: su estabilidad química (Fernandes et al., 2017a), resistencia a la corrosión, no toxicidad (Roy et al., 2011), bajo costo y posibilidad de nanoestructuración en diferentes morfologías (Cuevas-Arteaga et al., 2019), hacen posible uso y determinan su eficiencia como fotoelectrodo.

La razón clave del éxito del TiO_2 en la fotocatalisis, en comparación con otros materiales semiconductores, son su alta estabilidad a la fotocorrosión y sus propiedades electrónicas específicas. Con respecto a sus propiedades electrónicas, la adecuada posición de la banda de valencia y la banda de conducción en la superficie del semiconductor con energía de banda prohibida de $E_g = 3.2\text{eV}$ para la fase cristalina anatasa, en comparación con el nivel de los potenciales redox del H_2O , permiten una transferencia exitosa de portadores de carga del semiconductor al electrolito (Paramasivam et al., 2012). Sin embargo, la fotocatalisis heterogénea con suspensiones o capas finas de TiO_2 presenta una serie de limitaciones intrínsecas, que pueden reducir la eficiencia de los procesos redox fotoinducidos, entre las cuales son destacables: Una baja eficiencia fotónica que afecta los procesos de separación de carga, la recombinación de los huecos y electrones fotogenerados, los cuales pueden llegar a ser más rápidos que los procesos de transferencia de carga interfacial y una baja absorción en el visible, que impide aprovechar el espectro solar de forma eficaz (Ahmad et al., 2015). Razón por la cual se han dedicado numerosos esfuerzos en la modificación del material, uno de los más grandes avances en esta área son los electrodos nanoestructurados, los cuales pueden usarse para solucionar algunas de las limitaciones antes mencionadas, la ventaja más significativa es que las nanoestructuras incrementan el área superficial del material, lo que a su vez aumenta el número de sitios activos incrementando la velocidad en la interfaz semiconductor electrolito, siendo está una de las características más importantes para materiales usados en fotocatalisis heterogénea (Cuevas-Arteaga et al., 2019).

Adicionalmente las estructuras unidimensionales, proporcionan un camino de difusión más corto para los portadores de carga fotogenerados, lo cual provee de una mejor movilidad de electrones (Chen et al., 2010).

Diferentes nanoestructuras de dióxido de titanio han sido desarrolladas en las últimas décadas como: nanocables, nanoporos, y nanotubos, sin embargo, los nanotubos de TiO_2 , reportan una longitud de difusión de electrones bajo luz ultravioleta 30 veces mayor en comparación con sistemas similares basados en nanopartículas (Fernandes et al., 2017b). Así mismo se han desarrollado numerosas técnicas de síntesis para los nanotubos, no obstante, para la aplicación del TiO_2 en celdas fotoelectroquímicas, es necesario que el material se encuentre soportado sobre un sustrato conductor, el cual permita la colección de electrones fotogenerados en el sistema (Acevedo-Peña et al., 2011). La síntesis de nanotubos por medio de anodización electroquímica es actualmente una de las técnicas más empleadas, debido a que permite un mayor control sobre la morfología, tamaño de partícula y cristalinidad del material, sumado a esto no se requiere realizar un tratamiento posterior para soportar los nanotubos sobre el sustrato metálico, a diferencia de otros métodos como el hidrotérmal (Nevárez-Martínez, María C., Patricio J. Espinoza-Montero, Francisco J. Quiroz-Chávez, 2014).

Una ventaja sobresaliente de la anodización electroquímica es que presenta diferentes variables de operación, las cuales pueden ser manipuladas permitiendo así alterar las propiedades de la película formada, razón por la cual muchos investigadores se han motivado a buscar condiciones de síntesis, que conlleven a obtener electrodos con un alto desempeño fotoelectroquímico. Dos de las variables de síntesis más importantes dentro de la formación de nanotubos de TiO_2 , son el tiempo de anodización y el voltaje aplicado; los cuales influyen directamente sobre las propiedades morfológicas y electroquímicas de los nanotubos. En tal

sentido Camargo y Jaime, 2017, estudiaron el efecto de estas variables sobre la morfología de los nanotubos, ellos reportan variaciones considerables en los parámetros morfológicos del material (diámetro interno, espesor de pared y longitud de película), para voltajes entre 25 y 33 V, así como tiempos de anodización de 90, 120 y 150 min (Camargo Vila & Jaime Rueda, 2017).

Distintos investigadores han correlacionado el comportamiento fotoelectroquímico de las películas de nanotubos de TiO_2 con sus características morfológicas (Liang et al., 2012; B. Liu et al., 2011), dejando de un lado la influencia de las propiedades electrónicas (transporte de electrones, procesos de recombinación, generación de pares electrón – hueco, resistencia a la transferencia de carga, entre otros), las cuales están íntimamente relacionadas con las variables operativas empleadas para el crecimiento de los nanotubos, que a su vez alteran el rendimiento fotoelectroquímico del material (Muñoz et al., 2007; Spagnol et al., 2009; Tsui et al., 2013). En consecuencia, es indispensable estudiar cómo se modifican las propiedades electrónicas de los nanotubos de TiO_2 durante la anodización. En el grupo de investigación GIMBA, se han desarrollado diferentes estudios in-situ para evaluar las propiedades de diferentes películas de nanotubos de TiO_2 bajo distintas condiciones de síntesis y evaluando su desempeño en diferentes aplicaciones (Amaya & Ortiz, 2018; Sánchez, 2019; Villamizar & Cobos, 2017). Estos trabajos han contribuido fundamentalmente, a la comprensión de la relación entre algunas de las variables de procesamiento, métodos de síntesis y tratamiento térmico de los nanotubos, con la morfología y rendimiento fotocatalítico de las películas obtenidas.

En este sentido, este trabajo se propone evaluar el efecto de la modificación del tiempo de anodización, una de las variables de operación más importantes en el método de anodización potencioestática, sobre las propiedades fotoelectroquímicas de las películas de nanotubos de TiO_2 hacia la oxidación del agua, estudiando el comportamiento de las propiedades electrónicas del

material, con el fin de obtener estas nanoestructuras y proveer de fotoánodos más eficientes para ser empleados en celdas fotoelectroquímicas. Adicionalmente se estudió el comportamiento del material, bajo diferentes condiciones de iluminación variando la potencia de la lámpara empleada para la caracterización fotoelectroquímica, factor determinante ya que el comportamiento del material bajo iluminación, es dependiente de la intensidad y espectros electromagnéticos de la luz empleada para fines específicos (Bora & Mewada, 2017). El estudio en conjunto de estas propiedades permite relacionar directamente el desempeño de los nanotubos con el transporte de especies oxidantes en el interfaz semiconductor/electrolito.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Estudiar el efecto del tiempo de síntesis de nanotubos de TiO_2 crecidos mediante el método anodización potencioestática sobre el desempeño fotoelectroquímico del material, para ser empleado como fotoánodo en procesos de oxidación del agua.

1.2 Objetivos específicos

Estudiar el desempeño fotoelectroquímico de los nanotubos obtenidos empleando técnicas fotoelectroquímicas.

Evaluar el comportamiento de los fotoánodos y la estabilidad de estos hacia la oxidación del agua, aplicando un potencial constante de 0.35V vs Ag/AgCl

Determinar la influencia de las condiciones de luz empleadas sobre las propiedades fotoelectroquímicas de uno de los nanotubos sintetizados.

2. Marco teórico y estado del arte

2.1 Fotoelectrocatalisis

La fotoelectrocatalisis es una extensión de la fotocatalisis en la cual existe control de potencial del sistema, el semiconductor iluminado (fotocatalizador) está sometido a un potencial eléctrico adecuado, lo cual permite estudiar individualmente los procesos anódicos o catódicos fotoinducidos y mejorar su rendimiento global. Para esto es indispensable disponer de un fotocatalizador sobre un soporte conductor. Una excelente alternativa a considerar en estos procesos son los óxidos de semiconductores tipo-n, que presentan la capacidad de ser fotoexcitados mediante la radiación UV-Vis. En este proceso, los electrones son transferidos a la banda de conducción (BC) desde la banda de valencia (BV) donde reducirán las especies oxidantes en superficie o la disolución (interfase), estos electrones al difundirse hacia a la superficie dejarán vacancias electrónicas (llamadas también “huecos”) los cuales oxidarán las especies reductoras, de no ocurrir así, hay la posibilidad que estos pares $e^- - h^+$ sufran recombinación en la estructura interna o en la superficie del material, evitando así que ocurran las reacciones redox. Una forma de aumentar la eficiencia del fotocatalizador soportado (fotoelectrodo) es minimizar la recombinación y aumentar la velocidad de transferencia hacia los aceptores correspondientes, mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, el cual consigue separar espacialmente los portadores de carga de tal forma que los electrones sean conducidos por un circuito externo hasta otro electrodo, en donde ocurre la reacción de forma separada a la oxidación sobre el semiconductor (Monllor, 2010).

