

Nanotubos de TiO₂ co-dopados con nitrógeno y boro (N, B /NT-TiO₂/Ti) para la oxidación fotoelectroquímica de acetaminofén con luz visible.

Julieth Alexandra Suesca Botia

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de Magister en Química

Director:

Martha Eugenia Niño Gómez

PhD en Química

Co-director:

Julio Andrés Pedraza Avella

PhD en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Maestría en Química

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

A quien todo le debo y agradezco, Dios.

A mi madre Ruth y mi padre Guillermo, por ser mi inspiración.

A mis hermanos y familia.

A quienes siempre han estado ahí, Nuass Lotin.

“Lo más doloroso es tomar la elección equivocada dos veces, pero no habrá mal que dure

100 años, ni cuerpo que lo resista”

Agradecimientos

A Lorena Serrano, Ricardo Grandas y Oscar Martínez por su incondicionalidad, amistad, por ser seres admirables en cada ambiente de mi vida y genialmente especiales en el estudio, la vida, pero principalmente por ser los grandes amigos que deja esta experiencia en mi vida.

A los Doctores Martha E. Niño y Julio Andrés Pedraza por su colaboración y asesoría durante la realización de mis estudios y la ejecución del presente proyecto de investigación.

A Harrison Sierra por su colaboración intermitentemente infinita, por demostrarme tantas cosas y justificar con tantas razones mis inquietudes.

A Yury López, Jonathan Rodríguez y María Inés Jaramillo por brindarme su colaboración en imprevistos y en todo tipo de cuestiones académicas, pero sobre todo por brindarme su amistad durante la maestría.

Al equipo de trabajo de los laboratorios de microscopia electrónica, Difracción de Rayos-X, Raman, Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X por brindarme su apoyo en la toma de las mediciones mostradas en los resultados de la investigación.

Al laboratorio 304 por el préstamo de equipos para tomar las mediciones básicas y a su vez trascendentales del presente trabajo, principalmente para la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica.

Al laboratorio de instrumentación química de la Escuela de Química, por su colaboración en el prestamos de equipos para el seguimiento de las reacciones de oxidación fotoelectrocatalítica.

Especialmente a la Universidad Industrial de Santander y a Colciencias, por el apoyo económico recibido del proyecto 8836 para poder llevar a cabalidad mis estudios y propuesta de investigación de la Maestría.

A la Vicerrectoria de Investigación y Extensión y a la Facultad de Ciencias por su apoyo económico para la participación en el 21st topical meeting of ISE.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) por la acogida y contribución en el desarrollo de la tesis y en sí a todos mis compañeros y docentes que hicieron parte de mi estancia en este grupo tan especial.

Al Grupo de Investigación en Biohidrometalurgia, Minerales y Ambiente (GIMBA) por la disposición de sus equipos, personal y siempre buen ambiente laboral, social y académico.

Contenido

	Pág.
Introducción	18
1. Preparación y caracterización de fotoánodos nanotubulares de TiO ₂ sin dopar, mono-dopados y codopados con nitrógeno y boro	21
1.1 Introducción	21
1.2 Parte Experimental.....	27
1.2.1 Preparación de fotoánodos nanotubulares de TiO ₂ codopados con nitrógeno y boro.	27
1.2.2 Caracterización morfológica y fisicoquímica de los fotoánodos NT-TiO ₂ , sin dopar, mono-dopados y co-dopados con nitrógeno y boro.....	29
1.2.3 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los fotoánodos NT-TiO ₂ , sin dopar, mono-dopados y co-dopados con nitrógeno y boro.....	30
1.2.3.1 Potencial a circuito abierto (OCP).	G31
1.2.3.2 Voltamperometría Lineal.....	31
1.2.3.3 Cronoamperometría fotoelectroquímica potenciostática.	31
1.2.3.4 Mediciones de Mott-Schottky.....	32
1.3 Resultados y discusión.....	32
1.3.1 Caracterización morfológica y fisicoquímica de los fotoánodos NT-TiO ₂ , sin dopar, mono-dopados y co-dopados con nitrógeno y boro.....	32
1.3.2 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los fotoánodos.	39

