

Síntesis y caracterización fotoelectroquímica de películas de S-TiO₂ sobre mallas de titanio preparadas por el método de precipitación-peptización a partir de soles en base acuosa

Jully Gabriela Ibarra González

Wilson Rafael Meza Salazar

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Químico

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Química

Codirectores

Maria Inés Jaramillo Gutiérrez

Magíster en Ingeniería Química

Jose Luis Roperro Vega

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

En primer lugar, dedico este triunfo a Dios, por haberme permitido mantenerme lúcida para enfrentar este nuevo reto con todo lo que incluía (viajes, fracasos, tiempo, etc.). Me dio toda la sabiduría que necesitaba, me dio fortaleza y muchas ganas de seguir adelante para hacer sentir orgullosos a mis más cercanos, especialmente a mis papás.

A pesar de que no me entendieran lo que les decía cada vez que les hablaba de este proyecto, se que pusieron todo de sí por apoyarme y por estar pendientes de mí, por eso esta dedicatoria va para mis papás, porque llegar hasta este punto no fue nada fácil y no me dejaron decaer en ningún momento de estos 5 años que me hicieron llegar hasta este punto de mi vida.

A mis hermanos, incluyendo a Andrés, mi ángel en el cielo, que nunca me dejó sola y siempre será parte de mi memoria.

A los amigos que hice durante esta etapa, tanto en la UIS como en la UFSC, por su acompañamiento y sus risas, fue más que un placer habernos cruzado en el camino. A los fantásticos que fueron parte muy importante de este proceso, su amistad, su amor, su apoyo y sus consejos fueron vitales para mí y es algo que jamás olvidaré.

A mi compañero de proyecto y de vida por haber aceptado tomar este reto juntos, por haber hecho todo para que esto fuera posible. Lo hicimos!

Jully Gabriela Ibarra González

Dedicatoria

A Dios, por brindarme la oportunidad de cumplir con esta meta, por poner en prueba mi fe y al final siempre ser la luz que ilumina mi vida.

A mis padres, por los sacrificios hechos durante 22 años y en especial estos últimos 5, donde han hecho hasta lo imposible por brindarme todo. Porque este año no solo quedará marcado como el año en que Junior se hizo profesional sino también como el año en que mamá venció el cáncer y papá nos demostró que en realidad es un superhéroe. A ellos va dedicado no solo este proyecto sino todos los logros y metas que cumpla de ahora en adelante, porque el logro es mío pero el honor y el orgullo es de ellos.

A mi hermano Anthony, por ser esa fuente de alegría e inspiración para salir adelante, porque durante 5 años me esperó para volver a estar juntos y compartir mil y un chocoaventuras.

A mis amigos de la infancia y los de mi etapa universitaria, a los que son y a los Fantásticos; mil gracias por aguantar tantos chistes malos que aliviaban mi estrés y estar siempre para mí en las buenas y en las malas. Nunca olviden que la respuesta a todo es $\pi/2$.

Por último y no menos importante, a Ella. A mi compañera de proyecto y de vida, por aportarme no solo en mi crecimiento profesional y académico, sino también en mi crecimiento personal. Por aguantarme y apoyarme por tanto tiempo (y lo que falta...): Gracias. Lo hicimos!

Wilson Rafael Meza Salazar

Agradecimientos

En primer lugar, a Dios, por haber permitido que todo se diera para la realización de este proyecto.

Al profesor Julio Andrés Pedraza Avella porque sin él nada hubiese sido posible, desde la adquisición del proyecto, hasta el intercambio académico. Su confianza y dirección significó mucho para nosotros.

A nuestros co-directores, Maria Inés Jaramillo Gutiérrez y Jose Luis Roper, por brindarnos sus conocimientos, por tenernos tanta paciencia y por siempre estar dispuestos a colaborarnos y guiarnos en este camino de la investigación.

A la profesora Cíntia Soares, por habernos aceptado para realizar la pasantía en el LabMac de la Universidad Federal de Santa Catarina (UFSC), y haber podido realizar las pruebas necesarias.

Al grupo de investigación GIMBA, por la disposición de los espacios y equipos del laboratorio, por los buenos momentos y por las enseñanzas, especialmente al personal que fue como una segunda familia.

A la escuela de ingeniería química de la Universidad Industrial de Santander, en especial a Joaquín Orozco, por su colaboración en la adquisición de los datos de reflectancia UV-Vis.

Al Laboratorio de Ciencias de Superficie de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico de Guatiguará y su personal, por el servicio de espectroscopia suministrado por la adquisición de datos.

Al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander - Parque Tecnológico de Guatiguará y su personal, por su colaboración en la obtención de las micrografías.

Al Laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander - Parque Tecnológico de Guatiguará y su personal, por la adquisición de datos en las muestras.

Tabla de Contenido

Introducción.....	17
1. Objetivos.....	19
1.1. Objetivo General.....	19
1.2. Objetivos Específicos.....	19
2. Marco teórico.....	19
2.1. Foelectrocatalisis.....	19
2.2. Síntesis mediante sol-gel.....	21
2.2.1. Sol.....	21
2.2.1.1. Síntesis en fase alcohólica.....	21
2.2.1.2. Síntesis en fase acuosa (Precipitación-Peptización)	23
2.2.2. Gel.....	23
2.3. Dip-coating.....	23
3. Estado del arte.....	24
4. Metodología.	27
4.1. Pre-tratamiento de mallas.....	28
4.2. Síntesis de soles acuosos de TiO ₂ por el método precipitación-peptización.....	28
4.3. Dip-coating.....	29
4.4. Tratamiento térmico y calcinación.....	30

4.5. Caracterización.....	30
4.5.1. Caracterización físico-química.....	30
4.5.1.1. Tamaño de partícula.....	30
4.5.1.2. Morfología y composición superficial.....	30
4.5.1.3. Fase cristalina.....	31
4.5.1.4. Ancho de banda prohibida (band gap)	31
4.5.2. Caracterización fotoelectroquímica de las películas de TiO ₂	31
4.5.2.1. Potencial a circuito abierto.....	32
4.5.2.2. Voltametría lineal de barrido.....	32
4.5.2.3. Transientes de fotocorriente.....	33
5. Análisis de resultados.....	33
5.1. Caracterización físico-química.....	33
5.1.1. Tamaño de partícula.....	33
5.1.2. Morfología y composición superficial.....	34
5.1.3. Fase cristalina.....	37
5.1.4. Ancho de banda prohibida (band gap)	38
5.2. Caracterización fotoelectroquímica.....	39
5.2.1. Potencial a circuito abierto.....	39
5.2.2. Voltametría lineal de barrido.....	41
5.2.3. Transientes de fotocorriente.....	43
6. Recomendaciones.....	44
7. Conclusiones.....	44
Referencias bibliográficas.....	46

Apéndices..... 58

Lista de tablas

Tabla 1. Composición superficial de (1) TiPT, (2) TiPT Dop, (3) Butox y (4) Butox Dop.....	36
Tabla 2: Band-Gap de las películas de TiO ₂ y S-TiO ₂	39

Lista de Figuras

Figura 1. Celda fotoelectroquímica a) Electrodos b) Fenómeno de reducción.....	20
Figura 2. Descripción esquemática del crecimiento y peptización de coloides de TiO ₂	22
Figura 3. Etapas de la técnica dip-coating: a) Inmersión b) Deposición c) Evaporación (Formación de película)	24
Figura 4. Dimensiones soporte.....	28
Figura 5. Micrografía SEM de mallas con 6 capas preparado por precipitación peptización a diferentes precursores: a) Blanco b) TiPT c) TiPT Dop d) Butox y e) Butox Dop.....	34
Figura 6. Micrografías SEM de espesores de películas de 6 capas de: a) Butóxido de titanio b) TiPT.....	35
Figura 7. Espectro XPS de TiO ₂ y S-TiO ₂ preparados con (1) TiPT, (2) TiPT Dop, (3) Butox y (4) Butox Dop.....	37
Figura 8. Perfil de difracción de rayos x.....	37
Figura 9. Grafica de Tauc de para determinación de band-gap de las películas de TiO ₂ y S-TiO ₂ preparadas a partir de TiPT, TiPT dop, Butox y Butox dop.....	38

Figura 10. Potencial a circuito abierto de la variación de los soles para: a) 2 capas, b) 4 capas, c) 6 capas.....	40
Figura 11. LSV de la variación del número de capas para cada precursor: a) TiPT b) TiPT Dop c) Butox d) Butox Dop.....	42
Figura 12. Efecto de contaminante en transiente de fotocorriente para: a) Blanco b) Butox de 6 capas c)Butox Dop de 6 capas.....	43

Lista de Apéndices

Apéndice A. Tabla de reactivos.....	58
Apéndice B. Montaje experimental de síntesis mediante precipitación-peptización.....	59
Apéndice C. Rampa de calentamiento en mufla para calcinación de mallas.....	59
Apéndice D. Función de Kubelka Munk para determinación de Band-gap.....	59
Apéndice E. Espectro lámpara.....	61
Apéndice F. Montaje experimental de pruebas fotoelectroquímicas.....	61
Apéndice G. Foto de los 4 soles.....	62
Apéndice H. Distribución de diámetro hidrodinámico de partícula obtenidas a partir de los precursores TiPT, TiPT dopado, Butóxido y Butóxido dopado.....	62
Apéndice I. OCP de la variación del número de capas para cada sol utilizado: a) TiPT b) TiPT Dop c) Butox d) Butox Dop.....	63

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS DE S-TiO₂ SOBRE MALLAS DE TITANIO PREPARADAS POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN-PEPTIZACIÓN A PARTIR DE SOLES EN BASE ACUOSA*

AUTOR: JULLY GABRIELA IBARRA GONZÁLEZ
WILSON RAFAEL MEZA SALAZAR**

PALABRAS CLAVE: TiO₂, Películas delgadas, Sol-gel, precipitación, peptización, dopaje, band-gap, Fotoelectrocatalisis, dip-coating.

DESCRIPCIÓN:

Se obtuvieron películas delgadas de TiO₂ y S-TiO₂ a partir de soles acuosos particulados obtenidos por el método precipitación-peptización y se depositaron mediante la técnica de dip-coating en mallas de Titanio.

Se evaluaron las características morfológicas y el desempeño fotoelectroquímico de estas películas realizando variaciones en el precursor de titanio: Tetra-isopropóxido de Titanio (TiPT) y Butóxido de Titanio (Butox), en el dopaje (presencia y ausencia de azufre), y el número de capas (2, 4 y 6). Dentro de las características morfológicas, los resultados de SEM mostraron superficies agrietadas para las películas de Tetra-isopropóxido y superficies más homogéneas para las películas de Butóxido, en ambos casos se mejoró la superficie en presencia de dopante (S). El DLS evidenció menor diámetro hidrodinámico para el sol de Butóxido; para el de TiPT fue mayor y ambos aumentaron cuando se doparon con S. Este menor tamaño de partícula se comprobó con los espesores de películas obtenidos por SEM en los cuales mostró menor espesor las películas de Butox. La presencia del Azufre en la superficie de las películas dopadas se identificó por XPS y con DRS se midió el band-gap de los materiales, evidenciando la reducción de este en las películas dopadas.

Se realizaron pruebas de OCP y LSV para analizar el desempeño fotoelectroquímico y se obtuvo que a mayor número de capas (independientemente del precursor de titanio) ayuda a mejorar la estabilidad del material, además de que todos presentaron fotoactividad, la cual dependió del número de capas usando como precursor butóxido de titanio únicamente. Adicionalmente se realizaron pruebas de transientes de fotocorriente con el uso de fenol como contaminante, y se obtuvo que el dopaje de la malla le ayudaba a tener afinidad entre el material y el contaminante.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Julio Andrés Predraza Avalle, PhD. Química. Codirectores: Maria Inés Jaramillo Gutierrez, Msc Ingeniería Química. Jose Luis Roperro Vega, PhD. Química

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND PHOTOELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF S-TiO₂ FILMS ON TITANIUM MESHES PREPARED FOR THE METHOD OF PRECIPITATION-PEPTIZATION FROM SOLES BASED ON AQUEOUS*

AUTHOR: JULLY GABRIELA IBARRA GONZÁLEZ
WILSON RAFAEL MEZA SALAZAR**

KEYWORDS: TiO₂, Thin films, Sol-gel, precipitation, peptization, dip-coating, Band-Gap, Photoelectrocatalysis.

DESCRIPTION:

Thin films of TiO₂ and S-TiO₂ were obtained from aqueous particulate sols obtained by the precipitation-peptization method and deposited with the dip-coating technique in Titanium meshes.

The morphological characteristics and photoelectrochemical performance of these films were evaluated by making variations in the titanium precursor: Titanium tetra-isopropoxide (TiPT) and Titanium Butoxide (Butox), in the doping (presence and absence of sulfur), and the number of layers (2, 4 and 6). Within the morphological characteristics, the SEM results showed cracked surfaces for the TiPT films and more homogeneous surfaces for the Butox films, in both cases the surface was improved in the presence of dopant (S). The DLS showed lower hydrodynamic diameter for the Butox sol; for TiPT it was higher and in both cases increased when they were doped with S. This smaller particle size was checked with the thicknesses of films obtained by SEM in which Butox films showed lower thickness. The presence of the sulfur on the surface of the doped films was identified by XPS and with DRS the band-gap of the materials was measured, evidencing his reduction in the doped films. OCP and LSV tests were performed to analyze the photoelectrochemical performance and it was obtained that the greater number of layers (independently of the titanium precursor) helps to improve the stability of the material, in addition to that they all showed photoactivity, which depended on the number of layers using as precursor titanium butoxide only. In addition, transient photocurrent tests were carried out with the use of phenol as a contaminant, and it was obtained that the doping of the mesh helped it to have an affinity between the material and the contaminant.