2.2 Dióxido de Titanio TiO_2

El TiO_2 es un óxido metálico abundante, cerca del 0,44% de la corteza terrestre corresponde a Ti y la producción mundial del óxido es de aproximadamente, 4,3 millones ton/año (Nevárez-Martínez, María C., Patricio J. Espinoza-Montero, Francisco J. Quiroz-Chávez, 2014). Fundamentalmente, el TiO_2 se conoce en tres formas cristalinas principales: anatasa, rutilo y brookita, en condiciones ambientales, el rutilo presenta la fase más estable, no obstante, para materiales a nano escala, un gran número de investigaciones concluyen que la anatasa, es a menudo más eficiente que el rutilo, ya que presenta una mayor movilidad de portadores de carga, así mismo para tamaños menores de aprox. 10-30nm se convierte en la fase más estable (Paramasivam et al., 2012). Debe tenerse en cuenta que en muchos procesos electroquímicos (anodización), el TiO_2 se forma principalmente como un material amorfo, y para muchas aplicaciones funcionales se desea un material cristalino, esto se puede lograr fácilmente mediante el uso de un tratamiento de recocido adecuado. Dado que la anatasa es la fase preferida para numerosas aplicaciones, con frecuencia se utiliza el recocido en aire alrededor de 450°C (Fernandes et al., 2017b).

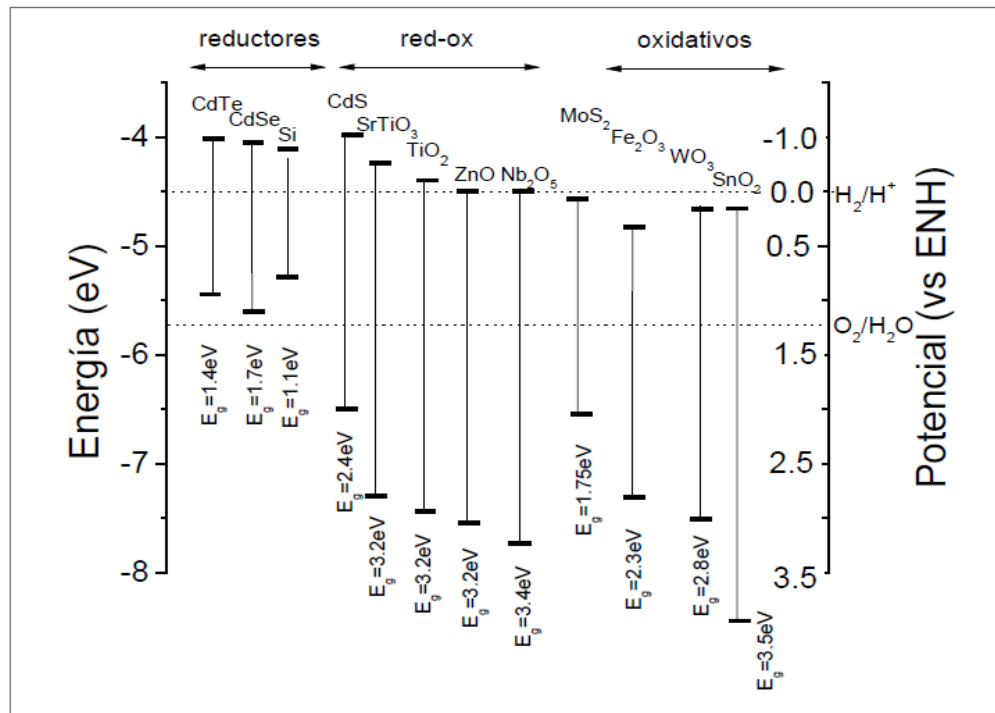
El TiO_2 es un semiconductor debido a que su banda de conducción (BC) se encuentra separada de su banda de valencia (BV), esta separación se denomina región prohibida, brecha energética o *band-gap*. Para los semiconductores dependiendo del si el nivel Fermi (potencial químico de los portadores de carga) se ubica cerca de la banda de valencia, de la de conducción o en la mitad de ambas, será llamado tipo p, tipo n o intrínseco respectivamente. En el caso del TiO_2 , la presencia de un pequeño número de vacancias de oxígeno, compensadas por la presencia de iones Ti^{3+} los cuales actúan como donores de electrones, hacen del material un semiconductor extrínseco tipo n. En los semiconductores los portadores de carga son los electrones de la banda de conducción (e_{bc}^-) y los huecos en la banda de valencia (h_{bv}^+) los cuales tienen cargas opuestas,

y, por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. En estos semiconductores; de tipo n, los portadores de carga son mayoritariamente electrones, y esta acumulación de electrones en la superficie del TiO_2 es la que determina sus propiedades químicas, pues todos los procesos que ocurren en la superficie del semiconductor se llevan a cabo para alcanzar un equilibrio entre el potencial del nivel Fermi y el potencial de las especies reactantes.

En los semiconductores el espectro de absorción define sus posibles usos y una banda prohibida ancha representa una mayor estabilidad, ya que el material tiende a fotocorroerse menos. El TiO_2 en todas sus formas cristalinas es un semiconductor de banda ancha, con *bandgap* de 3,2 eV para la anatasa (ver figura 1), con posiciones de banda adecuadas que permiten su uso en celdas solares y en reacciones fotocatalíticas. Para vencer esta brecha energética y provocar fotoexcitación (generación de pares $e^- - h^+$), es necesario incidir fotones del rango UV, los pares electrón–hueco fotogenerados pueden usarse para dividir el agua en oxígeno e hidrógeno (potencialmente el combustible del futuro), o pueden usarse en la remediación de desechos peligrosos y contaminantes (Roy et al., 2011).

Figura 1

Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores



Nota: Tomado de (Rodriguez et al., 2005)

2.3 Nanotubos

El término nanomaterial hace referencia a sólidos cuyas dimensiones son del orden de nanómetros [nm] (10^{-9} [m]) o cercanas a éste. A pesar de que el término nanomaterial hace referencia a materiales nano-métricos, este es mayormente usado para referirse a materiales que, debido a su tamaño, son capaces de alterar el comportamiento de los electrones. En la última década, los materiales nanoestructurados han influido fuertemente en numerosos campos de la ciencia y la tecnología, puesto que, al disminuir el tamaño a la escala nanométrica, se logra obtener mejores resultados sobre las propiedades químicas y fotoelectroquímicas del material lo que hace posible su utilización en diferentes enfoques. Entre las rutas de fabricación de nanoestructuras unidimensionales para los nanotubos de dióxido de titanio las más relevantes son; el método hidrotermal (N. Liu et al., 2014) y la anodización electroquímica (Sierra-Urbe et al., 2017b).

2.4 Celdas fotoelectroquímicas

Una celda fotoelectroquímica (PEC por sus siglas en inglés), utiliza la energía del sol para llevar a cabo cualquier par de semirreacciones, lo cual está condicionado a la adecuada posición de las bandas del semiconductor; las semirreacciones típicas son las de electrólisis del agua, sin embargo, también son empleadas en reacciones de oxidación, por ejemplo de sustancias orgánicas, iones cloro, entre otras (Adán et al., 2016). Las reacciones se dan en electrodos sólidos, los cuales están conectados mediante un circuito eléctrico externo, como en cualquier celda electroquímica, las reacciones de oxidación y reducción se dan en sitios diferentes, ánodo y cátodo. El semiconductor el cual es usado como fotoánodo es el componente principal, ya que convierte los fotones incidentes en pares electrón – hueco, estos son separados unos de otros por la presencia de un campo eléctrico dentro del semiconductor (capa de agotamiento), los electrones migran hacia la parte posterior del fotoánodo y son transportados a través del circuito hasta el cátodo, esto para un semiconductor tipo n. La figura 2. Es un diagrama esquemático de una PEC utilizada para llevar a cabo reacciones de electrólisis del agua, básicamente, el mecanismo involucra 4 pasos principales, que son; la absorción de luz por parte del material semiconductor que actúa como fotoánodo, y la generación del par electrón hueco. Aquí se pueden presentar 3 situaciones diferentes (figura 3) que ocurren en la fotocatalisis: El electrón o el hueco pueden: a) llegar a la superficie del semiconductor y reaccionar con las especies químicas presentes en el medio, b) quedar atrapados en estados superficiales y entonces: reaccionar con las especies químicas o recombinarse, c) Recombinarse a través de estados internos, y no ocurrirían las reacciones. El hecho de adicionar un campo eléctrico externo, lo que ocurre en procesos de (fotoelectrocatalisis) consigue separar espacialmente los portadores de carga, lo cual minimiza el efecto de

recombinación de pares electrón hueco presente en la fotocatalisis. En el paso 2 ocurre la oxidación del agua, esto debido a los huecos fotogenerados en la superficie del fotoánodo para producir O_2 e hidrogeniones, posteriormente el paso 3 corresponde a la transferencia de electrones fotogenerados a través de un circuito externo hacia el cátodo. Por último en el paso 4 ocurre la reducción de los iones H^+ por los electrones fotogenerados, en la superficie del cátodo para producir hidrógeno (Ahmad et al., 2015).