1.3.2.1 Potencial a circuito abierto (OCP).....	39
1.3.2.2 Voltamperometría lineal.	40
1.3.2.3 Cronoamperometría.	43
1.3.2.4 Análisis Mott-Schottky.	45
1.4 Conclusiones.....	48
2. Estudio del efecto sinérgico entre precursores dopantes de nitrógeno y boro a partir de la caracterización de los fotoanodos nanotubulares co-dopados.	49
2.1 Introducción.....	49
2.2 Parte experimental.....	53
2.2.1 Caracterización fisicoquímica de los fotoánodos nanotubulares de TiO ₂ con potencial sinergia.....	53
2.2.2 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los fotoánodos.	54
2.2.2.1 Voltamperometría cíclica.....	54
2.2.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	55
2.3 Resultados y discusión.....	55
2.3.1 Caracterización fisicoquímica de los fotoánodos nanotubulares de TiO ₂ con potencial sinergia.....	55
2.3.1.1 Resultados Espectroscopia Raman.	55
2.3.1.2 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).	57
2.3.2 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los materiales.....	67
2.3.2.1 Voltamperometría cíclica (CV).....	67
2.3.2.2 Impedancia electroquímica.	69
2.4 Conclusiones.	70

3. Estudio de la foto y fotoelectro actividad de los fotoánodos.....	71
3.1 Introducción.....	71
3.2 Parte experimental.....	79
3.2.1 Evaluación de la fotoactividad de los fotoánodos, mediante la prueba de fluorescencia del ácido tereftálico.....	79
3.2.2 Oxidación fotoelectroquímica de acetaminofén usando los fotoánodos co-dopados, monodopados y NT-TiO ₂	79
3.2.2.1 Voltamperometrias de barrido lineal.....	80
3.2.2.2 Transitorios de corriente.....	80
3.3 Resultados y discusión.....	81
3.3.1 Evaluación de la fotoactividad de los fotoánodos, mediante la prueba de fluorescencia del ácido tereftálico.....	81
3.3.2 Oxidación fotoelectroquímica de acetaminofén usando los fotoánodos co-dopados, monodopados y NT-TiO ₂	83
3.3.2.1 Voltamperometrías lineales.....	83
3.3.2.2 Transitorios de fotocorriente.....	86
3.4 Conclusiones.....	88
4. Oxidación fotoelectrocatalítica de acetaminofén usando luz visible.....	89
4.1 Introducción.....	89
4.2 Parte experimental.....	93
4.2.1 Evaluación Fotoelectrocatalítica de los fotoánodos co-dopados, monodopados y NT-TiO ₂ para la oxidación de acetaminofén.....	93
4.3 Resultados y discusión.....	95

4.4 Conclusiones 100

Referencias Bibliográficas 101

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Ilustración de electrodos nanoparticulados (a) y nanoestructurados (b) y suposición de los efectos de recombinación pares electrón-hueco.....	22
<i>Figura 2.</i> Micrografías a a) 5000X, b) 50000X y c) 160000X del fotoánodo B/NT-TiO ₂ -0,08..	33
<i>Figura 3.</i> Micrografías a 160000X de los fotoánodos monodopados y NT-TiO ₂	34
<i>Figura 4.</i> Micrografías a a) 50000X b) 160000X de los fotoánodos co-dopados.	34
<i>Figura 5.</i> Espectro de absorción UV-Vis de los fotoánodos mono-dopados y NT-TiO ₂	35
<i>Figura 6.</i> Espectro de absorción UV-Vis de los fotoánodos co-dopados.....	36
<i>Figura 7.</i> a) Espectro Raman b) Perfil de Difracción de Rayos-X de los fotoánodos NT-TiO ₂ , N/NT-TiO ₂ , B/NT-TiO ₂ -0,03, B/NT-TiO ₂ -0,05 y B/NT-TiO ₂ -0,08.	38
<i>Figura 8.</i> Mediciones de potencial a circuito abierto (OCP) de los fotoánodos mono-dopados. 40	40
<i>Figura 9.</i> Mediciones de potencial a circuito abierto (OCP) fotoánodos co-dopados.....	40
<i>Figura 10.</i> Voltamperogramas de barrido lineal (10mVs ⁻¹) obtenidos en 0,1M Na ₂ SO ₄ (pH 6,5) para los fotoánodos mono-dopados con nitrógeno y boro y sin dopar, NT-TiO ₂	42
<i>Figura 11.</i> Voltamperogramas de barrido lineal (10mVs ⁻¹) obtenidos en 0,1M Na ₂ SO ₄ (pH 6,5) para los fotoánodos co-dopados.....	43
<i>Figura 12.</i> Cronoamperometrías (0,5 V vs Ag / AgCl (3KCl)) obtenidos en 0,1M Na ₂ SO ₄ (pH 6,5) fotoánodos mono-dopados y NT-TiO ₂	44