*Bachelor Thesis

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Advisor: Julio Andrés Pedraza Avella, PhD. Chemistry. Coauthors: Maria Inés Jaramillo Gutierrez, Msc. Chemical Engineering. Jose Luis Roperro Vega, PhD. Chemistry

Introducción

La fotoelectrocatalisis es un proceso promisorio para la eliminación de contaminantes en el tratamiento de aguas residuales [1]. En estos procesos se soportan películas de un material semiconductor sobre materiales conductores (fotoánodo) con el fin de aplicar una diferencia de potencial mínima que permita la separación de pares electrón-hueco que se generan durante irradiación con luz UV-Visible. Los huecos fotogenerados pueden promover reacciones de oxidación del contaminante en el fotoánodo, mientras que los electrones que son transportados al cátodo donde promueven reacciones de reducción [2].

Los óxidos semiconductores como TiO₂, ZnO, ZnO₂, WO₃, SnO₂ han sido usados en degradación fotoelectrocatalítica de compuestos orgánicos [3,4] pero desde el trabajo pionero de Fujishima y Honda en 1972 [5], el dióxido de titanio (TiO₂) ha atraído la atención como semiconductor para ser utilizado como recubrimiento del fotoánodo [6] por su bajo costo [7], alta estabilidad química y baja toxicidad [8], sin embargo, este solo absorbe un pequeño rango de luz de espectro visible, lo que limita el uso directo de la luz solar.

Para permitir una ampliación del rango espectral de absorción luz de este semiconductor, se hace necesario realizar diferentes modificaciones. El dopaje de la red cristalina del TiO₂ con elementos no metálicos (aniónicos) se ha evaluado con éxito para ampliar la respuesta en el rango visible, especialmente el dopaje con azufre (S) haciendo que disminuya su band gap y que mejore propiedades fisicoquímicas del semiconductor, tales como estabilidad térmica y mesoporosidad [9].

La eficiencia del uso del TiO₂ como semiconductor se da cuando su fase anatasa se encuentra en forma de nanopartículas, por lo que es importante emplear un método de síntesis que permita obtener esta fase pura en escala nanométrica, tal es el caso del método sol-gel [10].

El método sol-gel y la técnica dip-coating son empleados comúnmente para la síntesis de películas de TiO₂, especialmente para la modificación con dopantes, debido a su sencillez y elevada pureza [11]. Este método emplea comúnmente un alcohol como solvente para las reacciones de hidrólisis y poli-condensación de un alcóxido de Titanio (precursor de Ti), obteniendo películas de grosor del orden de micras. Este ha sido el principal método de síntesis utilizado en el grupo de investigación GIMBA. Sin embargo, se ha observado que las películas obtenidas presentan agrietamientos que pueden causar un desprendimiento del material semiconductor [12, 13, 14].

En búsqueda de una mejor alternativa al método Sol-gel en fase alcohólica se ha planteado el uso del método precipitación-peptización que se basa en la hidrólisis de alcóxidos metálicos con un exceso de agua obteniendo como resultado soles de nanopartículas suspendidas cuyas películas son homogéneas y se forman con un grosor del orden de nanómetros, evitando un desprendimiento del material [15].

En este trabajo se empleó el método precipitación-peptización para la obtención de películas de TiO₂ a partir de dos precursores diferentes: Tetra-isopropóxido de Titanio y n-Butóxido de Titanio. Adicionalmente, se evaluó el efecto del dopaje con Tiourea variando el número de capas en este material en 2, 4 y 6 capas, como factores que favorecen las características fotoelectroquímicas y morfológicas de las películas obtenidas con el material.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Sintetizar y evaluar las propiedades fotoelectroquímicas de las películas delgadas de S-TiO₂.

1.2. Objetivos específicos

- Establecer el protocolo de síntesis para las películas de S-TiO₂ por el método de precipitación-peptización en base acuosa.
- Caracterización morfológica y espectroscópica de las películas de S-TiO₂ preparadas por el método precipitación-peptización.
- Caracterización del desempeño fotoelectroquímico de las películas de S-TiO₂ preparadas por el método precipitación-peptización.

2. Marco teórico

2.1. Fotoelectrocatalisis

La fotoelectrocatalisis es un Proceso de Oxidación Avanzada (POA) [16] caracterizado por la irradiación lumínica sobre el semiconductor que se encuentra soportado en un material ya sea conductor o semiconductor [17], el cual al ser sometido a una irradiación lumínica provoca la excitación de electrones que se encuentran en la Banda de Valencia (BV) para que salten hacia la Banda de Conducción (BC) generando los pares electrón-hueco (Semiconductor $\rightarrow e^- + h^+$), que al desplazarse a la superficie lleva a la formación de reacciones de óxido-reducción. Este fenómeno

ocurre cuando la irradiación es llevada a cabo con una energía mayor al valor de energía de banda prohibida (band gap) del semiconductor a utilizar [18].

Con el fin de aumentar la separación espacial de los pares electrón-hueco, se aplica un campo eléctrico para permitir la conducción de electrones por un circuito externo. Las reacciones redox que se formaron, pueden ser estudiadas separadamente a través de una celda que contiene 3 electrodos (contraelectrodo, electrodo de trabajo y electrodo de referencia) sumergidos en un medio como electrolito de soporte (Figura 1a).

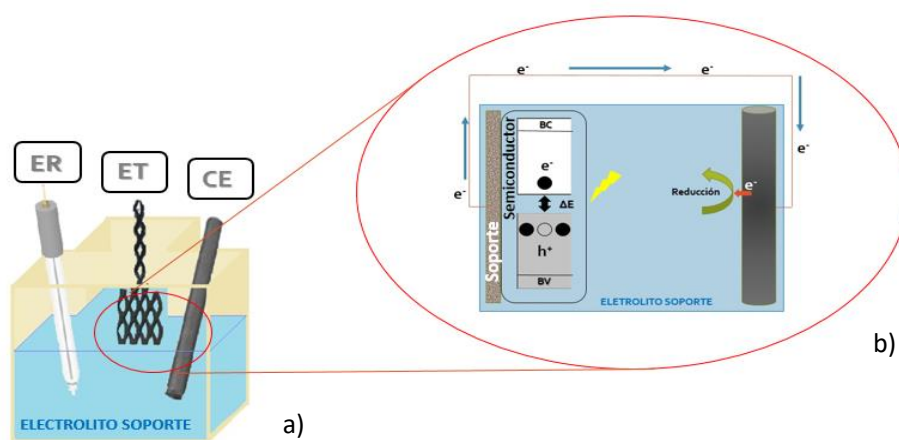


Figura 1. Celda fotoelectroquímica: a) Electrodos b) Fenómeno de reducción. Adaptado de Bilmes, S. A. *et al.* (2001).

En el contraelectrodo (CE) se llevan a cabo reacciones de reducción de especies en solución ($e^- + Ox_1 \rightarrow Red_1$). Al ser aplicado el campo eléctrico, los electrones que se excitaron en el semiconductor viajan hacia el CE formando esta reacción (Figura 1b) [19].

El electrodo de referencia (ER) es el encargado de mantener un potencial de equilibrio estable y a su vez permite medir el potencial del fotoánodo.

Por último, el electrodo de trabajo (ET) es el fotoánodo recubierto por el material semiconductor donde ocurre la oxidación ($h^+ + Red_2 \rightarrow Ox_2$) que puede llegar a producir radicales hidroxilo [20]

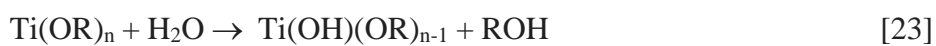
los cuales son altamente reactivos, puesto que divide compuestos inorgánicos y orgánicos, reaccionando con los compuestos contaminantes en el medio, produciendo CO₂ y agua.

2.2. Síntesis mediante sol-gel

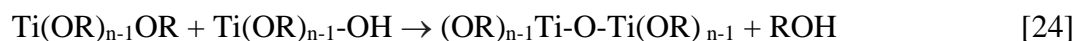
Este método implica la transición de un sistema en estado líquido “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico) a una fase sólida denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida) [21].

2.2.1. Sol. Para llegar a la formación inicial del sol, ocurre una serie de reacciones que inicia por la hidrólisis y termina en una posterior policondensación, llevando a la producción final de hidróxido u óxido, dependiendo de las condiciones manejadas durante el proceso [22].

La hidrólisis inicia con una reacción del precursor metálico (alcóxido de titanio) en presencia de agua, produciendo hidróxidos metálicos o hidratados óxidos:



Luego de que la hidrólisis ocurre, se presenta la condensación de las moléculas que fueron hidrolizadas parcialmente, que lleva a la precipitación de las partículas, permitiendo las uniones Ti-O-Ti y una liberación de alcoholes que ocurren de acuerdo a la siguiente reacción:



Existen dos alternativas (métodos) para la hidrólisis:

2.2.1.1. Síntesis en fase alcohólica. Hidrólisis controlada en medio alcohólico con cantidades estequiométricas o sub-estequiométricas de agua, que da lugar a la formación de polímeros inorgánicos [25, 26].

Estudios previos han llevado a cabo este proceso mediante el uso del precursor de titanio en un solvente alcohólico como agente ligante para iniciar la hidrólisis buscando mejorar la adherencia de las partículas, y acetil-acetona para acomplejar el alcóxido que se va formando a medida que

retarda la reacción [27,28, 29, 30, 31, 32, 33]. El tamaño de partícula mediante este procedimiento tiene valores en el orden de los nanómetros (20-1000 nm) [30,34].

2.2.1.2. Síntesis en fase acuosa: Hidrólisis con un exceso de agua seguida de peptización en medio ácido o básico, que da lugar a partículas sub-micrométricas [35,36].

En la figura 2 se observa el proceso de la formación de las partículas nanométricas generadas por la nucleación y la producción de partículas primarias del óxido hidratado (TiO₂), las cuales se agregan en forma de clusters largos, formando partículas mayores. Seguido a esto, ocurre una lenta peptización (fragmentación) con ácidos fuertes con aniones no complejos (p. ej. HNO₃, HCl, HClO₄) de los agregados dando lugar a partículas nanométricas cuyo tamaño final es determinado por la competencia entre las acciones de peptización (desagregación) y re-agregación de partículas ya peptizadas que pueden crecer en periodos de tiempo extendidos para finalmente formar soles estables translúcidos [37,38,39].

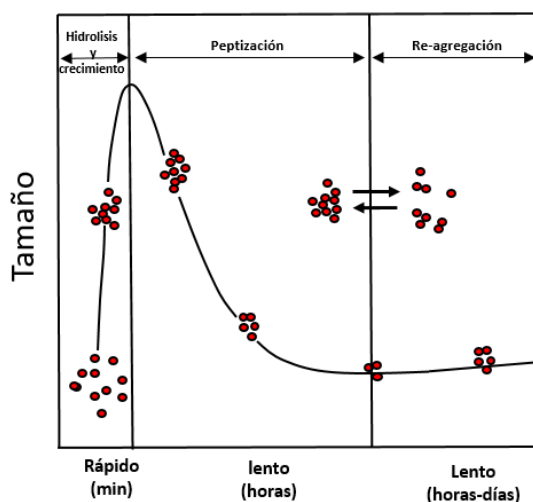


Figura 2. Descripción esquemática del crecimiento y peptización de coloides de TiO₂ (tamaño y tiempo no están a escala). Adaptado de Gao Y.(Ed). (s.f.). The kinetics of the process of peptization during the hydrolysis of Titanium nanoparticle.

A través del proceso de hidrólisis con exceso de agua, el crecimiento de los coloides de TiO₂ proporciona mayor formación específica y mayor rugosidad, de interés en la fotocatalisis [40]. Se ha encontrado que un pH muy por debajo del punto isoeléctrico de la Anatasa ($pH_{IEP} = 4.7 - 6.7$), por ejemplo, entre el rango pH de 1-2, la superficie del TiO₂ tendrá una carga positiva neta produciendo un sol no agregado [35].

Con el fin de extender la respuesta fotocatalítica del TiO₂, el material puede modificarse incluyendo elementos metálicos que pueden llevar a la formación de centros de recombinación y aumentar la inestabilidad del fotocatalizador [20] o con elementos no metálicos como el Azufre, que puede sustituir el oxígeno (dopaje aniónico) conduciendo al estrechamiento de la banda prohibida [41].

2.2.2 Gel. La gelificación del material semiconductor consiste en un proceso térmico que inicia con un secado a temperatura <100 °C, permitiendo la eliminación de compuestos volátiles, alcoholes, compuestos orgánicos y agua. Por último una calcinación donde se elimina el agua enlazada químicamente y ocurre la densificación del gel en el sustrato y se completa la cristalización (comúnmente a anatasa) [42, 43, 44, 45]. Las partículas sintetizadas por sol-gel teniendo en cuenta el método precipitación-peptización producen películas más compactas debido a la interpenetración de las unidades poliméricas durante la gelificación y secado. Cuanto mayor es la repulsión entre las partículas en la peptización, menor es la agregación, y durante el secado se empaquetan en forma compacta, generando películas microporosas [37].