Figura 2

Diagrama esquemático de una celda fotoelectroquímica

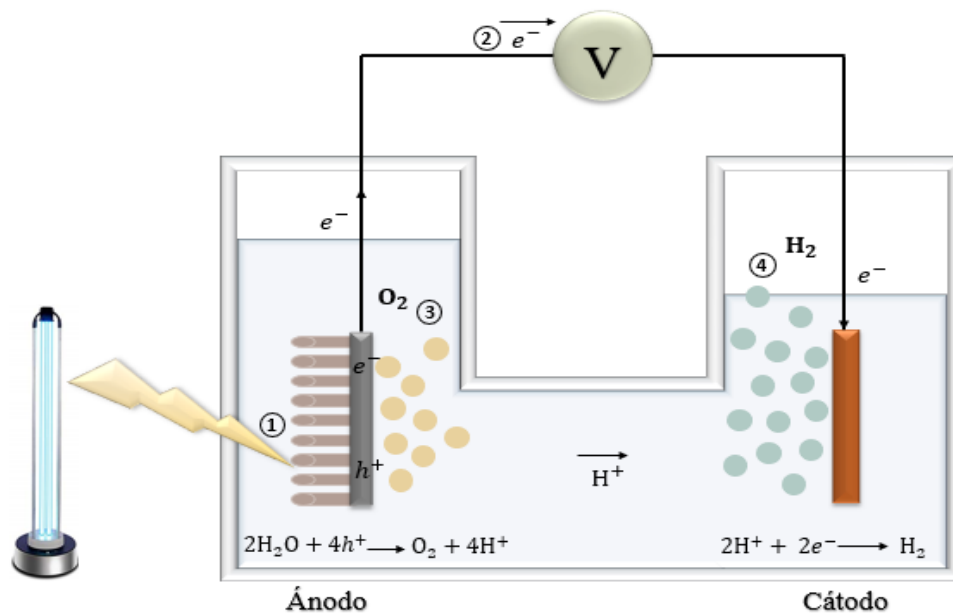
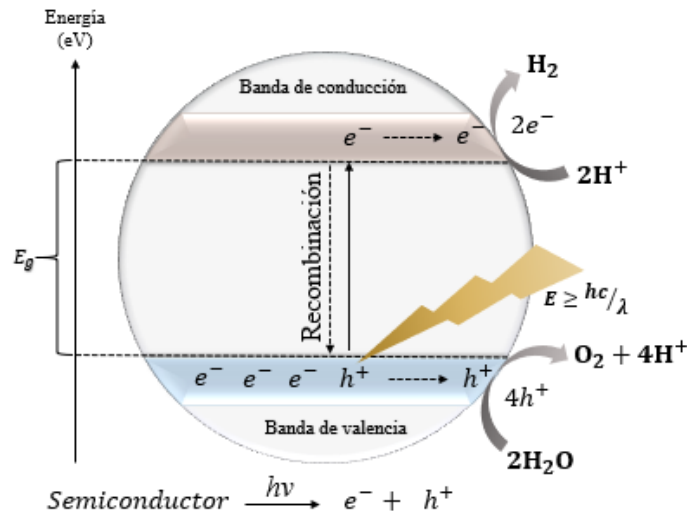


Figura 3

Esquema del proceso de fotocatalisis en la superficie del semiconductor



2.5 Anodización electroquímica y mecanismo de crecimiento

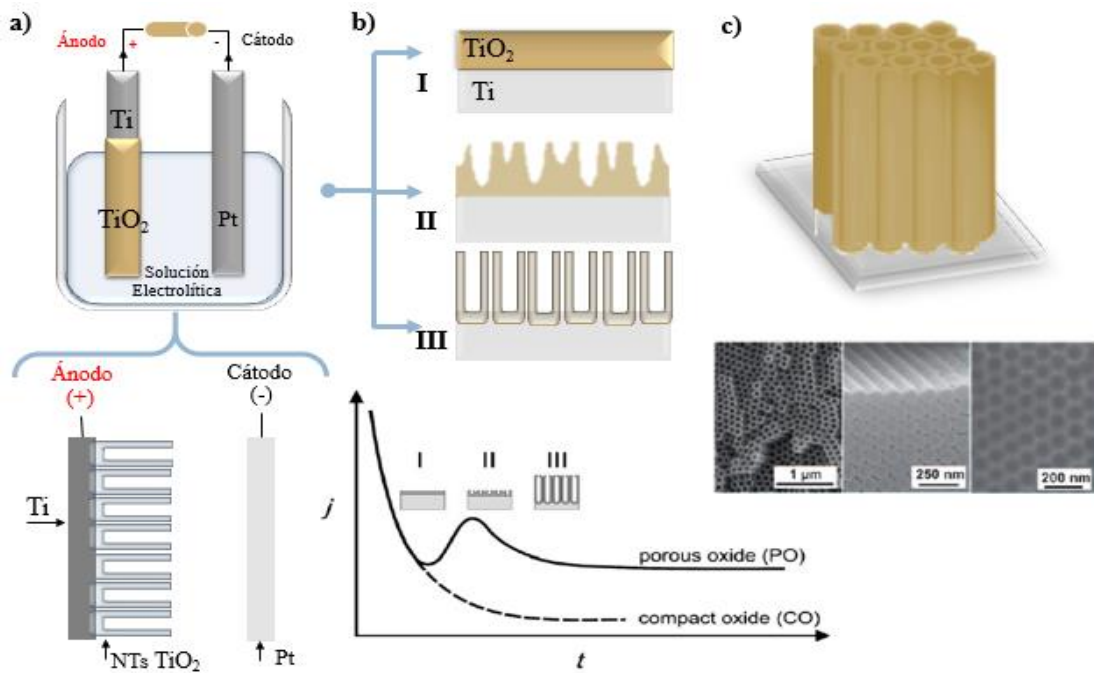
La síntesis electroquímica o anodización potencioestática, también conocida como oxidación anódica, es el proceso de formación de un óxido sobre una superficie de un metal bajo la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico a través de una celda electroquímica (figura 4a) que consta de dos electrodos: el de trabajo o ánodo, que está constituido por el metal de interés, y el contraelectrodo o cátodo, en presencia de un electrolito. Esta oxidación puede efectuarse bajo voltaje o intensidad de corriente constante (Nevárez-Martínez, María C., Patricio J. Espinoza-Montero, Francisco J. Quiroz-Chávez, 2014).

En el mecanismo de crecimiento de los nanotubos pueden distinguirse tres etapas (figura 4b): La primera de estas consiste en la formación de la capa de óxido compacta sobre la superficie de la lámina de titanio debido a la interacción entre el electrolito y el metal, generando un decaimiento en la corriente registrada debido a la baja conductividad que presenta el TiO_2 ya formado. En segunda instancia, la disolución del TiO_2 producida por los iones de flúor presentes en el electrolito promueve la formación de las primeras nanoestructuras sobre el material,

generalmente nanoporos, posteriormente los iones de flúor que han alcanzado el fondo de los nanoporos migran hacia la superficie a través de las paredes de estos, para ser disueltos por el agua presente en el electrolito, dando lugar a una transición morfológica entre nanoporos y nanotubos. Finalmente, se alcanza un equilibrio entre la disolución de los nanotubos y el crecimiento de los mismos, alcanzando condiciones de estabilidad que limitan la longitud de la película de nanotubos. Culminado este proceso podremos obtener los nanotubos de TiO_2 soportados sobre láminas de titanio (figura 4c) (Berger et al., 2010).

Figura 4

Proceso de anodización potenciostática



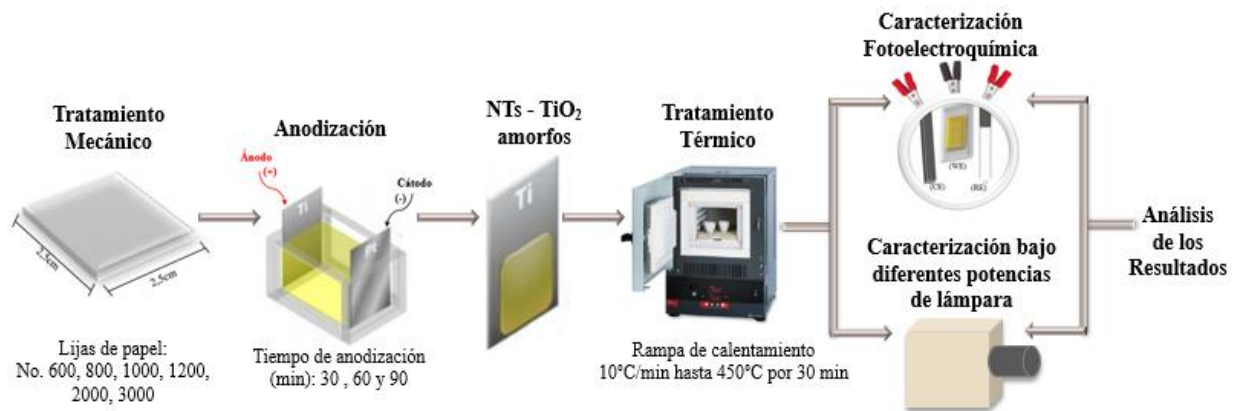
Nota: En el gráfico se tiene (a) configuración esquemática para procesos de anodización. (b) Etapas dentro del mecanismo de crecimiento. (c) Nanotubos de TiO_2 altamente ordenados. Tomado de: (Roy et al., 2011).

3. Metodología Experimental

En la figura a continuación se presenta de manera esquemática la metodología usada para el desarrollo experimental de este trabajo (ver figura 5):

Figura 5

Esquema de la metodología



3.1 Síntesis de nanotubos

Como soporte para la síntesis de los nanotubos, se emplearon láminas de titanio (99,7% pureza) con dimensiones 25 x 25 x 0,89 mm.

3.1.1 Tratamiento mecánico

Con el fin de obtener una superficie uniforme, a cada lámina de titanio se le realizó un tratamiento mecánico con lijas de papel (No. 600, 1000, 1200, 2000 y 3000), con el propósito de eliminar la capa pasiva de óxido y obtener una superficie reluciente, la cual promueve la adherencia y el crecimiento de los nanotubos. Posteriormente las láminas fueron sumergidas en un baño

ultrasónico con etanol y agua durante 10 min, con el fin de limpiar las impurezas presentes en el material y se secaron a temperatura ambiente.