<i>Figura 13.</i> Cronoamperometrías (0,5 V vs Ag / AgCl (3KCl)) obtenidos en 0,1M Na ₂ SO ₄ (pH 6,5) para los fotoánodos co-dopados.	45
<i>Figura 14.</i> Análisis Mott-Schottky obtenidos en 0,1M Na ₂ SO ₄ (pH 6,5) de los fotoánodos NT-TiO ₂ , mono-dopados y co-dopados.....	46
<i>Figura 15.</i> Espectro Raman fotoánodos de referencia y/o de interés.	57
<i>Figura 16.</i> Espectros de XPS de alta resolución de los elementos de interés de estudio para el fotoánodo N, B/NT-TiO ₂ -0,03	58
<i>Figura 17.</i> Espectros de alta resolución C1s fotoánodos a) NT-TiO ₂ b) N/NT-TiO ₂	59
<i>Figura 18.</i> Espectros de alta resolución O1s fotoánodos a) NT-TiO ₂ b) N/NT-TiO ₂	60
<i>Figura 19.</i> Espectros de alta resolución N1s fotoánodos a) N/NT-TiO ₂ /Ti, b) N, B/NT-TiO ₂ -0,03.....	62
<i>Figura 20.</i> Espectros de alta resolución B1s fotoánodos a) B/NT-TiO ₂ -0,03, b) N, B/NT-TiO ₂ -0,03.....	63
<i>Figura 21.</i> Espectros de alta resolución Ti2p de los fotoánodos a) NT-TiO ₂ , b) N, B/NT-TiO ₂ -0,03.....	64
<i>Figura 22.</i> Esquema 1. Modelo propuesto y adaptado para la transferencia de carga en los fotoánodos co-dopados N, B/ NT-TiO ₂ -0,03 (Di Valentin & Pacchioni, 2013).....	67
<i>Figura 23.</i> Voltamperometrías cíclicas fotoánodos NT-TiO ₂ , N/NT-TiO ₂ , B/NT-TiO ₂ -0,03 y N, B/NT-TiO ₂ -0,03,	68
<i>Figura 24.</i> Gráficas de Nyquist obtenidas en 0,1 M Na ₂ SO ₄ bajo condiciones de a) oscuridad e b) iluminación para los fotoánodos codopados, monodopados y sin dopar.....	70
<i>Figura 25.</i> Esquema modelo de posiciones relativas bandas de valencia y conducción	75
<i>Figura 26.</i> Interface semiconductor-electrolito	76

<i>Figura 27.</i> Nivel quasi-fermi de los electrones bajo iluminación	77
<i>Figura 28.</i> Espectro fluorescencia ácido 2-hidroxitereftálico, empleando como fotocatalizador nanotubos co-dopados y de referencia, después de 3 horas de reacción.	81
<i>Figura 29.</i> Esquema reacción formación ácido 2-hidroxitereftálico en presencia de radicales hidroxilo.....	82
<i>Figura 30.</i> Estructura del acetaminofén bajo diferentes condiciones de pH a) protonada, b) neutra, c) desprotonada	84
<i>Figura 31.</i> Voltamperogramas de barrido lineal (10mVs ⁻¹) de los fotoánodos obtenidos en una solución 0,1M Na ₂ SO ₄ y acetaminofén (20 mg/L).	85
<i>Figura 32.</i> Transitorios de corriente de los fotoánodos N, B/ NT-TiO ₂ , mono-dopados y NT-TiO ₂ obtenidos en ausencia y presencia de acetaminofén.....	87
<i>Figura 33.</i> Actividad fotoelectroquímica de los fotoánodos en presencia de acetaminofén 20 mg/L, 0,1M Na ₂ SO ₄ usando el fotoánodo co-dopado N, B/NT-TiO ₂ -0,03 con luz visible.....	95
<i>Figura 34.</i> Actividad fotoelectroquímica de los fotoánodos en presencia de acetaminofén 20 mg/L, 0,1M Na ₂ SO ₄ usando los fotoánodo monodopados, co-dopados y NT-TiO ₂ con luz visible.....	97
<i>Figura 35.</i> Degradación de acetaminofén para comparar la eficiencia del proceso fotoelectrocatalítico, fotocatalisis, electrocatalisis y fotolisis en la oxidación de acetaminofén..	98