2.3. Dip-coating

El sol formado se deposita en un material que funciona como soporte. Teniendo afinidad química con el TiO₂, el Ti evita que se lleguen a formar centros de recombinación que disminuyan la actividad fotocatalítica que se presenta cuando se utilizan otros soportes como acero o vidrio,

donde los iones del sustrato migran hacia la película y forman especies extrañas que pasivan el material [37].

La deposición se realiza por medio de una técnica llamada dip-coating, la cual consta de 3 etapas, tal como se observa en la Figura 3 [46,47].

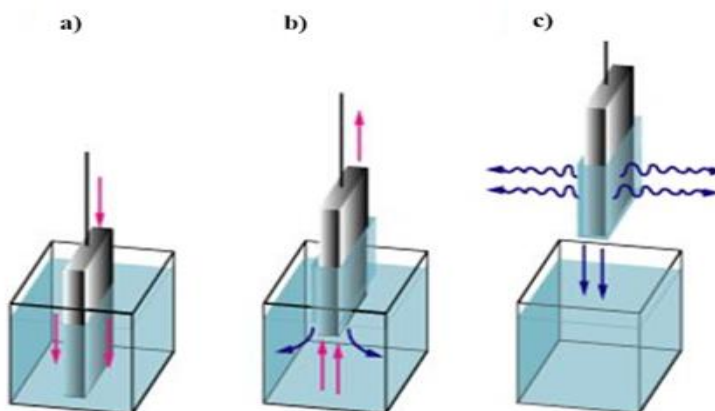


Figura 3: Etapas de la técnica dip-coating: a) Inmersión b) Deposición c) Evaporación (Formación de película) Adaptada de: Siqueira T., Nascimento J., Campos S. y Fraga C. (2013). Evaluation of the influence of surface treatment on mechanical properties of gas diffusion layer for PEMFC.

Ocurre una inmersión del soporte en el sol y posterior extracción a una velocidad constante, permitiendo un control en el espesor de la capa que se forma [32]. La cantidad de veces que se sumerge el soporte en el sol, va a indicar la cantidad de capas que posee el material, obteniendo así películas de diferentes espesores, las cuales influyen en las propiedades morfológicas y electroquímicas de este material.

3. Estado del arte

Para el desarrollo de la síntesis de los soles de TiO₂, se han utilizado como precursores de titanio Haluros de Ti [48], Titanatranes [49], compuestos derivados del metal y carboxilato de Ti [50],

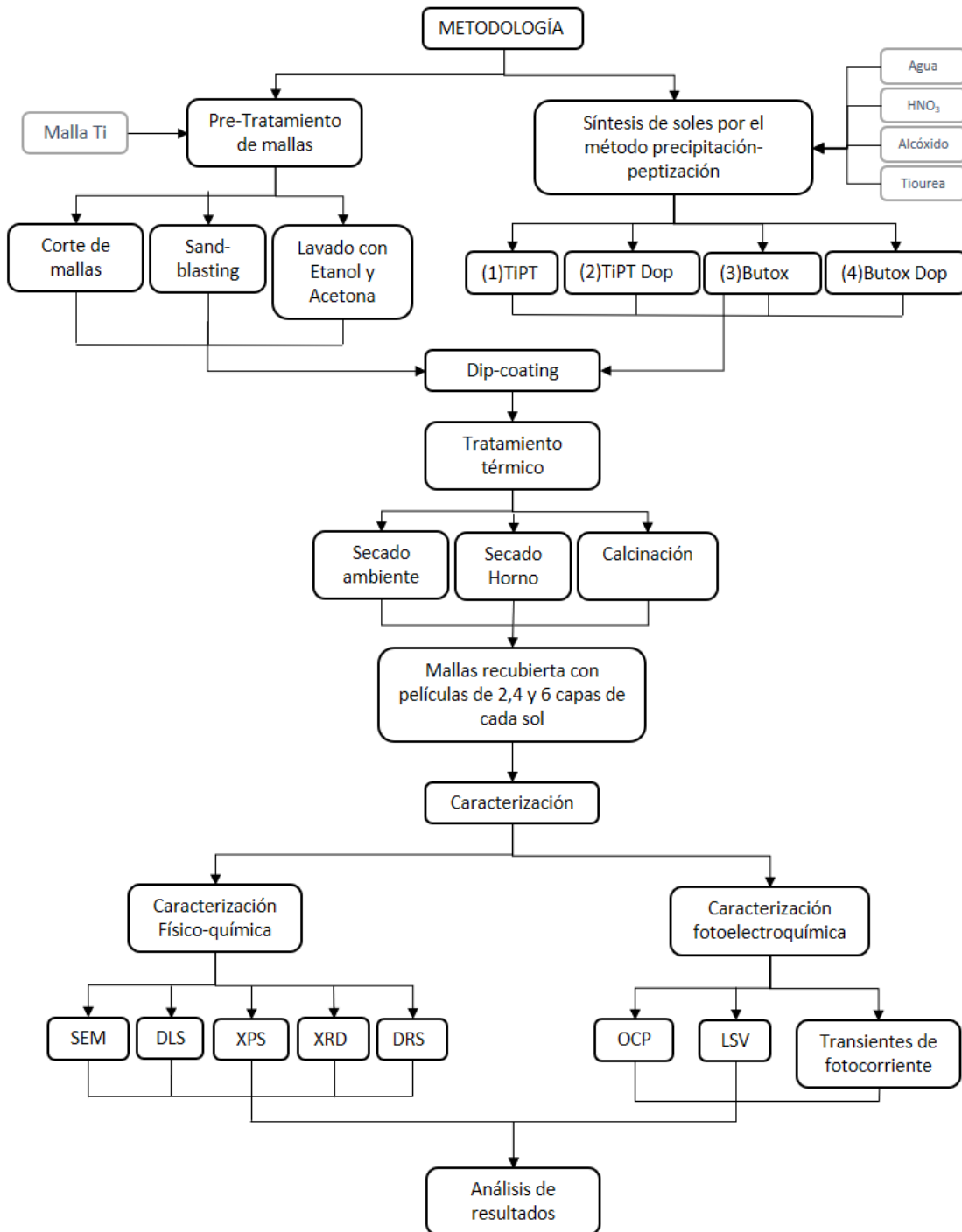
sulfatos de Ti [51] y alcóxidos de Ti. Según Cargnello M., Gordon T. y Murray C., los alcóxidos de titanio son los precursores más utilizados en la preparación de nanopartículas de TiO₂, especialmente en el método sol-gel [52]. Los más comunes y comercialmente disponibles son tetraisopropóxido de titanio, butóxido de titanio y tert-butóxido de titanio. En el grupo de investigación GIMBA los precursores más trabajados en la síntesis alcohólica de TiO₂ son Tetra-isopropóxido de titanio [20,24] y Butóxido de Titanio [8,33]. Sin embargo, hasta el momento no se ha empleado la síntesis acuosa, por lo que sería de gran interés explorar el uso de estos mismos precursores, a semejanza a como se ha realizado para la síntesis alcohólica.

Anderson, et al., realizaron modificaciones de las relaciones molares [H₂O/alcóxido de titanio] entre 200 y 300, y [ácido/alcóxido de titanio] entre 0.08 y 1.2, obteniendo que cuando la relación molar entre el agua y el alcóxido de titanio es de 200, la estabilidad del sol solo se daba a relaciones de ácido y alcóxido entre 0.1 y 1.0. Pero, al tener una relación [H₂O/alcóxido de titanio] de 300, la estabilidad del sol se mantenía sin importar la variación de la relación [ácido/alcóxido de titanio]. No se encuentran registros de una relación mayor entre [H₂O/alcóxido de titanio], por esta razón se decidió aumentar a 400 la relación [H₂O/alcóxido de titanio] y mantener en 0.6 la relación [ácido/alcóxido de titanio].

Estudios previos han demostrado que el método de dip-coating empleado para la deposición del sol en el soporte, influye en la morfología y la actividad fotoelectrocatalítica del material con la variación del número de capas depositado. Tirado, S. y Valenzuela M.A, realizaron la síntesis del TiO₂ por medio del método sol-gel en fase alcohólica, dopándolo con Pd, y encontraron que con el aumento del número de capas entre 1 y 3, la distribución superficial volvía más homogénea la película [53]. Palomar, F., por medio de la síntesis del TiO₂ realizada también en base alcohólica y experimentando la influencia en la actividad fotocatalítica del material a medida que aumentaba

el número de capas en 1, 5, 10, 15 y 20, encontró que la eficiencia de este era proporcional al número de capas, sin excederse el número óptimo [54]. Por otro lado, Malagutti, A. et al, realizaron la síntesis en una solución acuosa polimerizando con un alcohol, y analizaron las propiedades fisicoquímicas y fotoelectroquímicas variando las capas en 1, 2 y 4, encontrando que, con el aumento del número de capas, había un aumento en la actividad fotoelectrocatalítica del material [55].

4. Metodología



4.1. Pre-tratamiento de mallas

En todos los casos se utilizó malla de titanio SH0166 Titanium Mesh (Ti Mesh) como soporte para el semiconductor, la cual se cortó con dimensiones de 22.85 x 18.3 mm y una aleta auxiliar de 45 mm para el proceso de dip-coating como se muestra en la Figura 4. Se sometió a un proceso de Sand-Blasting comercial con el fin de obtener un aumento de la rugosidad del soporte mejorando la adherencia del recubrimiento al crearle puntos de anclaje, aumentar el área superficial y mejorar su mojabilidad por el incremento en la capacidad de retención de la fase acuosa precursora de TiO₂ [20,57,58]. Luego se sumergió en un baño ultrasonido BRANSON 1510 durante 20 minutos en Etanol y posteriormente en Acetona durante otros 20 minutos para después ser secada al ambiente.

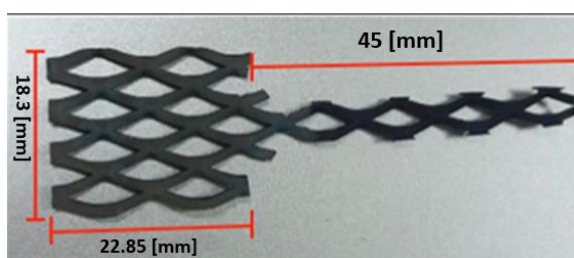


Figura 4. Dimensiones soporte

4.2. Síntesis de soles acuosos de TiO₂ por el método precipitación-peptización

Se obtuvieron soles particulados de TiO₂ en medio acuoso por el método precipitación-peptización. Para esto se tomaron como referencia procedimientos empleados en investigaciones anteriores [59].

Se prepararon 4 soles en medio acuoso analizando el efecto de los precursores (Tetra-isopropóxido de titanio (TiPT) y Butóxido de titanio (Butox)) y la presencia del dopaje con Azufre (S) utilizando la misma cantidad de TioUrea para cada caso [20]. Se tomaron como base de cálculo, 5 mL del precursor de titanio para cada sol y se mantuvieron relaciones molares [H₂O/alcóxido de

titanio]=400 y [ácido/alcóxido de titanio]=0.6 para cada uno de estos soles. Los soles sintetizados fueron preparados de la siguiente manera:

En 4 balones de fondo redondo sellados se realizaron las siguientes mezclas en agitación vigorosa de 600 rpm durante 5 minutos:

1. Balón 1: 117 mL de agua MilliQ, 1.5 mL de HNO₃.
2. Balón 2: 117 mL de agua MilliQ, 1.5 mL de HNO₃ y 0.0465 g de TioUrea.
3. Balón 3: 115 mL de agua MilliQ, 1.3 mL de HNO₃.
4. Balón 4: 115 mL de agua MilliQ, 1.3 mL de HNO₃ y 0.0465 g de TioUrea.

Posteriormente se agregaron 5 mL del precursor (TiPT para los balones 1 y 2, y Butox para los balones 3 y 4), dejando durante 1 hora con la misma agitación. Todos los balones se colocaron bajo reflujo a 80°C durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, el sistema de reflujo fue retirado y las muestras se mantuvieron a 80 °C durante 1 hora adicional con el fin de evaporar los alcoholes formados durante la condensación.

Finalmente, los balones se sellaron de nuevo y se colocaron en reflujo con condensadores y agua de enfriamiento junto con un aumento de temperatura a 85 °C durante 15 horas, y por último, se enfriaron a temperatura ambiente. Los soles se identificaron como (1) TiPT, (2) TiPT Dop, (3) Butox y (4) Butox Dop, según su alcóxido precursor y la ausencia o presencia de dopaje (Apéndice B).

4.3. Dip-Coating

Las películas de TiO₂ se depositaron con los soles a temperatura ambiente sumergiendo la malla de titanio en ellos por medio de un equipo de dip-coating a una velocidad de inmersión-retiro de 3 cm/min. Entre cada deposición se realizó un tratamiento térmico para concluir lo que es una capa.

4.4. Tratamiento térmico y calcinación

Después de cada inmersión se secó la película a temperatura ambiente durante 10 minutos y luego en un horno Heraeus T5050 a 120 °C por otros 10 minutos entre cada deposición.