3.1.2 Anodización

El proceso de anodización electroquímica se llevó a cabo basándose en la metodología y las condiciones de síntesis propuestas por Acevedo et al. (Acevedo-Peña & González, 2014). Los nanotubos de TiO_2 fueron obtenidos por anodización potencioestática en una celda de dos electrodos, usando como electrodo de trabajo (ánodo) la lámina de Ti pulida, como contraelectrodo (cátodo) se empleó una lámina de platino (99,99% Alfa Aesar), se aplicó un potencial constante para cada lámina de 30V usando una fuente de poder Keysigth N5769A.

Teniendo en cuenta los estudios realizados según la literatura (Acevedo-Peña & González, 2014; Berger et al., 2010; Fernandes et al., 2017a), las variables de síntesis con mayor impacto en las propiedades finales de los nanotubos son el voltaje aplicado y el tiempo de anodización, y fundamentados en trabajos previos realizados en el grupo de investigación GIMBA (Camargo Vila & Jaime Rueda, 2017), se determinó la variación del tiempo de anodizado estableciendo valores de 30, 60 y 90 min, en un electrólito de 0,2M NH_4F y 10% H_2O en etilenglicol, para cada montaje se usó un vaso de precipitado de 100mL con 50mL de electrólito, el cual actúo como celda electroquímica (ver Anexo A). Finalmente, las láminas obtenidas con los nanotubos de TiO_2 fueron limpiadas con agua destilada y secadas a temperatura ambiente.

3.1.3 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico se llevó a cabo a 450°C durante 30 minutos, con una rampa de calentamiento de 10°C/min para obtener la fase cristalina anatasa.

3.2 Caracterización fotoelectroquímica

Las pruebas de caracterización fotoelectroquímica se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, acoplada a un Potenciostato/Galvanostato marca Autolab modelo PGSTAT302N (software Nova 2.1). La película de nanotubos de TiO₂, se empleó como fotoánodo o electrodo de trabajo, para lo cual se utilizó una pequeña lámina de cobre como contacto directo al circuito, como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl y una barra de grafito (99,999% Alfa Aesar) como contraelectrodo (ver Anexo B). El electrolito usado para la caracterización de cada película contenía una solución acuosa de 0,1M Na₂SO₄ (pH=11), el cual se burbujeo con gas N₂ durante 10 min antes de cada prueba, con el fin de eliminar cantidades de O₂ disueltas. La celda de tres electrodos estaba equipada con una ventana de 1,23 cm², la cual permitió el paso de luz ultravioleta usando una lámpara Newport 67005, para las primeras pruebas de caracterización se mantuvo la potencia de la lámpara constante de 250 W. Una vez concluida la primera caracterización para cada lámina, se escogieron los nanotubos sintetizados a 60min y se repitieron las pruebas variando la potencia de la lámpara a 100, 150, 200 y 250 W.

3.2.1 Potencial de circuito abierto (OCP)

Las mediciones de OCP se realizaron durante ciclos en oscuridad de 60 segundos, seguidos de 60 segundos en iluminación, durante un periodo de tiempo de 12 min. Con el fin de estimar la concentración de los electrones fotogenerados bajo iluminación en los electrodos nanoestructurados, y obtener información sobre procesos de recombinación de los pares electrón hueco fotogenerados y separación de cargas.

3.2.2 Voltametría de barrido lineal (LSV)

La voltametría de barrido lineal, LSV, es una técnica en la que se parte de un potencial inicial cambiándolo con una velocidad constante hasta un valor final, monitoreando la corriente.

Esta evaluación se llevó a cabo para potenciales entre -0,9 y 1,2 V durante ciclos alternados de 4 segundos en la oscuridad y bajo iluminación, con una velocidad de barrido de $0,6\text{mVs}^{-1}$. Los valores registrados de fotocorriente se transformaron en densidades de corriente, teniendo en cuenta el área superficial irradiada ($1,23\text{cm}^2$). De esta manera es posible evaluar la estabilidad del material bajo condiciones de iluminación y oscuridad.

3.2.3 Cronoamperometría (CA)

Esta técnica consiste en el registro de corriente-tiempo a potencial constante tras una alteración de las condiciones de iluminación. Para evaluar el comportamiento de los nanotubos como fotoánodos en la oxidación del agua, se impuso un potencial de 0.35 V vs Ag/AgCl en oscuridad durante un minuto, y luego las películas fueron iluminadas por 30 segundos, para evaluar las fotocorrientes generadas en la reacción de interés (oxidación del agua). Esta perturbación se repetirá en ciclos de 30 segundos oscuridad/iluminación durante 15 min, con el fin de evaluar la estabilidad de la fotocorriente generada.

3.2.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica tiene en cuenta la diferencia de fase entre el voltaje de entrada y la corriente de salida, demostrando la capacidad de un circuito a resistir el flujo de corriente eléctrica, reflejado en el término de impedancia real, así mismo también refleja la habilidad del circuito para almacenar energía eléctrica, lo cual se refleja en el término imaginario. Los espectros EIS fueron obtenidos con una amplitud de perturbación de $\pm 10\text{mV/s}$, dentro de un intervalo de frecuencias de 100kHz hasta 50mHz. Con estos valores podemos obtener los diagramas de Nyquist en condiciones de luz y oscuridad para determinar así la reducción en la resistencia a la transferencia de electrones.

4. Resultados y Discusiones

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a través de diferentes técnicas experimentales, utilizadas para la caracterización de los nanotubos de TiO₂ obtenidos por síntesis electroquímica. Estas mediciones fotoelectroquímicas, proporcionan información sobre la eficiencia en la separación de portadores de carga fotogenerados (e⁻ - h⁺) y el transporte electrónico de los nanotubos al ser iluminados con luz ultravioleta (Tavella et al., 2018).

4.1 Potencial de circuito abierto (OCP)

Cuando un electrodo semiconductor tipo-n (TiO₂) sumergido en un electrolito acuoso es iluminado, se generan pares electrón e⁻, hueco h⁺, dentro del material, y si el electrodo se encuentra en condiciones de circuito abierto (omitiendo el paso de corriente a través de la celda), los electrones fotoexcitados se acumulan en la banda de conducción del semiconductor o en los niveles de energía cercanos a este, debido a la ausencia de un agente oxidante capaz de aceptar los e⁻, en este caso, la especie oxidante O₂ fue eliminada de la solución burbujeando un inerte (N₂) antes de cada prueba, mientras tanto, los huecos de la banda de valencia son transportados rápidamente a la interfaz óxido / electrolito para llevar a cabo la oxidación de una especie reductora en la solución (en este caso, agua). Estos fenómenos conllevan a una variación del potencial de circuito abierto (OCP) del semiconductor, cuyas medidas están directamente relacionadas con el comportamiento fotoelectroquímico del material, representando una medida indirecta del nivel de energía de los electrones en el semiconductor bajo iluminación y el tiempo de vida de los electrones. No obstante, los valores obtenidos con estas mediciones están sujetos a las condiciones de operación en cada

prueba, ya que el *OCP* bajo iluminación depende de la intensidad y espectros electromagnéticos de la luz empleada para tal fin.

La figura 6 muestra la variación del *OCP* en oscuridad y bajo iluminación, para las películas de TiO_2 , las cuales fueron sintetizadas a diferentes tiempos de anodización: 30, 60 y 90min (figura 6a), y sumergidas en un electrolito acuoso de 0,1M Na_2SO_4 (pH=11). La prueba inicia con 60 segundos de estabilización en la oscuridad, registrando el potencial en estado estacionario el cual viene fijado por los pares redox en disolución. Seguidamente, las muestras son iluminadas durante 60 segundos, lo cual genera una rápida variación en el *OCP* al tratarse de un fotoánodo, provocando valores de potencial más negativos para cada muestra, esto se debe a la acumulación de los electrones fotogenerados en estados energéticos cercanos a la banda de conducción del material. En la figura 6a, se puede observar que los nanotubos sintetizados a 30mín presentan un potencial ligeramente más negativo bajo iluminación.