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Cantidades nominales empleadas en la preparación de los fotoánodos.....	29
Tabla 2. Valores de band-gap de los fotoánodos estimados por la función de Kubelka-Munk ...	37
Tabla 3. Valores del flat-band (E _{fb}) y densidad de portadores de carga (N _d) de los fotoánodos monodopados, co-dopados y sin dopar (NT-TiO ₂).....	46
Tabla 4. Composición elemental atómica en superficie de los fotoánodos y densidad de portadores de carga.	65
Tabla 5. Parámetros cuantificables en la degradación de acetaminofén empleando diferentes fotoánodos.....	96
Tabla 6. Resultados de COT después de la degradación fotoelectrocatalítica	99

Lista de Anexos

Apéndice A. Análisis EDX de los fotoánodos

Apéndice B Aplicación función de Kubelka-Munk

Apéndice C. Seguimiento fluorescencia prueba ácido tereftálico

Apéndice D. Curva de calibración HPLC

Apéndice E. Monitoreo reacciones de oxidación de acetaminofén por HPLC de los fotoánodos

Apéndice F. Espectro de emisión de la lámpara de halogenuro metálico Philips 150 W

Apéndice G. Espectros de XPS de fotoánodos

Apéndice H. Montaje para la oxidación fotoelectrocatalítica de acetaminofén

Resumen

Título: Nanotubos de TiO₂ co-dopados con nitrógeno y boro (N, B /NT-TiO₂/Ti) para la oxidación fotoelectroquímica de acetaminofén con luz visible*.

Autor: Suesca Botia, Julieth Alexandra**

Palabras Claves: Nanotubos de TiO₂, co-dopaje, nitrógeno y boro, sinergia, fotoelectrocatalisis, oxidación de acetaminofén.

Descripción:

Fotoánodos de TiO₂ co-dopados con nitrógeno y boro N, B/NT-TiO₂/Ti, monodopados con nitrógeno N/NT-TiO₂/Ti, mono-dopados con boro B/NT-TiO₂/Ti y sin dopar NT-TiO₂/Ti se obtuvieron por anodización electroquímica en solución electrolítica de etilenglicol, NH₄F (1% p/p) y agua (10% p/p) y empleando urea (CO(NH₂)₂) y ácido bórico (H₃BO₃) como precursores dopantes. Los nanotubos obtenidos por anodización electroquímica fueron sometidos a tratamiento térmico a 400°C por dos horas. La caracterización morfológica y físicoquímica de los fotoánodos se realizó por SEM, DRX, Raman, XPS y DRS. Sus propiedades fotoelectroquímicas fueron estudiadas mediante mediciones de potencial a circuito abierto (OCP), voltamperometría lineal (LSV), cronoamperometrias e impedancia electroquímica. Mientras que sus propiedades semiconductoras se evaluaron a través de mediciones Mott-Schottky. Finalmente, el efecto sinérgico entre el de nitrógeno y boro en los fotoánodos co-dopados en sus propiedades fotoelectroquímicas y actividad durante la oxidación fotoelectrocatalítica de acetaminofén, usando luz visible.