Por último, se calcinaron las mallas en una mufla Terrigeno a 450 °C utilizando rampas de calentamiento con aumento de 3 °C/min de 25-100 °C, manteniéndose a esta temperatura durante 1 hora, seguida de una rampa de 100–450 °C y manteniéndose por 1.5 h (Apéndice C) con el fin de obtener películas de TiO₂ con buena cristalinidad en fase Anatasa [60].

Al final se obtuvieron películas de 2, 4 y 6 capas que se nombraron como (1) TiPT XC, (2) TiPT Dop XC, (3) Butox XC y (4) Butox Dop XC según el sol depositado, donde X toma el valor respectivo del número de capas, obteniendo un total de 12 muestras.

Se obtuvieron mallas de titanio con capas de TiO₂ preparadas por el método sol-gel en fase acuosa y en fase alcohólica, y como blanco de referencia fue elaborada una malla de titanio con la misma metodología exceptuando la deposición del sol.

4.5. Caracterización

4.5.1. Caracterización físico-química

4.5.1.1. Tamaño de partícula. La determinación del diámetro hidrodinámico de partícula se realizó mediante mediciones de dispersión de luz dinámica (Dynamic Light Scattering, DLS, por sus siglas en inglés) con el equipo Zetasizer ZS90 (Malvern Instruments) equipado con un rayo láser de Helio-Neón de 632 nm en un ángulo fijo de 90° a 22 °C.

4.5.1.2. Morfología y composición superficial. El análisis morfológico de las películas de 6 capas de cada uno de los soles se obtuvo mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM, por sus siglas en inglés) en el Microscopio Quanta Feg 650 con emisión de campo tomando imágenes a alto vacío, con voltaje de aceleración de 25 kV. El análisis

de espesor se realizó a las películas de 6 capas de los soles preparados sin dopante ((1) y (3)), para ello se inmovilizó en Baquelita una pieza de la malla recubierta y se desbastó con papel abrasivo iniciando con lija 200 hasta 1500, seguido de un pulido con Alúmina 3M. Los grosores fueron medidos mediante un microscopio FEI Quanta 650 FEG (5000X).

El análisis de la composición química superficial se realizó mediante análisis de espectroscopia fotoelectrónica por rayos x (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, por sus siglas en inglés) que se llevó a cabo con la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS-ACenteno de SPECS con un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al K α monocromatizada (FOCUS 500) a 100 W en modo focused. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales. La compensación de la carga superficial se controló para algunas muestras utilizando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) operado a 28 μ A y 1 eV.

3.5.1.3. Fase cristalina: La fase cristalina presente se determinó utilizando Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction, XRD, por sus siglas en inglés) por medio de un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 con Geometría DaVinci, el cual opera a 40 kV y 40 mA con un rango de registro entre 30 y 50 (2θ) en 2 intervalos, sin filtro son tipo de barrido A pasos, durante 1 hora.

4.5.1.4. Ancho de banda prohibida (band gap). El Band-Gap de los materiales se evaluó con espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis a las películas de 6 capas de cada uno de los soles utilizando un espectrofotómetro UV-VIS marca Analytik Jena, modelo Specord 210 Plus con doble haz y esfera de integración desde 390 hasta 900 nm. El análisis y cálculo de los valores de Band-Gap se hicieron utilizando la Función Modificada de Kubelka-Munk (Apéndice D).

4.5.2. Caracterización fotoelectroquímica de las películas de TiO₂. Las medidas electroquímicas y fotoelectroquímicas fueron obtenidas del Potenciostato/galvanostato

Autolab/PGSTAT302N y analizadas con el software NOVA 2.1. Se empleó una celda fotoelectroquímica con 3 electrodos utilizando como electrodo de referencia Ag/AgCl 3M de KCl/metrohm, como contraelectrodo una barra de grafito de alta pureza y como electrodo de trabajo las mallas con las películas de TiO₂ y S-TiO₂ con diferentes precursores, las cuales se recubrieron previamente con esmalte transparente por la cara opuesta a la expuesta a la luz con el fin de eliminar señales diferentes a las producidas por el área expuesta, se lijó la aleta para eliminar los residuos de la calcinación, y finalmente, la aleta auxiliar fue recubierta con silicona térmica aislante cumpliendo el mismo propósito de la aplicación del esmalte. El área geométrica expuesta a la luz para cada muestra fue 1.81 cm².

Esta caracterización se realizó utilizando Perclorato de Sodio (NaClO₄) 0.1 M en agua desionizada como electrolito soporte, el cual se agitó y burbujó con N₂ durante 10 minutos para desplazar el oxígeno disuelto en la solución. Como fuente de irradiación se utilizó una lámpara Newport 66485- 300XF-R1 Xenon light source Ozone free F/1 Asphere con 250 W de potencia a una distancia de 20 cm de la celda. El espectro de la lámpara se encuentra en el Apéndice E y el montaje experimental de las pruebas fotoelectroquímicas se encuentra en el Apéndice F

4.5.2.1. Potencial a circuito abierto: Se realizaron pruebas de potencial a circuito abierto (Open Circuit Potential, OCP, por sus siglas en inglés) en electrolito soporte con el fin de obtener potenciales fotogenerados al irradiar las películas con luz y evaluar la estabilidad y recuperación de estas, sometiéndolas a ciclos de luz y oscuridad con una duración de 120 s y 60 s respectivamente, seguidas de un periodo de recuperación en oscuridad de 900 s.

4.5.2.2. Voltametría de barrido lineal: Las pruebas de voltametría de barrido lineal (Linear Sweep Voltammetry, LSV, por sus siglas en inglés) se realizaron en electrolito soporte con luz intermitente desde el potencial de OCP hasta 1.2 V, con una velocidad de barrido de 10 mV/s en

sentido anódico, para evaluar el comportamiento fotoelectrocatalítico del material con luz y en oscuridad.

4.5.2.3. Transientes de fotocorriente: Se hicieron en electrolito soporte y luego en electrolito soporte contaminado para estudiar la afinidad del material ante la presencia de este contaminante. Entre los distintos contaminantes destaca el fenol, ya que es denominado como un contaminante “modelo” frecuentemente presente en los vertidos industriales, y su uso es habitual en la industria petroquímica, química y farmacéutica [56]. Esta prueba se realizó con 50 ppm de fenol, aplicando un potencial de 0.5 V durante 100 s.

5. Análisis de resultados

5.1. Caracterización físico-química

Siguiendo el protocolo de síntesis descrito en la metodología se obtuvieron soles de tonalidad blanca/transparente (Apéndice G) y su pH fue de 1.41 utilizando como precursor TiPT, 1.04 para TiPT Dop, 1.11 para Butox y 1.01 para Butox Dop. Esta disminución en el pH de los soles dopados es causada por la TioUrea en la síntesis. Debido a que el pH está muy por debajo del punto isoelectrico del TiO₂, se formaron soles particulados desagregados.

5.1.1. Tamaño de partícula. El diámetro hidrodinámico de las partículas en el sol fue de 36 nm y 28 nm en los soles de TiPT y Butox, respectivamente, mientras que para las partículas de TiPT Dop y Butox Dop fue de 40 nm y 41 nm (Apéndice H), respectivamente.

Estos diámetros hidrodinámicos se atribuyen al método de síntesis con lenta peptización en base acuosa, y a la alta repulsión electrostática de las partículas debido a su carga superficial positiva

que fue otorgada por el carácter ácido de los soles sintetizados cuyo pH \sim 1 está por debajo del punto isoelectrico del TiO₂ (pH=6) [61].

5.1.2. Morfología y composición superficial. En la figura 5 se presentan las micrografías del blanco y las mallas preparadas por el método precipitación-peptización con 6 capas de recubrimiento para los diferentes precursores (TiPT y Butox) y su dopaje.

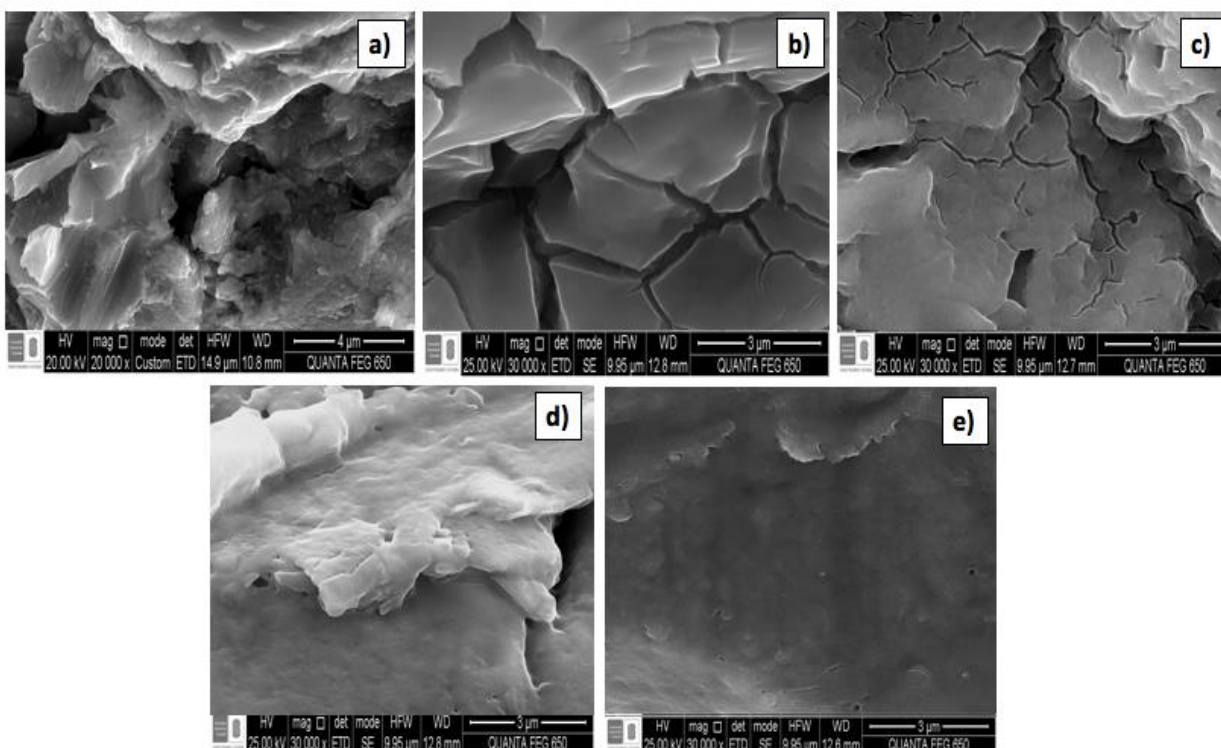


Figura 5. Micrografía SEM a 30.000 aumentos de mallas con 6 capas preparado por precipitación peptización a diferentes precursores: a) Blanco b) TiPT c) TiPT Dop d) Butox y e) Butox Dop.

En la Fig. 5b se observa que cuando el precursor es TiPT, hay una gran presencia de agrietamientos. Cuando el precursor TiPT se modifica con el agente dopante (Fig. 5c), su superficie mejora, brindándole homogeneidad a la película, aunque se siguen presentando grietas. La desagregación en el sol es menor, formando más aglomerados, lo que provoca que en el

momento de formar las películas luego del tratamiento térmico, se genere una contracción que conlleva a un mayor espesor y como consecuencia una mayor cantidad de grietas (Fig. 5d) [19].

Por último, cuando el precursor es Butóxido (Fig. 5d y 5e), la contextura es compacta y uniforme, con poca cantidad de grietas en su superficie que mejoran con el dopaje. En este caso, las partículas presentan mayor desagregación, provocada por una repulsión mayor de las partículas en el sol debido al pH de carácter tan ácido que tiene, haciendo que durante el secado se empaquetaran en forma compacta.

En la figura 6 se encuentra la micrografía SEM del espesor de las películas de 6 capas preparadas mediante precipitación-peptización a partir de los dos alcóxidos de titanio utilizados (Butóxido de titanio y TiPT).