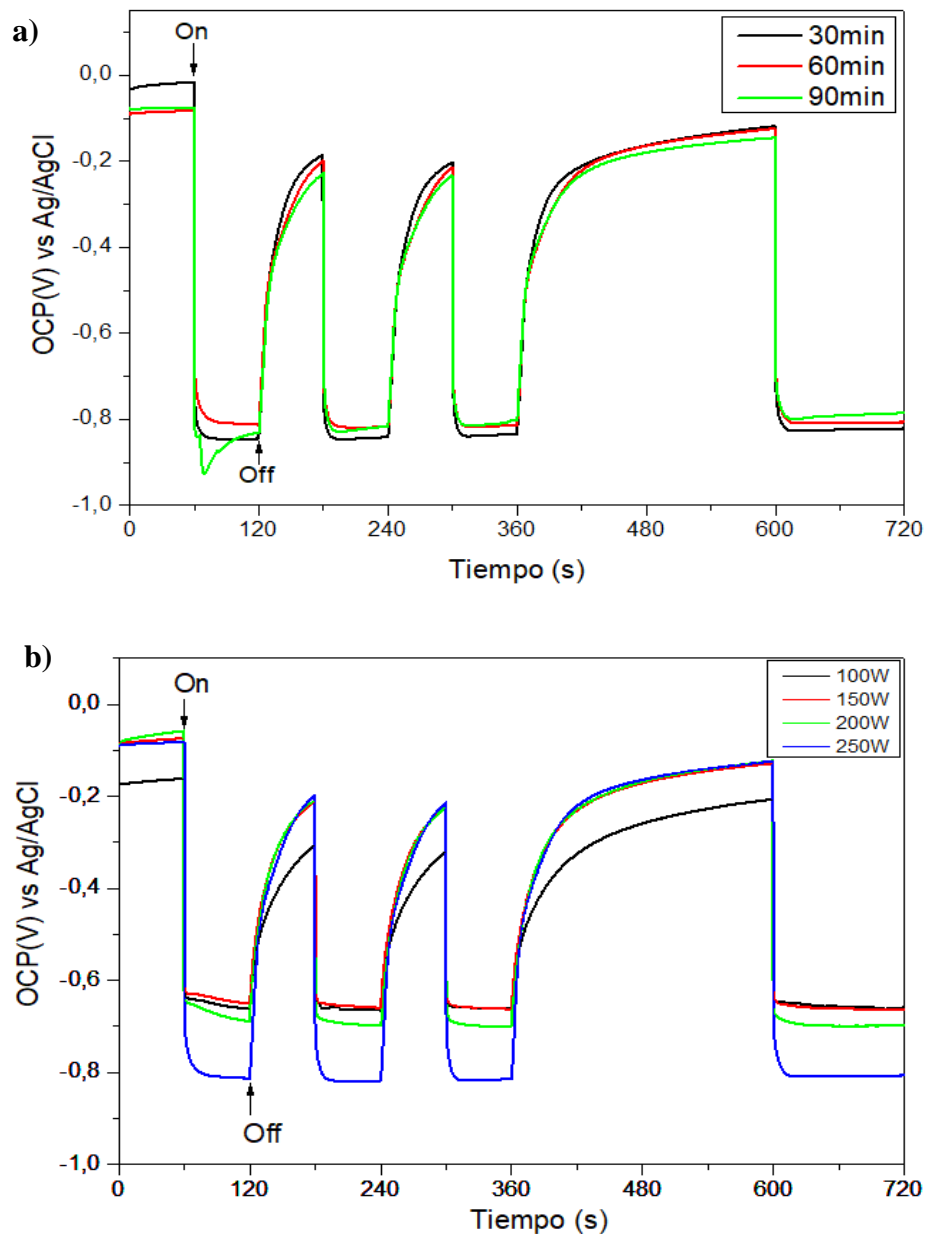
A continuación, se interrumpe la incidencia de luz sobre el fotoánodo, permitiendo así la relajación del sistema, lo que produce la recombinación de los portadores de carga, esto se observa en la variación del *OCP* hacia valores de potencial menos negativos, este mecanismo de iluminación/oscuridad durante 60 segundos se replicó 3 veces, seguidos de 4 minutos de oscuridad y finalizando con 2 minutos de iluminación. En los periodos de iluminación se logra establecer un equilibrio entre la generación y recombinación de las especies e^- y h^+ , y la reacción anódica, reflejado en un valor de *OCP* casi constante, hasta que se deja de iluminar el electrodo. El circuito abierto permite medir de manera indirecta el tiempo de vida de los electrones, el cual está determinado por el recíproco de la derivada de la curva de decaimiento, a menor velocidad de recombinación, mayor tiempo de decaimiento del *OCP* y mayor tiempo de vida de los electrones (Acevedo-Peña et al., 2011), factor importante al analizar la eficiencia del material, ya que la

posibilidad de tener menor velocidad de recombinación y mayor tiempo de vida de los e^- , aumenta la actividad fotoelectroquímica de los nanotubos, lo cual se puede observar en la transición de luz a oscuridad, en la figura 6a se aprecia que los nanotubos de 60min, presentan un mayor tiempo de decaimiento del OCP, tardándose más en alcanzar el cuasi-equilibrio, en la luz, siendo así un mejor candidato para ser empleado como fotoelectrodo.

En la gráfica 6b se muestran los valores de OCP, para los nanotubos sintetizados a 60 min, debido a que estos presentaron mejor desempeño fotoelectroquímico en las pruebas realizadas previamente. Para esta experimentación se evaluó el potencial de circuito abierto con la misma metodología anterior, pero variando la potencia de la lámpara en 100, 150, 200 y 250W, en la gráfica se observa una fuerte dependencia de los valores del OCP con respecto a las modificaciones en las condiciones de iluminación, haciéndose evidente, que a mayor intensidad de la luz se obtiene una mejor respuesta fotoelectroquímica del material. La principal razón es que la muestra iluminada a 250W, presenta un valor de OCP significativamente más negativo, indicando una mayor acumulación de electrones fotogenerados en estados energéticos cercanos a la banda de conducción del material. Adicionalmente, se evidencia que a esta potencia de lámpara se logra alcanzar el equilibrio durante la iluminación, manteniendo un OCP casi constante, en contraste con las otras experimentaciones.

Figura 6

Variación del potencial de circuito abierto (OCP) bajo iluminación UV-vis para los nanotubos sintetizados a diferentes tiempos y potencias



Nota: En la gráfica se tiene la variación del potencial de circuito abierto (a) 30, 60 y 90min y para los nanotubos de 60min, evaluados a diferentes potencias de lampara (b) 100,150,200 y 250W.

4.2 Voltametría de barrido lineal (LSV)

La voltametría de barrido lineal se usó para analizar los procesos de oxidación y reducción llevados a cabo en la celda electroquímica, esto es posible debido a que la velocidad de

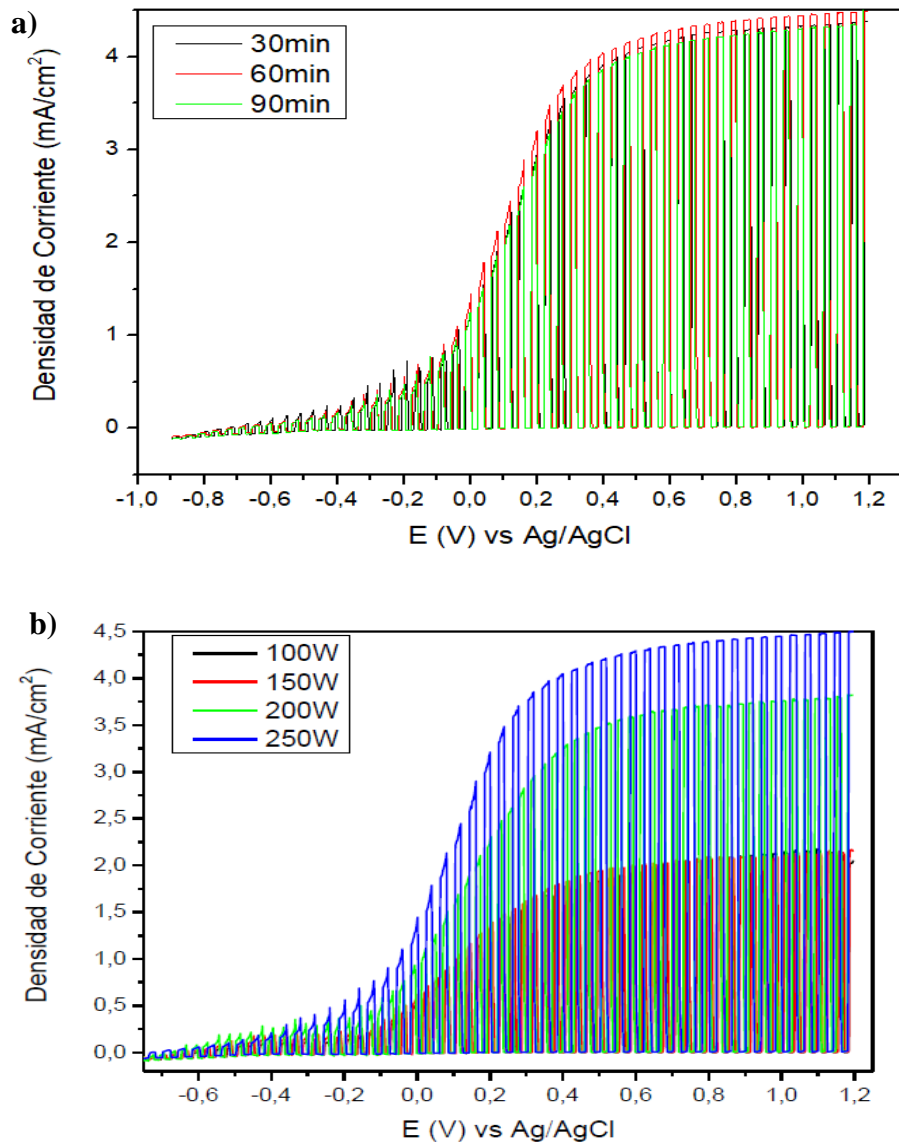
transferencia de masa del analito a la superficie del electrodo, puede estudiarse mediante la medida de la corriente en función del potencial aplicado al electrodo (Cartagena, 2018). La figura 7, muestra las curvas de densidad de corriente fotogeneradas (mA/cm^2), obtenidas por voltametría de barrido lineal en condiciones de iluminación y oscuridad sobre las películas de nanotubos, estas se realizaron aplicando un potencial eléctrico contra el electrodo de referencia ($E(\text{V})$ vs Ag/AgCl) el cual se varió desde -0.9V hasta 1.2V . En la figura (7a) se muestra el LSV para los nanotubos sintetizados a diferentes tiempos y en la (7b) se muestran para la lámina de 60min con diferentes potencias de lámpara. En ambas gráficas se puede observar, el aumento en la densidad de corriente junto con el incremento en el potencial aplicado, lo cual favorece la separación de pares electrón – hueco debido al campo eléctrico formado por dentro de la película de TiO_2 por polarización, hasta llegar a un punto donde la velocidad de separación de los portadores de carga, es igual a la evolución de oxígeno de la reacción anódica, en este caso dando lugar a un valor de densidad de corriente saturado que continua casi constante (Acevedo-peña et al., 2009). Este comportamiento se puede atribuir a que el transporte de electrones es el paso determinante durante el proceso global, hasta llegar al valor máximo alcanzando una generación de fotocorriente saturada, en donde la difusión de los portadores de carga en la superficie del semiconductor se convierte en el paso limitante de todo el proceso (Pablos et al., 2014).