Los fotoánodos fueron empleados en una celda fotoelectrocatalítica de doble compartimiento, se usó como cátodo una lámina de titanio (99,98% de pureza). Los electrodos fueron conectados a una fuente de poder DC que operó a 0,5 V sobre un área expuesta de 1,7cm². La radiación incidente fue suministrada por una lámpara de halogenuro metálico (Philips MHN-TD, 150W). La solución electrolítica contenía 20 mg/L de acetaminofén y 0,1 M de Na₂SO₄ (electrolito soporte) a pH 6,5. La oxidación fotoelectroquímica de acetaminofén se monitoreó por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) durante 3 horas de reacción. Las propiedades fotoelectroquímicas y evaluación de los fotoánodos preparados comprobó que existe una sinergia entre el nitrógeno y boro en el fotoánodo N, B/NT-TiO₂/Ti; que evidenció una mejora significativa en la densidad de corriente, la fotorespuesta bajo luz visible y la mejor actividad fotoelectroquímica durante la oxidación de acetaminofén (76% de oxidación) en comparación a los fotoánodos mono-dopados N/NT-TiO₂/Ti, B/NT-TiO₂/Ti y NT-TiO₂/Ti.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ciencias: Escuela de Química. Director: Niño Gómez, Martha Eugenia Co-Director: Pedraza Avella, Julio Andrés±

Abstract

Title: Nitrogen and boron co-doped TiO₂ nanotubes (N, B /NT-TiO₂/Ti) for photoelectrochemical oxidation of acetaminophen with visible light*.

Author: Suesca Botia, Julieth Alexandra**

Key Words: TiO₂ nanotubes, Co-doping, nitrogen and boron, synergy, photoelectrocatalysis, oxidation of acetaminophen.

Description:

Nitrogen and boron co-doped N, B/NT-TiO₂/Ti, nitrogen mono-doped N/NT-TiO₂/Ti and boron mono-doped B/NT-TiO₂/Ti and NT-TiO₂/Ti (without dopan precursor) photoanodes were obtained by electrochemical anodization, using an electrolytic solution of ethylenglicol, NH₄F (1 wt.%) and water (10 wt.%), and using urea CO(NH₂)₂ and boric acid (H₃BO₃) as dopant precursors. The nanotubes obtained by electrochemical anodization were annealed at 400°C for two hours. The photoanodes' physicochemical and morphological properties were characterized by: FESEM, XRD, DRS and XPS. Their photoelectrochemical properties were studied through measurements of open-circuit potential (OCP), Linear sweep voltammetry (LSV), chronoamperometry and impedance spectroscopy, while their semiconductor properties were studied through Mott-Schottky measurements. Finally, the synergy effect between nitrogen and boron precursor on the co-doped photoanodes on their photoelectrochemical properties and activity during the photoelectrochemical oxidation of acetaminophen, using visible light.

The photoanodes were used in a two-compartment photoelectrocatalytic cell, a film of titanium (purity 99,98%) was used as cathode. The electrodes were connected a DC-power supply, which worked at 0,5 V on an exposed área of 1,7 cm². The radiation was supplied by a metal halide lamp (Philips MHN-TD, 150W). The initial electrolytic solution contained 20 mg/L of acetaminophen and Na₂SO₄ 0,1 M (support electrolyte) at pH 6,5. The photoelectrochemical oxidation of acetaminophen was monitored using HPLC, during 3 hours of reaction. The photoelectrochemical properties and the performance of photoanodes probed that there is a synergy between nitrogen and boron in the N, B/NT- TiO₂/Ti photoanode, that showed an improvement of the current density, the photoresponse under visible light and a best photoelectrochemical activity (76%) during acetaminophen oxidation in comparison to mono-doped N/NT-TiO₂/Ti, B/NT-TiO₂/Ti and NT-TiO₂/Ti photoanodes.

* Master Thesis

** Faculty of Science: Chemistry School Director: Niño Gómez, Martha Eugenia Co-Director: Pedraza Avella, Julio Andrés±

Introducción

La preparación de fotoánodos apropiados para ser aplicados en procesos de oxidación avanzada (PAOs ó TAOs) como la fotoelectrocatalisis, que sean sensibles a longitudes de onda ubicadas en el rango visible y aptos para ser empleados para el tratamiento y/o eliminación de residuos farmacéuticos, considerados como contaminantes emergentes, se han convertido en un aspecto de estudio con interés e impacto ambiental (Geissen, Mol, Klumpp, Umlauf, Nadal, Van der Ploeg, Van de Zee y Ritsema, 2015).