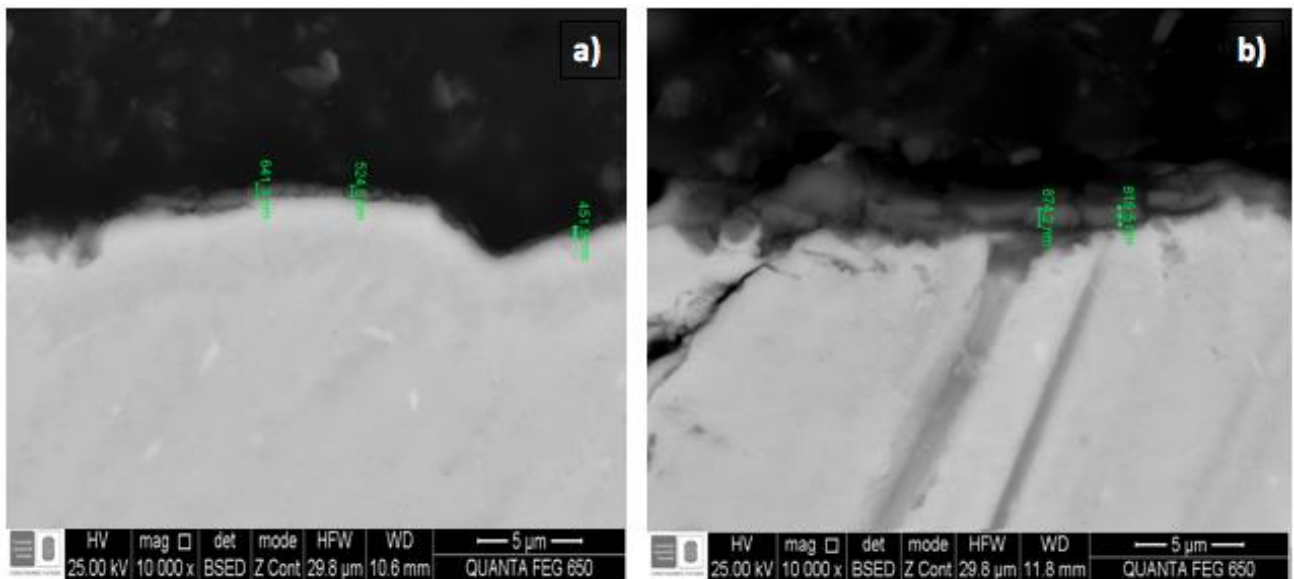


Figura 6. Micrografías SEM a 10.000 aumentos de espesores de películas de 6 capas de: a) Butox b) TiPT

Se puede observar que el espesor medido es del orden de los nanómetros y va desde 452-642 nm para las películas formadas a partir del sol con Butox, y de 816-875 nm para las películas

formadas a partir del sol con TiPT. El TiO₂ obtenido a partir de Butox que presentó menor tamaño de partícula (diámetro hidrodinámico), llevó a un menor espesor de la película formada.

La composición superficial de las películas se encuentra en la tabla 2, obtenida de la cuantificación de los espectros generales de XPS (Figura 7) en los cuales se ve la presencia de Titanio y Oxígeno para todas las películas y la presencia de S para las películas dopadas, lo que evidencia el dopaje con S, aunque esté en baja proporción. El carbono C1s (BE=284,8 eV) se utilizó para calibrar la energía de enlace de los espectros.

Tabla 1

Composición superficial de (1) TiPT, (2) TiPT Dop, (3) Butox y (4) Butox Dop

Elemento	(1)TiPT		(2)TiPT Dop		(3)Butox		(4)Butox Dop	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
Ti	42.47	17.59	44.34	19.44	40.52	16.19	38.22	15.33
O	30.56	37.88	33.44	43.86	27.5	32.88	30.59	36.72
N	-	-	0.11	0.17	-	-	0.08	0.11
S	-	-	1.91	1.25	-	-	1.91	1.14
C	26.97	44.53	20.19	35.28	31.98	50.93	29.2	46.7

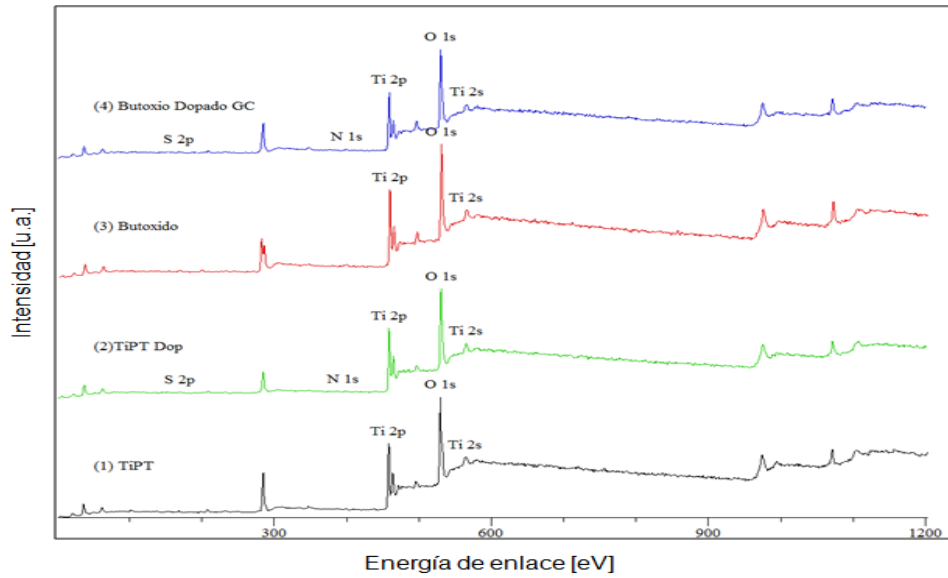


Figura 7. Espectro XPS de TiO₂ y S-TiO₂ preparados con (1) TiPT, (2) TiPT Dop, (3) Butox y (4) Butox Dop

5.1.3. Fase cristalina. En la figura 8 se encuentran los perfiles de difracción de rayos X de las películas de 6 capas preparadas a partir de los 4 soles: (1) TiPT, (2) TiPT Dop, (3) Butox y (4) Butox Dop,

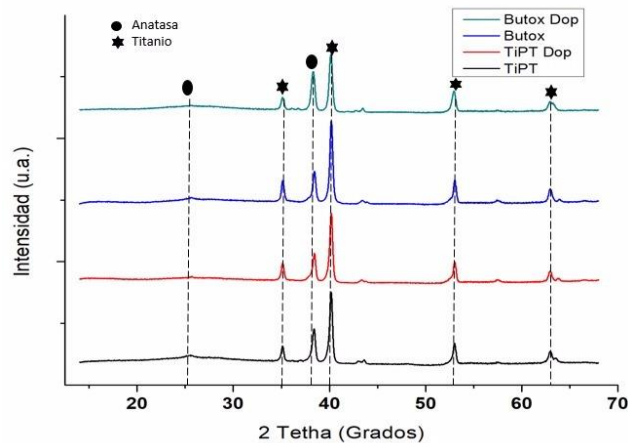


Figura 8. Perfil de difracción de rayos x

En el perfil de DRX se pueden observar picos ubicados a $2\theta = 25.5^\circ$ y 38.4° , los cuales corresponden a las reflexiones $\{1\ 0\ 1\}$ $\{0\ 0\ 4\}$ de la fase anatasa. Estos picos corresponden a la

fase cristalina anatasa. Sin embargo, la intensidad de estos picos es baja, lo cual puede atribuirse al pequeño espesor de las películas. También se encuentran en el perfil, los picos característicos del Ti que fue empleado como material de soporte. Estos patrones de XRD muestran a la anatasa como única fase cristalina [62].

5.1.4. Ancho de banda prohibida (Band gap). Para estimar el ancho banda prohibida de las películas se utiliza la gráfica de Tauc, con $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$ (eje de abscisas) vs Energía de fotones (eje de ordenadas) donde $F(R)$ es el valor de la función de kubelka Munk aplicada a los valores de reflectancia corregida, como se muestra en la figura 9. Los valores obtenidos son mostrados en la Tabla 2.

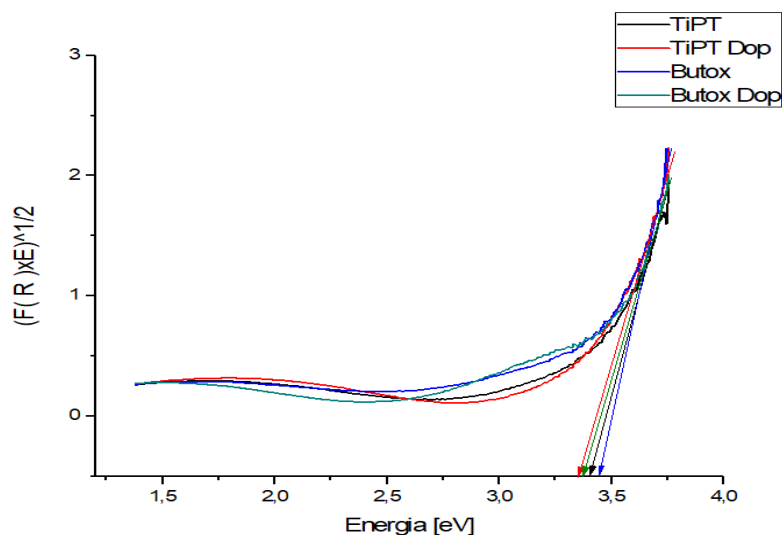


Figura 9: Grafica de Tauc para la determinación de band-gap de las películas de TiO₂ y S-TiO₂ preparadas a partir de TiPT, TiPT dop, Butox y Butox dop.

El band gap de las películas de (2) TiPT Dop y (4) Butox Dop fue ligeramente menor que el de sus homólogos sin dopar de (1) TiPT y (3) Butox, lo que supondría la incorporación de S en la

estructura del TiO₂. También se puede evidenciar que el material con el menor ancho de banda prohibido fue el sintetizado utilizando TiPT Dop.

Tabla 2

Band-Gap de las películas de TiO₂ y S-TiO₂

Película	(1)TiPT	(2)TiPT Dop	(3)Butox	(4)Butox Dop
Band- gap [eV]	3.40	3.35	3.44	3.37

5.2. Caracterización fotoelectroquímica

El efecto del número de capas y del dopaje para cada precursor fue estudiado teniendo en cuenta su comportamiento fotoelectroquímico mediante las técnicas de OCP, LSV y transientes de fotocorriente.

5.2.1. Potencial a circuito abierto. En la figura 10 se observan los cambios en el comportamiento del fotopotencial de las películas como consecuencia de las modificaciones en el número de capas.

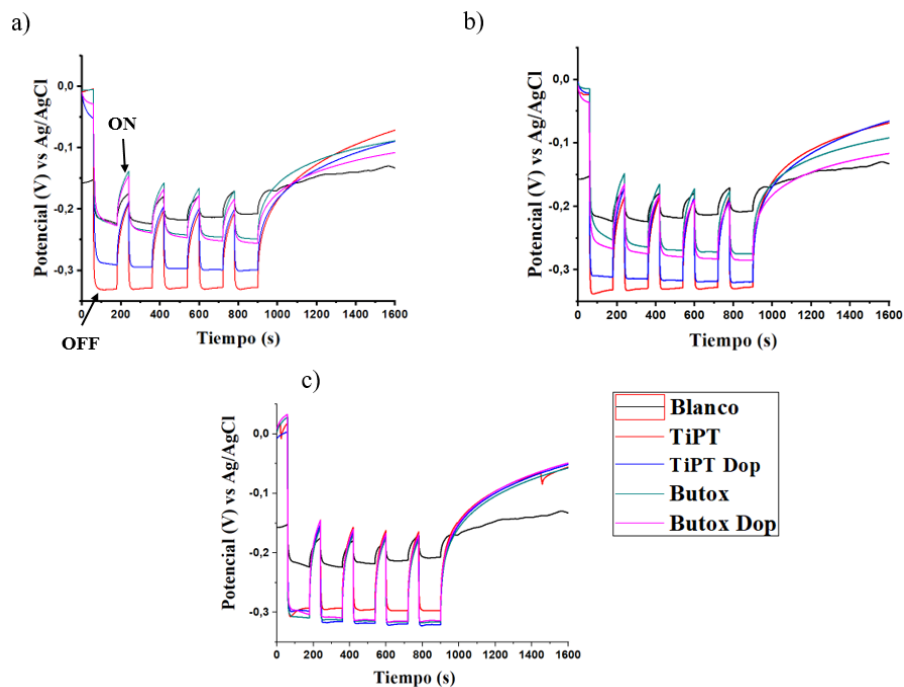


Figura 10. Potencial a circuito abierto de la variación de los soles para: a) 2 capas b) 4 capas c) 6 capas

El fenómeno que ocurre en el OCP, lleva un comportamiento característico de semiconductor tipo n [63] en todas las gráficas, que inicia con un potencial en reposo y en el momento de ser irradiado por luz (ON), se generan los pares e^-/h^+ , y como los huecos son transferidos más rápidamente, la banda de conducción hace que el material quede cargado negativamente y por ende la medida de potencial se dirige hacia valores cada vez más negativos (fotopotencial). Luego hay un equilibrio entre la recombinación y la generación de los pares e^-/h^+ y el potencial se estabiliza [64], y cuando vuelve a haber interrupción de luz (OFF), los electrones se recombinan y ocurre una relajación del fotopotencial, permitiéndolo volver a su estado inicial.

Teniendo en cuenta esto, en la figura 10 se puede observar que cuando el precursor es TiPT: i) el número de capas no tiene una tendencia marcada puesto que el valor de fotopotencial se mantiene con muy pocas variaciones para cada caso, ii) el dopaje no tiene efecto significativo en el comportamiento del material iii) la estabilidad del fotopotencial se mantiene con el tiempo. Por

otro lado, cuando el precursor es Butox: i) la respuesta es más rápida a mayor número de capas, lo que hace que la sensibilidad a la luz sea menor, provocando que la formación de pares e^-/h^+ se vea un poco más limitada, ii) el dopaje también tiene efecto en el comportamiento fotoelectroquímico, haciendo al material más sensible a la luz con un fotopotencial mayor, y por último iii) en la sexta capa se logra mantener la estabilidad con el tiempo, además de que llega a alcanzar el mismo fotopotencial que resulta de la síntesis cuando el precursor es TiPT. Para mayor comparación, en el Apéndice I se encuentra el OCP con la variación del número de capas para cada sol utilizado.