Los nanotubos sintetizados a 60 min presentan una densidad de corriente ligeramente mayor con respecto a las otras dos películas obtenidas (figura 7a), esta magnitud de fotocorriente anódica es proporcional al número de electrones fotogenerados transferidos al circuito exterior, lo que significa que este tiempo de anodización proporciona sutilmente un transporte de carga más eficaz. El incremento mostrado en las densidades de fotocorriente observado en la figura 7a, puede atribuirse a un aumento de espesor en las paredes de los nanotubos, siendo esta una variación típica

de cambios en el tiempo de anodizado de las películas, este efecto puede explicarse ciertamente por el aumento en la cantidad de material TiO_2 , disponible para absorber la radiación UV proporcionada por la fuente de luz (Acevedo-Peña & González, 2014; Adán et al., 2016; Camargo Vila & Jaime Rueda, 2017; Fernandes et al., 2017a). En cuanto a la gráfica 7b, se observa una mayor diferencia entre las muestras, indicando así, una fuerte dependencia de las propiedades del material: separación de portadores de carga y transferencia de electrones con respecto a las condiciones de iluminación. La muestra que se irradió a 250W presenta una diferencia de densidad de corriente significativa frente a las potencias más bajas, cabe resaltar que a potencias bajas (100W y 150W) no se presenta ninguna diferencia en la respuesta de fotocorriente generada. Esta fuerte dependencia entre la respuesta del material registrada como densidad de corriente y el aumento en la potencia de la lámpara, es consecuencia del aumento en la intensidad de la luz irradiada, ya que una potencia de lámpara mayor significa un aumento directo en el número de fotones/segundo que inciden sobre la muestra, desencadenando así en una separación de cargas más eficiente.

Figura 7

Voltametría lineal de barrido (LSV) registrados



Nota: En la gráfica se tiene la voltametría lineal de barrido para (a) muestras con diferentes tiempos de anodizado y (b) para la película sintetizada a 60min iluminada con diferentes potencias de lámpara.

4.3 Cronoamperometría (CA)

Una forma adecuada de aumentar la eficiencia entre la velocidad del proceso global o la etapa determinante del mismo y el flujo incidente de fotones dentro del fotocatalizador soportado (fotoelectrodo), es minimizando la recombinación de los pares $e^- - h^+$ y aumentando la velocidad

de transferencia de los mismos, esto se logra aplicando un sobrepotencial que promueva los procesos migratorios de los portadores de carga, de tal forma que algunos de estos sean conducidos hacia el sustrato conductor, dejando al otro en la superficie, favoreciendo así, una de las semirreacciones sobre el electrodo semiconductor. Para este caso, fueron usados como fotoelectrodos los nanotubos de TiO_2 que es un semiconductor tipo n, generalmente se busca favorecer la semirreacción anódica, aplicando un sobrepotencial positivo que ayuda a separar los electrones conduciéndolos por un circuito externo hasta el contraelectrodo, aumentando así, la fotocorriente registrada (Acevedo-Peña et al., 2011). Razón por la cual, las pruebas de cronoamperometría se llevaron a cabo aplicando un potencial de 0.35 V vs Ag/AgCl (A potenciales mayores inicia la reacción de evolución de O_2) en la oscuridad y en presencia de luz.

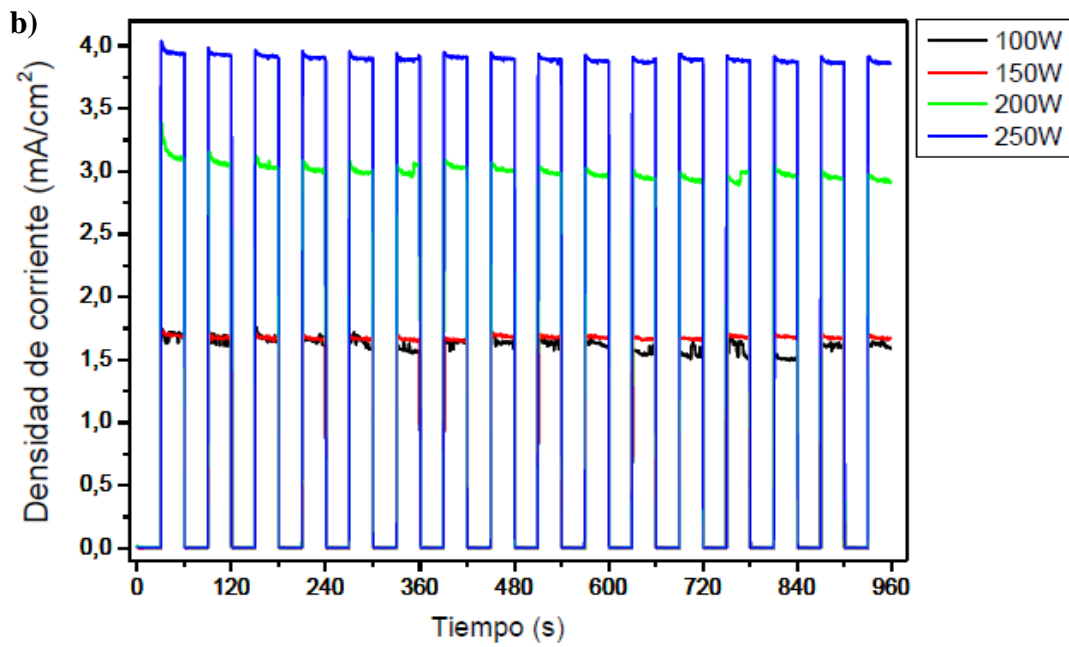
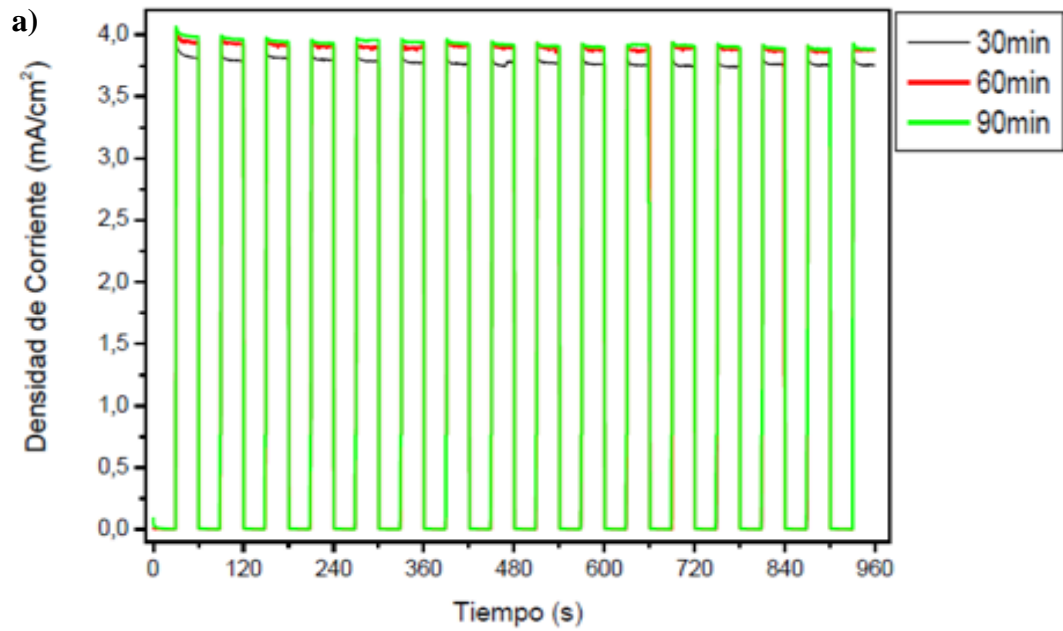
Las densidades de corriente obtenidas en las pruebas de cronoamperometría se muestran en la figura 8, donde se evaluó para (a) tiempos de anodizado diferentes y (b) iluminación a diferentes potencias de lámpara. Ambas pruebas inician imponiendo un potencial de 0.35 V vs Ag/AgCl durante 30s en la oscuridad, y luego son iluminadas durante 30s más, mecanismo que se repite durante 16 minutos. Como se observa en ambas gráficas, al iluminar las películas semiconductoras se registra un aumento en la fotocorriente hasta que alcanza un valor de estabilización para cada muestra, cuando se deja de iluminar el electrodo, la corriente cae rápidamente a cero alcanzando su valor en la oscuridad. En la figura 8a, se observa una densidad de corriente mayor (de aproximadamente $4\text{mA}/\text{cm}^2$) para los nanotubos formados a 60 y 90min, cuando se alcanza el valor de máxima densidad de corriente se generan unos picos en la gráfica, los cuales indican la existencia de la separación de los portadores de carga, sin embargo, es posible observar una descomposición de estos valores entre los picos, lo cual indica la presencia de procesos de recombinación, el material alcanza un valor de densidad de corriente estable, sólo

cuando la difusión de electrones hasta el contraelectrodo, la reacción de oxidación sobre el TiO_2 , la recombinación, la generación y transferencia de pares electrón – hueco alcanzan el equilibrio (Acevedo-Peña et al., 2011), este fenómeno se logra ver en el último periodo de iluminación y únicamente se presenta en la lámina anodizada a 60min.