El acetaminofén es un producto farmacéutico residual frecuente porque es un ingrediente activo de numerosos medicamentos comerciales contra la gripe y/o resfriados, ya que es eficaz para aliviar el dolor y reducir la fiebre (de Luna, Chun-TeLin, Gotosto y ChunLu, 2016). Es uno de los analgésicos de mayor consumo en el mundo y, por esta razón, su presencia en ambientes acuáticos se reporta en concentraciones hasta de 10 mg/L (Heberer, 2002), incluso después del tratamiento convencional de aguas residuales y otros que incluyen tecnologías biológicas se ha encontrado en aguas superficiales y subterráneas (Carballa, Omil, Lema, Llompart, García-Jares, Rodríguez, Gómez y Ternes, 2004).

El dióxido de titanio (TiO₂) es considerado como un material promisorio en los procesos mencionados y ampliamente conocido en aplicaciones fotocatalíticas (Hashimoto, Irie, y Fujishima, 2005) y fotoelectrocatalíticas (Egerton, Christensen, Kosa y Onoka, 2006), debido a algunas de sus propiedades tales como: alta estabilidad para evitar la foto corrosión, baja toxicidad y costo y alto rendimiento cuántico (Daghrir, Drogui y Robert, 2013). Sin embargo, como

limitación importante del TiO₂ para dichas aplicaciones es el valor de energía de su band-gap (3.2 eV fase anatasa (Daghrir et al., 2013)) que ubica el rango de absorción de este semiconductor en la región Ultravioleta (UV) del espectro. El interés por el TiO₂ y el mejoramiento de su eficiencia como fotoánodo en aplicaciones fotoelectroquímicas incluye mejorar su fotoactividad, superando la limitación mencionada y aplicándolo en procesos para la remediación de aguas contaminadas con productos farmacéuticos.

Un aspecto importante relacionado con el TiO₂, es la morfología de los materiales basados en el mismo. En especial los fotoánodos nanotubulares de TiO₂ que han reportado propiedades especiales en termino de alta eficiencia de separación de cargas, fotocorriente, respuesta en el visible, alta área superficial y reactividad relacionada con sus características morfológicas nanoestructuradas (Daghrir et al., 2013).

A continuación, se presentan los resultados de preparación y caracterización espectroscópica y fisicoquímica de fotoánodos nanotubulares basados en el TiO₂ y soportados sobre láminas de Titanio, dopados con nitrógeno (N/NT-TiO₂), boro (B/NT-TiO₂), co-dopados con nitrógeno y boro (N, B / NT-TiO₂) y sin dopar (NT-TiO₂). Igualmente, se hace un análisis de su fotoactividad y fotoelectroactividad, para estudiar el efecto de la incorporación del nitrógeno y el boro, planteada inicialmente como una alternativa para extender el rango de absorción del TiO₂ a regiones de menor energía que la UV (región visible).

Adicionalmente, el estudio de las propiedades fotoelectroquímicas de los nanotubos de mayor fotoelectroactividad, al ser empleados como fotoánodos en una celda fotoelectroquímica de dos compartimientos para la oxidación de acetaminofén usando luz visible.

Para en general, dar cumplimiento al objetivo general:

Estudiar las propiedades fotoelectroquímicas de los nanotubos de TiO₂ co-dopados con boro y nitrógeno soportados (N, B /NT-TiO₂/Ti) que serán empleados como fotoánodos para la oxidación de acetaminofén bajo luz visible.

Y objetivos específicos:

- Preparar nanotubos de TiO₂ co-dopados con nitrógeno y boro soportados (N, B /NT-TiO₂).
- Caracterizar por diferentes técnicas instrumentales y electroquímicas los nanotubos preparados, así como sus propiedades morfológicas.
- Evaluar la actividad fotoelectroquímica de los nanotubos de N, B /NT-TiO₂ en soluciones acuosas modelo de acetaminofén y estudiar el efecto del contenido de boro y presencia del nitrógeno en la fotorespuesta de los nanotubos co-dopados bajo luz visible.
- Correlacionar el posible efecto sinérgico entre el boro y nitrógeno como dopantes de los nanotubos de TiO₂ de acuerdo sus propiedades fotoelectroquímicas y en comparación con los nanotubos sin dopar y mono dopados.