Se tomó el blanco como referencia, y se observa una baja fotoactividad, estabilidad, sensibilidad y recuperación del material. De esta manera, teniendo en cuenta el alto fotopotencial la estabilidad y la homogeneidad en su morfología, el Butóxido en su mayor número de capas es el ideal para continuar con esta investigación.

5.2.2. Voltametría de barrido lineal. En las curvas de LSV graficadas en la figura 11 se encuentra el efecto del número de capas para cada precursor.

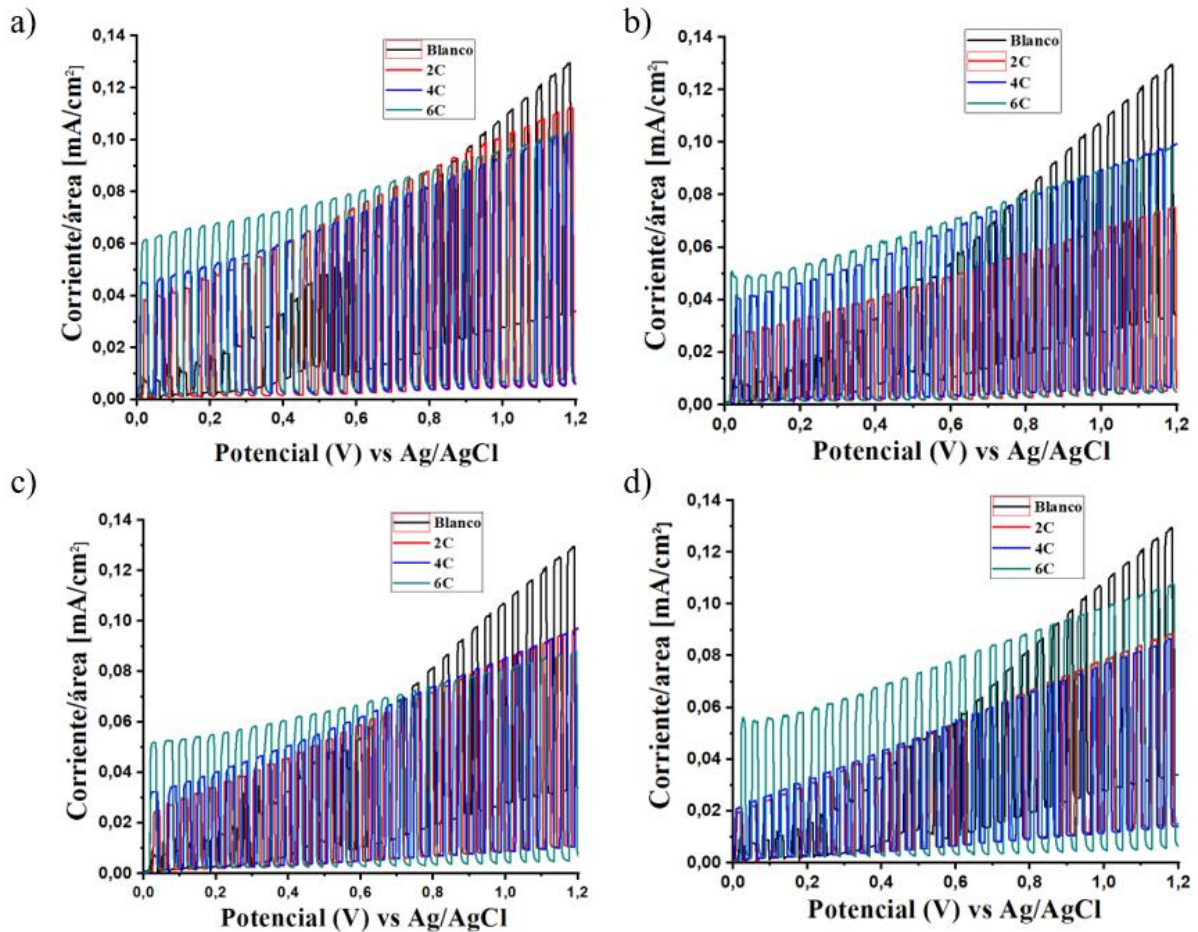


Figura 11. LSV de la variación del número de capas para cada precursor: a) TiPT b) TiPT Dop c) Butox d) Butox Dop

Teniendo en cuenta el comportamiento de todas las gráficas, se observa que a mayor número de capas se genera mayor fotocorriente inicial, también se observa un incremento y posterior caída de corriente, producidos por la presencia (ON) y ausencia de la radiación (OFF). Tomando como punto inicial el blanco de las mallas, se evidencia una generación de corriente al haber iluminación (fotocorriente), esto ocurre debido a la capa delgada de TiO₂ que se formó durante la calcinación, lo que refleja una baja fotocorriente inicial en comparación con todas las muestras, y luego conlleva a una inestable evolución del medio, indicando la necesidad de un recubrimiento.

Para las mallas que se encuentran sin dopar, se puede observar que la corriente se genera desde potenciales muy cercanos a 0 V lo que indica un comportamiento electrocatalítico que aumenta cuando es asistido por luz, mientras que en las mallas dopadas, la fotocorriente aumenta aproximadamente desde 0.1 V, lo que indica que a potenciales más bajos hay una alta recombinación de portadores de carga haciendo que la fotocorriente decaiga al inicio y vuelva a incrementar a medida que aumenta el potencial, presentándose el efecto de fotocatalisis asistida por potencial.

5.2.3. Transientes de fotocorriente. Finalmente, en la Fig. 12 se presentan las transientes de fotocorriente donde se compararon el blanco, y las 6 capas de butóxido tanto dopado como sin dopar, esto debido a la buena fotoactividad y estabilidad que se evidenció en las pruebas fotoelectroquímicas anteriores, con respecto a los demás números de capas y el otro precursor.

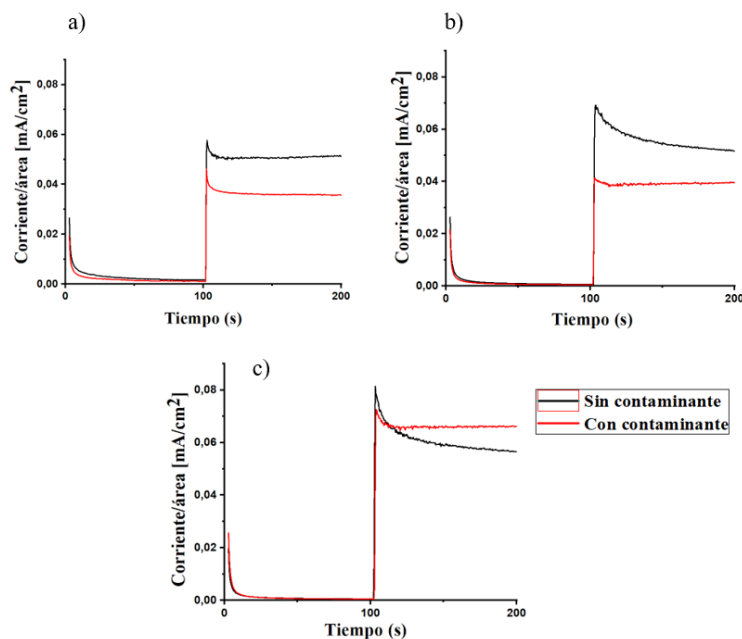


Figura 12. Efecto de contaminante en transiente de fotocorriente para: a) Blanco b) Butox de 6 capas c) Butox Dop de 6 capas

Con el fin de analizar la afinidad del material con el agente contaminante (fenol), se realizó la prueba en ausencia y presencia de este. Para el caso del blanco y el butóxido sin dopar, en el

momento de irradiación de luz, se produce una fotocorriente mayor cuando se encuentra sin contaminante, lo que indica que no hay afinidad entre el material y el fenol. Caso contrario sucede con el sol de butóxido dopado, pues la fotocorriente se hace mayor con el contaminante, lo que indica que el material está interactuando con el fenol.

6. Recomendaciones

Teniendo en cuenta que la fotoactividad y estabilidad se presentó en el mayor número de capas (6), se sugiere realizar la prueba de estos mismos parámetros con películas formadas a un mayor número de capas, y analizar qué otros factores se están relacionando a medida que este número incrementa.

Se sugiere realizar variaciones cuantitativas en la síntesis del sol, como las relaciones molares entre el alcóxido y el agua, y/o la cantidad de dopante agregado. Igualmente, se sugiere cambiar el agente contaminante por uno más simple para analizar el fenómeno de oxidación, o variar la concentración que entra en el electrolito soporte.

Analizar el efecto del pH en la síntesis de los soles, estudiando la degradación del contaminante simple.

7. Conclusiones

Se obtuvieron películas de S-TiO₂ a partir de la metodología planteada con el protocolo de la síntesis por el método precipitación-peptización, mediante el uso de los diferentes precursores de titanio (tetra-isopropóxido de titanio y butóxido de titanio), dopaje con azufre y variación del número de capas, asegurando la fase anatasa.

La morfología se vio beneficiada con el uso del dopaje, evidenciando una estructura más homogénea con el uso del butóxido de titanio como precursor.

Las películas obtenidas de TiO₂ y S-TiO₂ mostraron un buen desempeño fotoelectroquímico con este nuevo método de síntesis, especialmente con el mayor número de capas (6) depositado.

Referencias bibliográficas

1. Guarín, C. y Mera, A. (Octubre, 2011). Fotocatálisis heterogénea con TiO₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol. *Revista ingenierías universidad de Medellín*, 10 (19), 79-88.
2. Garcia, S. (2014). *Preparación de recubrimientos microestructurados de TiO₂ por proyección térmica para su utilización como fotoánodos. Tratamiento fotoelectrocatalítico de agua contaminada con un colorante azoico* (Tesis de maestría). Universidad de Barcelona, España.
3. Carbajo, J. (2013) *Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂* (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España
4. Reyes, J. (2014). *Colorantes orgánicos de origen natural utilizados como sensibilizadores de celdas solares* (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., Colombia
5. Fujishima, A. y Honda, K. (Julio, 1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38.
6. Peralta, Y., Lizcano, E., Laverde, D., Acevedo, P. y Córdoba, E. (Noviembre de 2011). Formation of TiO₂ photoanodes by simultaneous electrophoretic deposition of anatase and rutile particles for photoassisted electrolytic copper ions removal. *Quim. Nova*, 35(3), 499-504.
7. Parida, K. M., Sahu, N., Biswal, N. R., Naik B. y Pradhan, A. C. (Febrero, 2008). Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light. *Journal of colloid and interface Science*, 18(2), 231-237.

8. Carreño, M. (2014). *Desarrollo de películas de N-TiO₂/OGr soportadas en acero inoxidable y su caracterización fotoelectroquímica en la oxidación de fenol bajo luz visible*. (Tesis de maestría). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
9. Liu, R., Zhou, X., Yang, F. y Yu, Y. (Noviembre, 2014). Combination study of DFT calculation and experiment for photocatalytic properties of S- doped anatase TiO₂. *Applied Surface Science*, 319, 50-59.
10. Gutiérrez, M. P. y Castellanos, M. A. (2011). Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO₂. *Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 4(1), 67-73, doi: <http://dx.doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2011.1.50990>.
11. Espinosa, S. y Monsalve, M. (2015). *Evaluación de la degradación de un surfactante aniónico empleado en el recobro químico del petróleo con S-TiO₂ en suspensión y luz visible en un fotorreactor tubular*. (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
12. Balasubramanian, G., Dionysiou, D.D., Suidan, M.T., Subramanian, V., Baudin, I., Laîné, J.M y Mater, J. (Febrero, 2003). *Journal of Materials Science*, 38(4), 823-831.
13. Pedraza-Avella, J., Barrera, K., Pedraza, J. y Cataño, D. (Marzo, 201). Photoelectrochemical Hydrogen production from aqueous solution containing Cyanide using Bi₂MNbO₇(M=Al, Fe, Ga, In) films on stainless steel as photoanodes. *Topics in catalysis*, 54(1-4), 244-249.
14. Thamaphat, K., Limsuwan, P. and Ngotawornchai, B. (2008) Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM. *Kasetsart Journal: Natural Science*, 42, 357-361.
15. Alcober, C., Alvarez, F., Bilmes, S. A. y Candal, R. J. (2002). Photochromic W-TiO₂ membranes. *Journal of materials science letters*, 21, 501-504.