En la figura 8b, donde se evalúan diferentes potencias de lámpara para la película de 60min, se ve una clara dependencia del comportamiento del material con respecto a la intensidad de luz utilizada, presentando valores significativamente más altos para potencias de lámpara más elevadas, esto se debe al impacto que genera el flujo incidente de fotones dentro del fotoelectrodo, ya que a mayor potencia de lámpara la velocidad de incidencia de los fotones aumenta (Newport Corporation, 2020), favoreciendo así, la velocidad de transferencia de los portadores de carga. En esta grafica también se evidencia que al aplicar una potencia de 250W, la película expuesta logra densidades de corriente más estables, durante los periodos de exposición, en contraste con las potencias más bajas, donde los valores entre picos y la descomposición de estos, son más pronunciados, indicando mayores procesos de recombinación.

Figura 8

Densidades de corriente para distintos tiempos y potencias



Nota: Estas densidades de corriente se tienen para (a) diferentes tiempos de anodización, (b) exposición a diferentes potencias de lámpara.

4.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Para analizar la resistencia a la transferencia de carga interfacial de los nanotubos de TiO_2 , se realizó la espectroscopía de impedancia electroquímica. Las mediciones de los espectros de impedancia de las películas se llevaron a cabo a potencial de circuito abierto en el intervalo de frecuencia de 100kHz a 50mHz y con una amplitud de perturbación de $\pm 10\text{mV/s}$. Los diagramas de Nyquist obtenidos a partir del EIS, se presentan en la figura 9 para (a) las muestras anodizadas a 30, 60 y 90min y (b) las pruebas para los nanotubos sintetizados a 60min, con diferentes potencias de lámpara.

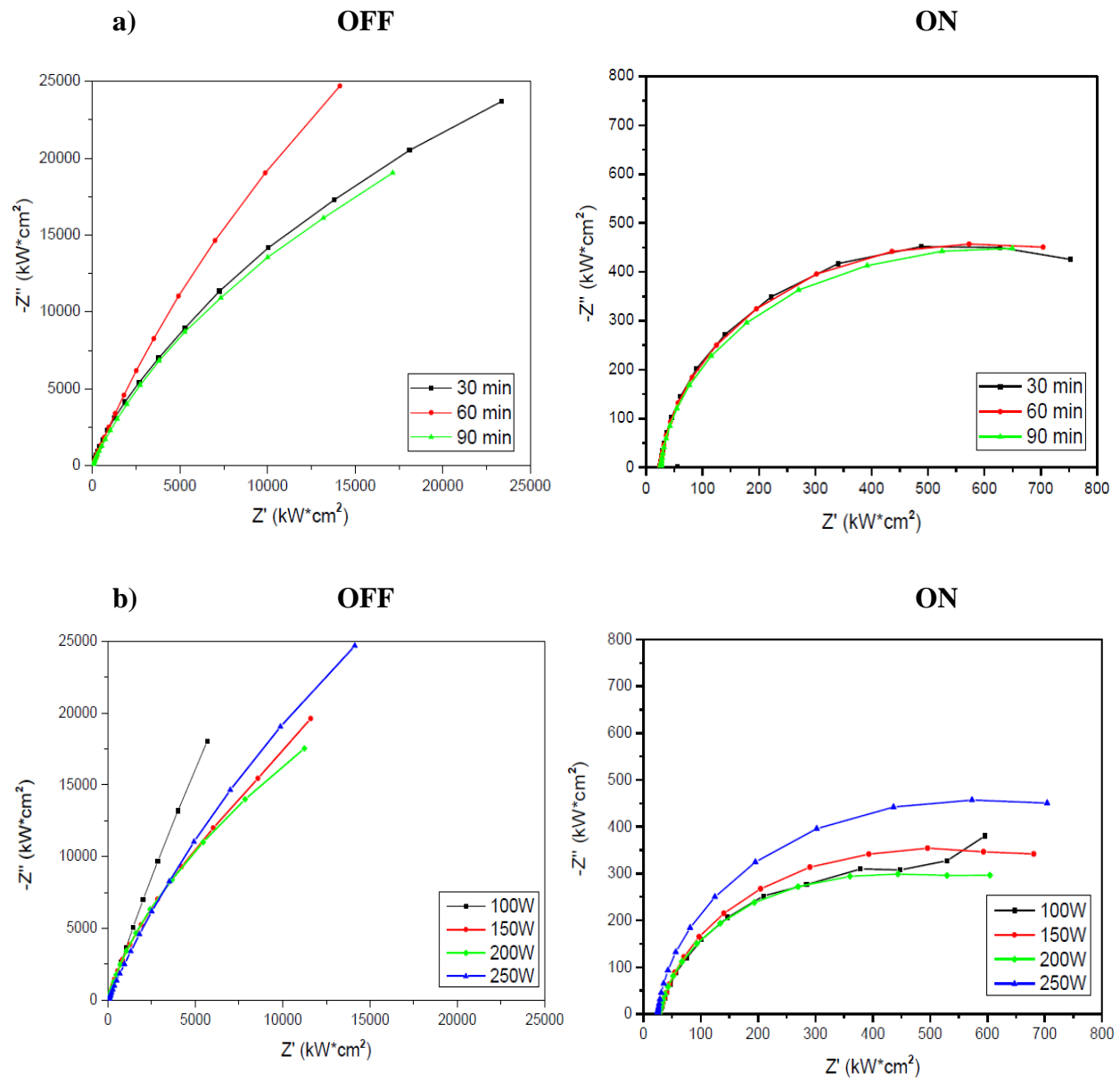
Para todas las muestras se puede observar, en los diagramas de Nyquist bajo iluminación (On), un semicírculo simple, lo cual es característico de una interfaz semiconductor / electrolito no homogénea (Khan et al., 2015). En la figura 9 (a y b) podemos comparar la respuesta del material a la transferencia de carga, cuando está en oscuridad y cuando es expuesto a iluminación, obteniendo menores valores de impedancia como resultado de la generación de pares electrón – hueco, evidenciando así, el comportamiento de dióxido de titanio como un semiconductor fotoactivo, el cual es capaz de aprovechar la radiación luminosa para catalizar las reacciones con las sustancias presentes en el electrolito (oxidación del agua y reducción de hidrógeno). En la figura 9a, se muestran los resultados obtenidos para tres muestras diferentes de nanotubos, sintetizados a 30, 60 y 90 min, en esta se muestra un comportamiento muy similar para las tres películas de nanotubos, una de las posibles conclusiones, es que el tiempo de anodización empleado durante la síntesis de TiO_2 , no afecta de manera significativa la resistencia a la transferencia de carga del material, sin embargo, es necesario resaltar que estos resultados corresponden a una gráfica genérica, en donde están condensados todos los procesos electroquímicos que están ocurriendo en la interfase sólido/electrolito, lo que nos conlleva a un análisis del material en términos generales para ser empleado como fotoelectrodo, en cualquier

procesos electroquímico de interés, por tanto un estudio direccionado a una reacción de oxidación en particular, posiblemente mostraría una mayor diferencia entre las muestras analizadas.

En la gráfica 9b, se presentan los resultados del EIS para la lámina de 60min, bajo las distintas potencias de lámpara usadas durante las pruebas, en estas es posible evidenciar cambios en la respuesta del material con respecto a las condiciones de iluminación, la muestra iluminada (9b - ON), presenta mayor resistencia a la transferencia de carga para una potencia de lámpara de 250W, y la menor resistencia irradiando a 200W, un valor muy similar a la respuesta obtenida a 100W, pero menor a la de 150W. Este comportamiento, en contraste con los resultados obtenidos en las técnicas anteriores, en donde el material presentaba un mejor rendimiento a potencias de lámpara más elevadas, presenta un mayor desempeño a un potencial más bajo de 200W, una posible causa de este comportamiento es que, cuando los electrones de un cristal semiconductor interactúan con la radiación electromagnética, se tienen que cumplir las leyes de la conservación de energía. Para que esto ocurra, es necesario que, en muchos mecanismos de absorción de luz, participen no solo portadores de carga y fotones, en este caso, es posible que se produzca también una absorción por impurezas, la energía fotónica es absorbida por portadores de carga localizados en átomos de impureza o por imperfecciones estructurales en el retículo. Como consecuencia, pueden producirse transiciones de portadores de carga desde el estado fundamental al estado excitado en el centro de la impureza (González, 2014), en fotoelectroquímica esto se conoce como el atrapamiento de electrones en estados superficiales intermedios, los cuales alteran el transporte de los e^- , impidiendo que estos lleguen a la superficie del material.

Figura 9

Diagrama de Nyquist Off/ On para distintos tiempos y luego para distintas potencias a un mismo tiempo



Nota: El diagrama de Nyquist se tiene para (a) películas de nanotubos sintetizadas a 30, 60 y 90min y (b) nanotubos con síntesis de 60min expuestos a diferentes potencias de lámpara 100, 150, 200 y 250W.

5. Conclusiones

Las pruebas de caracterización nos permitieron en efecto estudiar las propiedades electrónicas del material, mostrando un desempeño ligeramente mejor para los nanotubos obtenidos a 60min, ya que presentaron una mejor estabilidad durante los periodos de iluminación en el OCP y valores de densidad de corriente ligeramente mayor, sin embargo, las películas anodizadas no exhiben cambios significativos en el desempeño fotoelectroquímico del material con relación a tiempos de síntesis empleados.

Todas las películas anodizadas demostraron una alta estabilidad hacia los procesos de oxidación del agua al ser sometidas a condiciones de iluminación intermitente.