En el presente documento se encuentran los aportes obtenidos y relacionados al desarrollo de fotoánodos co-dopados fotosensibles en el rango visible, el estudio de la sinergia entre el nitrógeno y el boro como precursores dopantes del TiO₂ y aplicación de métodos fotoelectroquímicos potencialmente promisorios para el tratamiento de aguas contaminadas con acetaminofén, considerado un contaminante emergente y un aspecto de preocupación ambiental (De Luna et al., 2016), (Daghrir et al., 2013).

1. Preparación y caracterización de fotoánodos nanotubulares de TiO₂ sin dopar, mono-dopados y codopados con nitrógeno y boro

1.1 Introducción

El dióxido de titanio (TiO₂), de acuerdo a sus propiedades semiconductoras, electrónicas, de estabilidad física y química entre otras, se ha considerado una alternativa por excelencia para el desarrollo de materiales que promueven los procesos de oxidación en aplicaciones fotoelectrocatalíticas para la remoción y/o degradación de compuestos recalcitrantes presentes en agua como: colorantes (Bessegato, Cardoso, Valnice, y Zanoni, 2015), compuestos organoclorados (Yang, Quan, Li, y Sun, 2006), fármacos (Liu, Gan, Zhou, Xiong, Li, Dong, Bai, y Cai, W, 2009), entre otros.

En fotoelectrocatalisis, los materiales basados en el TiO₂ se emplean como electrodos y/o fotoánodos. Se han propuesto variadas opciones de preparación de este óxido, con el propósito principal de obtener electrodos nanocristalinos. Los electrodos nanocristalinos son también conocidos como electrodos mesoporosos, nanoporosos o nanoestructurados que esencialmente consisten en una película porosa soportada sobre un sustrato conductor. Sin embargo, es posible dividir en dos grandes grupos este tipo de electrodos (Ver Figura 1): electrodos nanoparticulados y nanoestructurados (Jankulovska, 2015).

Se ha observado que el empleo de electrodos nanoparticulados, afecta notablemente el rendimiento de los fotoánodos, debido a que los portadores de carga, es decir huecos y electrones

fotogenerados en estos materiales son fácilmente consumidos o atrapados por defectos superficiales. Mientras que, los electrodos nanocristalinos, entre los cuales se ubican los nanotubos de TiO₂ presentan una mejora significativa de su rendimiento en aplicaciones fotoelectrocatalíticas, así como lo observan Giménez y colaboradores (Giménez, Mora-Seró, Macor, Guijarro, Lana-Villarreal, Gómez, Diguna, Shen, Toyoda y Bisquert, 2009), debido a que ofrecen alta área superficial que facilita el contacto con el electrolito, así como una reducción de la tasa de recombinación de portadores de carga, debido a que su estructura unidireccional facilita canales de transporte de los portadores de carga y un menor tiempo para el transporte de carga.

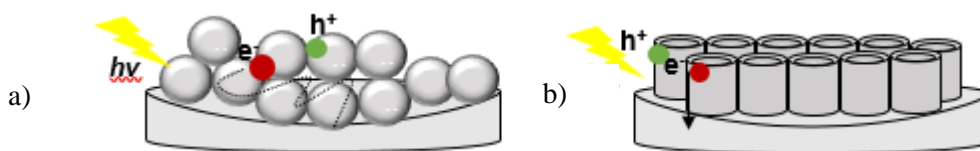


Figura 1. Ilustración de electrodos nanoparticulados (a) y nanoestructurados (b) y suposición de los efectos de recombinación pares electrón-hueco.

Los nanotubos de TiO₂ pueden ser sintetizados por procesos de anodización electroquímica potenciostática (Macák, 2008). Estos arreglos nanoestructurados son sintetizados en una celda electroquímica de dos electrodos, empleando láminas de titanio como electrodo de trabajo y otra de platino como contra electrodo. Para el proceso de anodización se emplean sales de flúor disueltas en medios orgánicos (etilenglicol o glicerol) y agua, como electrolito.