16. Esquivel, K. (2008). *Desarrollo de un electrodo a base de fibra óptica recubierto con TiO₂ incorporado en un reactor fotoelectroquímico para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con colorantes textiles mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada* (Tesis de maestría). Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, s.c, México.
17. Ardila, L. F., y Fuentes, S. N. (2011). *Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno, N-TiO₂* (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
18. Linsebigler, A., Lu, G. y Yates, J. (Mayo, 1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 1(95), 735-758.
19. Bilmes, S. A., Candal, R. J., Arancibia, A. y Rodríguez, J. (Ed). (2001). Fotocatálisis asistida por potencial. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Madrid, España: CYTED.
20. Cardozo, J. C. (2016). *Evaluación de la estabilidad y fotoactividad de S-TiO₂ soportado sobre mallas metálicas para la degradación del surfactante Shell Enordet O242 presente en aguas de producción de petróleo utilizando un reactor tubular y luz visible*. (Tesis de maestría). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
21. Fernández, A. y Guzmán, A. (2007). *Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel*. (Tesis de pregrado). Universidad del Cauca, Valle del Cauca, Colombia.
22. Saif, M., Aboul-Fotouh, S. M. K., El-Molla, S. A., Ibrahim, M. M. e Ismail, L. F. M. (Eds) (2012) Improvement of the structural, morphology, and optical properties of TiO₂ for solar

- treatment of industrial wastewater. *En: Nanotechnology for Sustainable*. 101-111, doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-05041-6_8.
23. Rojas, M. (2012). Diseño y Síntesis de materiales “a medida” el método sol-gel. Madrid, España: UNED .
 24. Buitrago, Y. y Cuspoca, J. (2013). *Evaluación del efecto del flúor como co-dopante del TiO₂-N en el proceso fotoelectrocatalítico bajo luz visible de reducción de mercurio y oxidación de cianuro* (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Colombia.
 25. Yoldas, B. (Marzo, 1986). Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters. *Journal of material science*, 21(3), 1087-1092.
 26. Xu, Q. y Anderson, M. (Julio, 1994). Sol–Gel Route to Synthesis of Microporous Ceramic Membranes: Preparation and Characterization of Microporous TiO₂ and ZrO₂ Xerogels. *Journal of the american ceramic society*, 77(7), 1939-1945.
 27. Blanco, E., González-Leal, J. M. y Ramírez-del Solar, M. (Septiembre, 2015). Photocatalytic TiO₂ sol-gel thin films: Optical and morphological characterization. *Solar energy*, 122, 11-23.
 28. Cipagauta, S., Gómez, J. R., Tzompantzi, F., Hernández, A. y Rojas, H. (Julio, 2012). Síntesis sol-gel de dióxido de titanio para el proceso de fotodegradación. *Revista ciencia en desarrollo*, 4(1), 187-202.
 29. Martínez, V. C., Matejovab, L., Millac, A., Cruz, G., Solís, J. L. y Gómez, M. M. (Julio, 2015). Obtención de partículas de TiO₂ por sol-gel, asistido con ultrasonido para aplicaciones fotocatalíticas. *Rev Soc Quím*, 81(3), 201-211.
 30. Ochoa, Y., Ortégón, Y. y Rodríguez, J. (Marzo, 2010). Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 52, 29-40.

31. Bart, N., Zimmermann, M., Becker, A., Graumann, T., Garnweitner, G. y Kwade, A. (Enero, 2015). Influence of TiO₂ nanoparticle synthesis on the properties of thin coatings. *Thin solid films*, 574, 20-27.
32. Pardo, F. (2015). *Caracterización fotoelectroquímica de películas delgadas de N-TiO₂/OGr soportadas en mallas de acero inoxidable AISI 304 en soluciones acuosas de glicerol* (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
33. Jaramillo-Gutiérrez, M. I., Rivero, E. P., Cruz-Díaz, M. R., Niño-Gómez, M. E. y Pedraza-Avella, J. A. (Enero, 2016). Photoelectrocatalytic hydrogen production from oilfield-produced wastewater in a filter -press reactor using TiO₂-based photoanodes. *Catalysis today*, 266, 17-26.
34. Vargas, M., Ochoa, Y., Ortega, Y., Mosquera, P. y Rodríguez, J. (Julio-Diciembre, 2011). Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Revista científica Ingeniería y desarrollo*, 29(2), 186-201.
35. Xu, Q. y Anderson, M. (Mayo, 1991). Synthesis of porosity controlled ceramic membranes. *Journal of materials research*, 6(5), 1073-1081.
36. Burnside, S., Shklover, V., Barbé, C., Comte, P., Arendse, F., Brooks, K. y Gratzel, M. (Agosto, 1998). Self-organization of TiO₂ nanoparticles in thin films. *Chemistry of materials*, 10(9), 2419-2425.
37. Candal, R. J., Rodríguez, J., Colón, G., Gelover, S., E. Vigil, A., Jiménez y M. A. Blesa. (Ed). (2001). *Materiales para Fotocatálisis y Fotoelectrocatalisis. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Madrid, España: CYTED. 189-210.
38. Gao, Y. (2002). The Kinetics of The Process of Peptization During the Hydrolysis of Titanium Nanoparticle. *Semantic scholar* . Recuperado de <https://www.semanticscholar.org/paper/The->

Kinetics-of-The-Process-of-Pepitization-Duringao/7979a107d4ebd99f7c4c656cd738a72df9b4c378.

39. Bischoff, B. y Anderson, M. (Octubre, 1995). Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO₂). *Chemistry of materials*, 7(10), 1772-1778.
40. Schwankl, M., Kellner, R., Singer, R.F., Körner, C. (2013). The influence of sandblasting on the morphology of electroless deposited zinc layers on aluminum sheets. *Applied Surface Science*, 283, 202-208, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.082>.
41. Esquivel, K., Nava, R., Zamudio, A., Vega, M., Jaime, O., Escobar, L.,... Fierro, J. (Agosto, 2013). Microwave-assisted synthesis of (S)Fe/TiO₂ systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 213-224.
42. Portela Rodríguez, R. (2008). *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A* (Tesis doctoral). Universidad de Santiago de Compostela, Coruña, España.
43. Xu, Q. y Anderson, M. A. (Mayo, 1991). Synthesis of porosity controlled ceramic membranes. *Journal of Materials Research*, 6(5), 1073-1081.
44. Saadoun, L., Ayllón, J. A., Jiménez, J., Peral, J., Domenèch, X. y Rodríguez, R. (Enero, 2000). Synthesis, and photocatalytic activity of mesoporous anatase prepared from tetrabutylammonium-titania composites. *Mat. Res. Bull.*, 35(2), 193-200.
45. Calvo, M., Candal, R. (Septiembre, 2001). Photooxidation of organic mixtures on biased TiO₂ films. *Environmental science & technology*, 35(20), 4132-4138.
46. Siqueira T., Nascimento J., Campos S. y Fraga C. (2013). Evaluation of the influence of surface treatment on mechanical properties of gas diffusion layer for PEMFC.

47. Brinker, J. (Eds). (2013). *Dip Coating En: Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, 233-261. doi: 10.1007/978-3-211-99311-8_10.
48. Zhang, W., Zhu, Z. y Cheng, C. (Julio,2011). A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*, 108, 177-188.
49. Bickmore, C., Waldner, K., Baranwal, R., Hinklin, T., Treadwell, D. y Laine, R. (Abril, 1998). Ultrafine titania by flame spray pyrolysis of a titanatrane comple. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(4), 287-297.
50. Tomita, K., Petrykin, V., Kobayashi, M., Shiro, M., Yoshimura, M. y Kakihana, M. (Marzo, 2006). A water-soluble Titanium complex for the selective synthesis of nanocrystalline Brookite, Rutile, and Anatase by a hydrothermal method. *Angewandte chemie international edition*, 45(15), 2378-2381.
51. Dambournet, D., Belharouak, I., y Amine, K. (Noviembre, 2009). Tailored preparation methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of formation and electrochemical properties. *Chemistry of materials*, 22(3), 1773-1179.
52. Cargnello, M., Gordon, T. y Murray, C. (Julio, 2014). Solution-Phase Synthesis of Titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals. *Chemical reviews*, 14(19), 9319-9345.
53. Tirado, S., Valenzuela, M.A. (2015). Síntesis y caracterización de películas delgadas de Pd/TiO₂ con posibles aplicaciones en fotocatalisis. 384-400. Recuperado de https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/020/47020869.pdf
54. Palomar, F. (2011). Síntesis de Nanoestructuras bidimensionales de oro y plata depositadas sobre TiO₂ por rocío pirolítico asistido por ultrasonido (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Nuevo León, México.

55. Malagutti, A.R., Mourao, H., Garbin, J.R., y Ribeiro, C. (Julio, 2009) Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (1-2), 205–212.
56. Carbajo, J. (2013). *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂* (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Madrid, España.
57. Lopez, L., Daoud, W., Dutta, D., Panther, B. y Turney, T. (enero, 2013). Effect of substrate on surface morphology and photocatalysis of large-scale TiO₂ films. *Applied Surface Science*, (265), 162-168.
58. Schwankl, M., Kellner, R., Singer, R.F., Körner, C. (2013). The influence of sandblasting on the morphology of electroless deposited zinc layers on aluminum sheets. *Applied Surface Science*, 283, 202-208, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.082>.
59. Candal, R., Bilmes, S., Alvarez, F. y Alcober, C. (Marzo, 2002). Photochromic W-TiO₂ membranes. *Journal of materials science letters*, 21(6), 501-504.
60. Atay f., Akyuz I., Cergel M. y Erdogan B. (Febrero, 2017). Production and Characterization of (004) Oriented Single Anatase TiO₂ Films. *Journal of electronic materials*, 47(2), 1601-1610. doi: <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5988-5>.
61. Jiang, J. y Oberdôster, G. (Junio, 2018). Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *Journal of nanoparticle research*, 11(1), 77-89.
62. Galvis, O., Quintero, D., Castaño, J., Liu, H., Thompson, G., Skeldon, P. y Echeverría, F. (Mayo, 2015). Formation of gooved and porous coating on titanium by plasma electrolytic

oxidation in H₂SO₄ / H₃PO₄ electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding. *Surface & coatings Technology*, 269, 238-249.

63. González, N y Pérez, C. *Efecto de las variables de preparación de fotoánodos de TiO₂-N sobre su actividad fotoelectrocatalítica en la oxidación de naranja de metilo*. Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, Santander, Colombia.

64. Acevedo, P., Gonzalez, I., Vasquez, G. y Manriquez, J. (2011). Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica de películas de TiO₂ sobre ITO, *Quim Nova*, 34, 390-396.

Bibliografía

Acevedo-Peña, (et al). (2009). Electrochemical Characterization of TiO₂ Films Formed by Cathodic EPD in Aqueous Media. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (11), 377-386.

Anderson, M.A, Gieselmann, M.J y Xu, Q. (Noviembre, 1987). Titania and Alumina ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, 39, 243-258.

Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. y Taga, Y. (Julio, 2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium dioxides. *Science*, 293(5528), 269-271. Doi: 10.1126/science.1061051.

Bao, Y., Jiang, D.Y y Gong, J. (abril, 2018). Research Progress of Combined Application of Sol-Gel and Electrochemistry. *Key Engineering Materials*, 768, 119-128.

Brillas, E. y Martínez-Huitle, C. A. (Mayo, 2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied catalysis: Enviromental*, 166-167, 603-643.

Candal, R. J., Bilmes, S. y Blesa, M. *Semiconductores con actividad fotocatalítica*. En: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. (Ed). (2001). Madrid, España: CYTED, 79-101.

Castro, C. A., Reyes, S. E., Centeno, A. C. y Giraldo, S. A. (Enero, 2011). Evaluación del efecto de las variables de síntesis de TiO₂ sobre su fotoactividad en la degradación de contaminantes del agua. *Facultad de ingeniería, Universidad de Antioquia*, (57), 49-56.

Detle, C., Pérez-Osorio, M., Kley, C., Punke, P., Patrick, C. E., Jacobson, P.,...Kern, K. (Septiembre, 2014). TiO₂ Anatase with a bandgap in the visible región. *Nano Lett*, 14(11), 6533-6538.

Castro, Y. (2015). El proceso sol-gel como una vía para nuevos materiales. J. Pastor (Coordinador). *Seminarios internacionales de Fronteras de la Ciencia de Materiales*. Seminario llevado a cabo en Instituto de Cerámica y vidrio, España.

Colet, M. y Palza, H. (2016). *Estudio de la actividad fotocatalítica de TiO₂-quitosano y su aplicación en el rango de luz visible*. (Tesis de pregrado). Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile.

Costa, A., Vilar, M., Lira, H., Kiminami, R., Gama, L. (Octubre-Diciembre, 2016). Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica*, 52 (324), doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132006000400007>.

Fujishima, K. y Zhang, X. (Mayo-Junio, 2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6), 750-760. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>.

Garcés, L. F., y Peñuela, G. A. (2005). Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en agua. *Revista Lasallista de Investigación*, 2(2), 21-25.

Gaya, U. I. y Abdullah, A. H. (Marzo, 2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.

Gopal, M., Chan, W. J. M. y Dejonghe, L.C. (Noviembre, 1997). Room temperature synthesis of crystalline metal oxides. *Journal of materials science*, 32(22), 6001-6008.

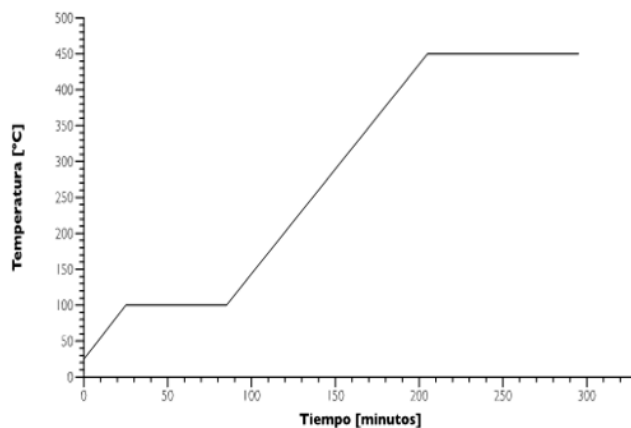
Hao, C., Wang, W., Zhang, R., Zou, B. y Shi, H. (2018). Enhanced photoelectrochemical water splitting with TiO₂@Ag₂O nanowire arrays via p-n heterojunction formation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (174), 132-139.