El comportamiento fotoelectroquímico del material se vio fuertemente influenciado por el cambio en la potencia de la lámpara, mostrando un mejor desempeño como fotoánodo al ser irradiado con intensidades de luz mayores, las pruebas realizadas a 250W presentaron mejores respuestas en casi todas las pruebas, lo que sugiere que un aumento directo en el número de fotones/segundo que inciden sobre la muestra, conllevan a procesos de separación y transporte de carga más eficientes.

6. Recomendaciones

Por otra parte, se sugiere utilizar el tiempo de anodización más favorable hallado en este trabajo, para estudiar otras variables presentes en el proceso de anodización, como el voltaje aplicado, lo cual nos permita comprender en mayor extensión la influencia de estos parámetros sobre las propiedades fotoelectroquímicas del material.

Con el objetivo de realizar un análisis más detallado del desempeño del material, frente a la exposición a diferentes condiciones de iluminación, se recomienda variar el espectro de irradiación al cual se sometieron las muestras. Esto se puede lograr al reemplazar la bombilla de la lámpara empleada usando una con un rango de emisión diferente, por ejemplo, iluminando solamente con luz UV.

Referencias Bibliográficas

- Acevedo-Peña, P., Gonz, I., Vázquez, G., & Manríquez, J. (2011). *Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica de películas de TiO₂ sobre ITO*. 34(3), 390–396.
- Acevedo-Peña, P., & González, I. (2014). Relation between Morphology and Photoelectrochemical Performance of TiO₂ Nanotubes Arrays Grown in Ethylene Glycol/Water. *Procedia Chemistry*, 12, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.12.038>
- Acevedo-peña, P., Vázquez, G., Laverde, D., Pedraza-rosas, J. E., Manríquez, J., & González, I. (2009). Electrochemical Characterization of TiO₂ Films Formed by Cathodic EPD in Aqueous Media. *The Electrochemical Society*, 11. <https://doi.org/10.1149/1.3208009>
- Adán, C., Marugán, J., Sánchez, E., Pablos, C., & Van Grieken, R. (2016). Understanding the effect of morphology on the photocatalytic activity of TiO₂ nanotube array electrodes. *Electrochimica Acta*, 191, 521–529. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.088>
- Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Minggu, L. J., & Kassim, M. (2015). Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>

- Amaya, D., & Ortiz, Á. (2018). *Evaluación de la sensibilización de nanotubos de dióxido de titanio preparados por anodización electroquímica* (Issue 1). Universidad Industrial de Santander.
- Berger, S., Hahn, R., Roy, P., & Schmuki, P. (2010). Self-organized TiO₂ nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 247(10), 2424–2435. <https://doi.org/10.1002/pssb.201046373>
- Bora, L. V., & Mewada, R. K. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76(December 2016), 1393–1421. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.130>
- Camargo Vila, C. A., & Jaime Rueda, F. R. (2017). Efecto de las variables de síntesis de nanotubos de TiO₂ obtenidos por anodización de láminas de Ti sobre sus propiedades morfológicas y fotoelectroquímicas y su actividad fotocatalítica. In *Universidad Industrial De Santander*. Universidad Industrial de Santander.
- Cartagena, S. (2018). Evaluación de la producción de hidrógeno en una celda PEC, utilizando urea como sustrato y óxidos de metales como semiconductores. In *Universidad Nacional de Colombia*. Universidad Nacional de Colombia.
- Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews*, 110(11), 6503–6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>

Cuevas-Arteaga, C., Escarcega Cuevas, O. D., & Rosales, I. (2019). Synthesis of TiO₂ nanotubular arrays and their electrochemical and photoelectrochemical properties to determine their use in photodegradation processes. *Chemical Physics Letters*, 721(February), 129–140. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.02.036>

Fernandes, J. A., Kohlrausch, E. C., Khan, S., Brito, R. C., Machado, G. J., Teixeira, S. R., Dupont, J., & Leite Santos, M. J. (2017a). Effect of anodisation time and thermal treatment temperature on the structural and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes. *Journal of Solid State Chemistry*, 251, 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.04.025>

Fernandes, J. A., Kohlrausch, E. C., Khan, S., Brito, R. C., Machado, G. J., Teixeira, S. R., Dupont, J., & Leite Santos, M. J. (2017b). Effect of anodisation time and thermal treatment temperature on the structural and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes. *Journal of Solid State Chemistry*, 251(April), 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.04.025>

González, J. (2014). *Fotoelectroquímica de semiconductores: Su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar*. (Editoria R).

Khan, S., Zapata, M. J. M., Baptista, D. L., Gonc, R. V, Fernandes, J. A., Dupont, J., Santos, M. J. L., Teixeira, R., Sa, U. De, & Brazil, S. P. (2015). Effect of Oxygen Content on the Photoelectrochemical Activity of Crystallographically Preferred Oriented Porous Ta₃N₅ Nanotubes. *Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05475>

- Liang, S., He, J., Sun, Z., Liu, Q., Jiang, Y., Cheng, H., He, B., Xie, Z., & Wei, S. (2012). Improving photoelectrochemical water splitting activity of TiO₂ nanotube arrays by tuning geometrical parameters. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(16), 9049–9053. <https://doi.org/10.1021/jp300552s>
- Liu, B., Nakata, K., Sakai, M., Saito, H., Ochiai, T., Murakami, T., Takagi, K., & Fujishima, A. (2011). Mesoporous TiO₂ core-shell spheres composed of nanocrystals with exposed high-energy facets: Facile synthesis and formation mechanism. *Langmuir*, 27(13), 8500–8508. <https://doi.org/10.1021/la201547g>
- Liu, N., Chen, X., Zhang, J., & Schwank, J. W. (2014). A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today*, 225, 34–51. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.090>
- Monllor, D. (2010). Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos [Universidad de Alicante]. In *Universidad de Alicante*. https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/20503/1/tesis_damian.pdf
- Muñoz, A. G., Chen, Q., & Schmuki, P. (2007). Interfacial properties of self-organized TiO₂ nanotubes studied by impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(8), 1077–1084. <https://doi.org/10.1007/s10008-006-0241-9>

Nevárez-Martínez, María C., Patricio J. Espinoza-Montero, Francisco J. Quiroz-Chávez, B. O. (2014). *Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectiva a través del TiO₂*. 12, 1–50.

www.drugabuse.gov

Newport Corporation. (2020). *Spectral Irradiance*. <https://www.newport.com/p/67005>

Pablos, C., Marugán, J., Van Grieken, R., Adán, C., Riquelme, A., & Palma, J. (2014). Correlation between photoelectrochemical behaviour and photoelectrocatalytic activity and scaling-up of P25-TiO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 130, 261–270. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.038>

Paramasivam, I., Jha, H., Liu, N., & Schmuki, P. (2012). *A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures*. 1–31. <https://doi.org/10.1002/sml.201200564>

Roberto, C., & Bilmes S, B. M. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. En: fotocatalisis heterogénea. *Red CYTED VIII-G*, 3, 101.

Rodriguez, J., Candal, R. J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Tecnologías Solares Para La Desinfección y Descontaminación Del Agua*, June 2016, 129–145. <https://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php>

- Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P. (2011). TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(13), 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- Sánchez, M. (2019). *Efecto de la temperatura de calcinación de nanotubos de TiO₂ sobre su actividad fotocatalítica y sus propiedades fotoelectroquímicas*. Universidad Industrial de Santander.
- Sierra-Uribe, H., Córdoba-Tuta, E. M., & Acevedo-Peña, P. (2017a). The Effect of the Heating Rate on Anatase Crystal Orientation and Its Impact on the Photoelectrocatalytic Performance of TiO₂ Nanotube Arrays. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(6), H279–H285. <https://doi.org/10.1149/2.0241706jes>
- Sierra-Uribe, H., Córdoba-Tuta, E. M., & Acevedo-Peña, P. (2017b). The effect of the heating rate on anatase crystal orientation and its impact on the photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanotube arrays. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(6), H279–H285. <https://doi.org/10.1149/2.0241706jes>
- Spagnol, V., Cachet, H., Baroux, B., & Sutter, E. (2009). Influence of sub-band-gap states on light induced long-lasting super-hydrophilic behavior of TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(9), 3793–3799. <https://doi.org/10.1021/jp8085182>

- Tavella, F., Ampelli, C., Frusteri, L., Frusteri, F., Perathoner, S., & Centi, G. (2018). Development of photoanodes for photoelectrocatalytic solar cells based on copper-based nanoparticles on titania thin films of vertically aligned nanotubes. *Catalysis Today*, *304*(June 2017), 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.036>
- Tsui, L. K., Homma, T., & Zangari, G. (2013). Photocurrent conversion in anodized TiO₂ nanotube arrays: Effect of the water content in anodizing solutions. *Journal of Physical Chemistry C*, *117*(14), 6979–6989. <https://doi.org/10.1021/jp400318n>
- Villamizar, F., & Cobos, J. (2017). Estudio comparativo de la estructura y actividad fotocatalítica de nanoestructuras de dióxido de titanio soportadas sobre láminas de titanio, preparadas por los métodos Dip-Coating, tratamiento hidrotérmico y anodización electroquímica. *Universidad Industrial De Santander*, *6*, 5–9.

Apéndices

Apéndice A. Montaje utilizado para el proceso de anodización

Figura 1.

Vaso de precipitado con solución electrolítica, ánodo y cátodo



Apéndice B. Montaje utilizado para la caracterización

Figura 1

Celda de tres electrodos utilizada para las pruebas fotoelectroquímicas