- Peng F., Cai L., Yu H., Huang, L., Yu, H. y Wang, H. (Julio, 2008) Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(7), 1657-1664.
- Pfeifer, V., Erhart, P., Li, S., Rachut, K., Morasch, J., Brötz, J.,...Klein, A. (Noviembre, 2013). Energy band gap alignment between anatase and rutile TiO₂. *The Journal of physical chemistry letters*, (4), 4182-4187.
- Su, Z., Grigorescu, S., Wang, L., Lee, K. y Schmuk, P. (Octubre, 2014). Fast fabrication of Ta₂O₅ nanotube arrays and their conversion to Ta₃N₅ for efficient solar driven water splitting. *Electrochemistry Communication*, 15-19. doi: 10.1016/j.elecom.2014.10.01
- Tirado, V., López, A. y Rodríguez, J. (Agosto, 2007). Efectos del tiempo de peptización en la síntesis sol-gel de nanohilos de TiO₂, su caracterización óptica, electrónica y microestructural. *Informe Científico Tecnológico*, 6, 77-83.
- Wu, H. C., Lin, Y. S. y Lin, S. W. (Enero, 2013). Mechanisms of visible light photocatalysis in N-doped anatase TiO₂ with oxygen vacancies from GGA+U calculations. *International Journal of photoenergy*, 2013(5358), doi: 10.1155/2013/289328.

Apéndices

Apéndice A. Tabla de reactivos

Reactivos	Marca	Pureza(%)	Peso molecular (g/mol)
Tetra-isopropóxido de Titanio(TiPT)	Aldrich Chemistry	97%	284.22
Butóxido de Titanio	Aldrich Chemistry	97%	340.32
Ácido Nítrico	Chemí	65%	63.01
Tiourea	Panreac Applychem	98%	76.12
Agua Milli Q	-	-	18

Apéndice B. Montaje experimental de síntesis mediante precipitación-peptización**Apéndice C. Rampa de calentamiento en mufla para calcinación de mallas****Apéndice D. Función de Kubelka Munk para determinación de Band-gap**

Conversión de longitud de onda a energía

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} [eV * nm]$$

Conversión de Absorbancia a %Reflectancia:

$$\%R = \frac{100}{10^A}$$

Corrección %Reflectancia:

$$R(\infty) = \frac{\%R \times 0.99}{100}$$

Función Kubelka-Munk F(R):

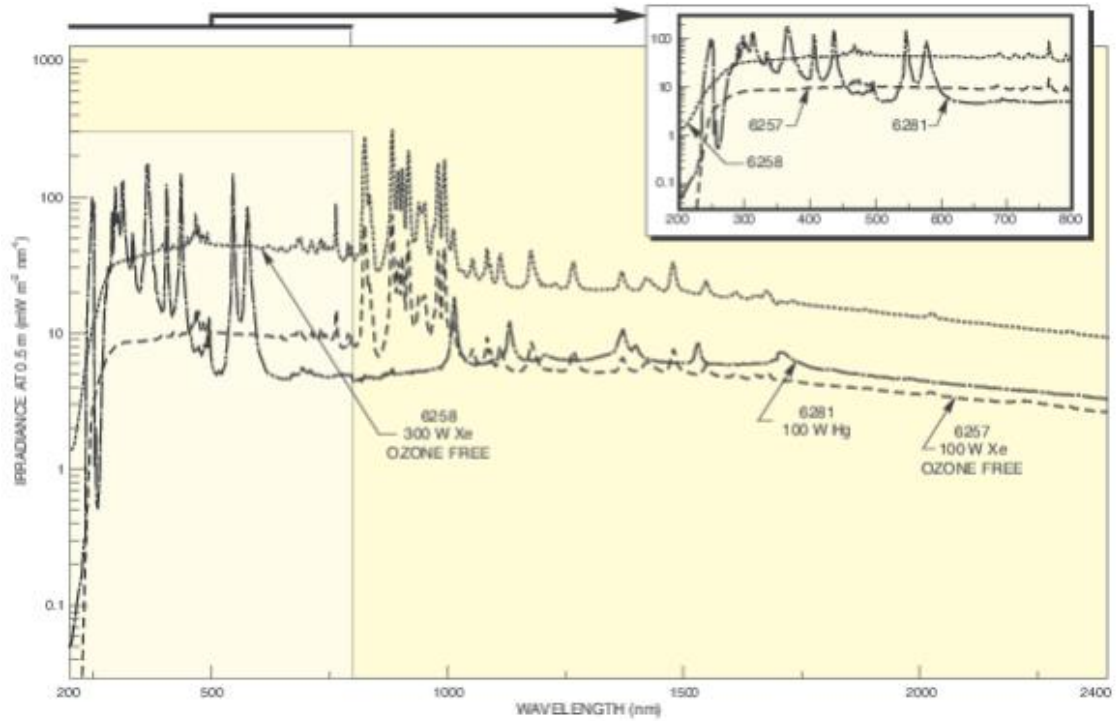
$$F(R(\infty)) = \frac{(1 - R(\infty))^2}{2 \times R(\infty)}$$

Determinación del Band-gap mediante la gráfica de la función de Kubelka-Munk vs energía de excitación, utilizando transmisión directa.

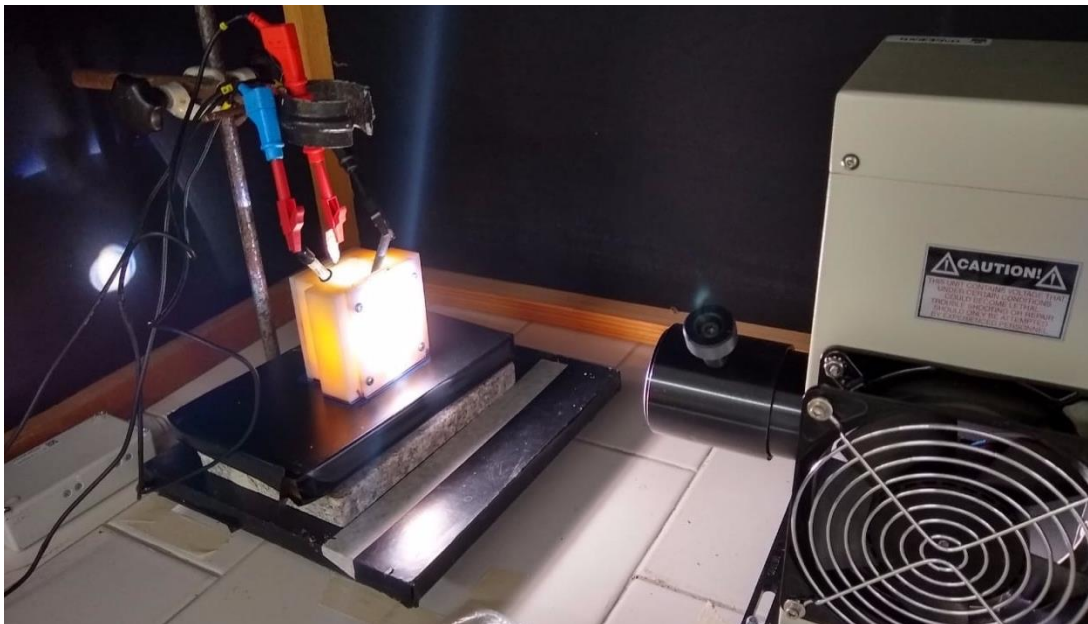
$$[F(R(\infty) \times E)]^{1/2} \text{ Vs } E$$

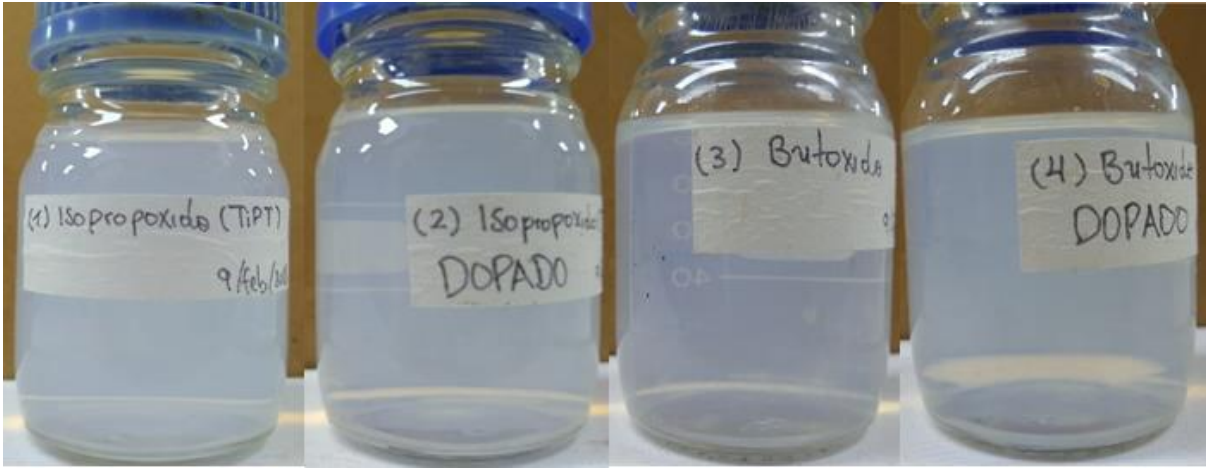
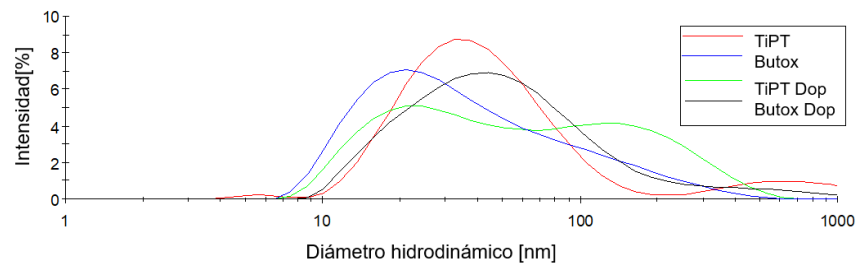
El ancho de banda prohibido es determinado extrapolando la intersección con el eje x, de la parte más recta de la curva graficada.

Apéndice E. Espectro lámpara



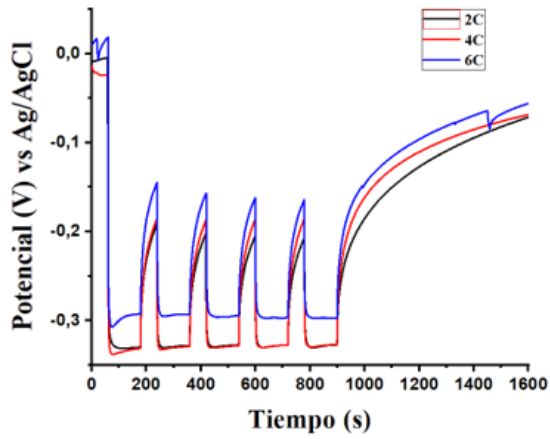
Apéndice F. Montaje experimental de pruebas fotoelectroquímicas



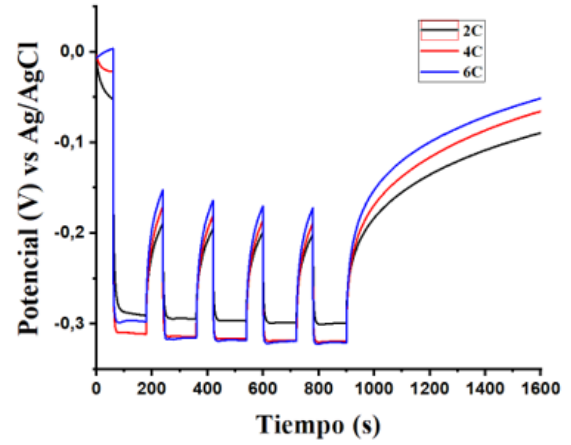
Apéndice G. Foto de los 4 soles**Apéndice H. Distribución de diámetro hidrodinámico de partícula obtenidas a partir de los precursores TiPT, TiPT dopado, Butóxido y Butóxido dopado**

Apéndice I. OCP de la variación del número de capas para cada sol utilizado:**a)TiPT b)TiPT Dop c)Butox d)Butox Dop**

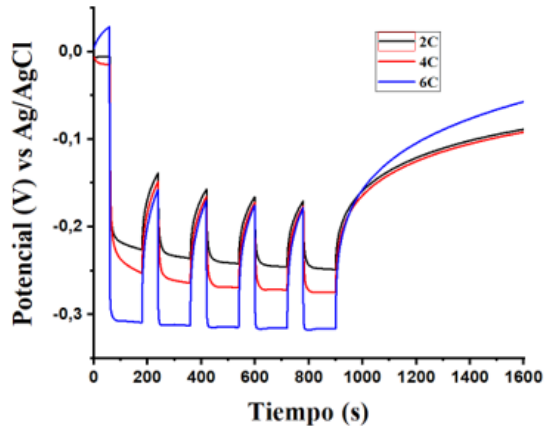
a)



b)



c)



d)