Schmuki y colaboradores (Roy, Berger y Schmuki, 2011) han reportado como la morfología y las propiedades de los nanotubos de TiO₂ se ven afectadas al modificar variables durante el proceso de síntesis como son la tensión aplicada y el tiempo de anodización, la concentración de los iones de flúor y la cantidad de agua presente en el electrolito. Otros autores como Acevedo-Peña y

González (Acevedo-Peña y Gonzalez, 2013), muestran la relación entre la morfología, las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas al emplear electrolitos acuosos y orgánicos durante el proceso de síntesis.

Teniendo en cuenta el rango de absorción de luz del TiO₂ y su capacidad de absorción solo en el rango Ultravioleta (UV) pone en consideración el uso ineficiente de algunos recursos como la radiación solar y en evidencia una de las limitaciones más importantes de estos materiales para ser empleados por ejemplo en procesos de oxidación fotoelectrocatalítica. Con el objetivo de superar la limitación mencionada se han propuesto diversas alternativas como: sensibilización con otros semiconductores de menor band-gap, modificación superficial, entre otras. Sin embargo, adicionalmente a estas y una de las alternativas más atractivas y estudiadas es el dopaje o preparación de materiales basados en el TiO₂ modificados con elementos metálicos y/o no metálicos.

El dopaje hace referencia al cambio de la composición química del TiO₂, por ejemplo, sustituyendo el metal (titanio) o el no metal (oxígeno) que son los componentes naturales del TiO₂ por otros elementos comúnmente conocidos como dopantes (dopaje sustitucional) o insertando dichos elementos dentro de los intersticios de la red cristalina (dopaje intersticial) (Di Valentin y Pacchioni, 2013).

El dopaje del TiO₂ con elementos no metálicos es uno de los métodos más estudiados, aplicados y promisorios para sensibilizar el rango de absorción del TiO₂ en el visible, facilitando el empleo de radiación solar y disminuyendo los problemas de recombinación de pares electrón-hueco (Fujishima, Zhang y Tryk, 2008).

El dopaje con elementos no metálicos se considera una alternativa mucho más viable para ampliar el rango de absorción del TiO₂ en comparación al dopaje con metales de transición. Los

metales de transición pueden reemplazar el titanio en la red cristalina del TiO₂ y son escasos los trabajos que demuestran actividad significativa bajo la irradiación o empleo de luz visible (Klosek y Raftery, 2001). Otros autores (Reddy, Sun y Smirniotis, 2004) consideran que el uso de dopaje con aniones o elementos no metálicos no genera inestabilidad térmica debida a la alta recombinación de pares electrón-hueco en comparación a la que se evidencia mediante el uso de metales de transición. Con respecto, al dopaje con elementos metálicos se indica que este tipo de dopaje induce perturbaciones de la banda de conducción del TiO₂, que es derivada de los orbitales 3d del titanio incluyendo ciertos estados localizados debajo de la banda de conducción del TiO₂ lo cual es desfavorable para la captura de electrones fotoinducidos por el O₂ y que pueden actuar como centros de recombinación de portadores de cargas (Devi y Kavitha, 2013).

Se ha concluido en un compendio de trabajos realizados (Zaleska, 2008) que el dopaje con elementos no metálicos como: carbono, boro, azufre, flúor y nitrógeno han mostrado fotorespuesta significativa en el visible y algunos de ellos son materiales eficientes para la oxidación de compuestos orgánicos o contaminantes empleando luz visible.

El dopaje de materiales basados en el TiO₂ con nitrógeno, es uno de los más explorados; se reportó desde 1986, cuando Shinri Sato (Sato, 1986) concluyeron que el empleo de hidróxido de amonio (NH₄OH) como precursor de nitrógeno, modificaba al TiO₂ y le confería mayor capacidad de absorción en el rango visible. El origen de la respuesta en el visible del TiO₂ (anatasa) dopado con nitrógeno fue estudiada por Asahi y colaboradores (Asahi, Morikawa, Ohwaki y Taga, 2001), quienes fueron los primeros en investigar la actividad fotocatalítica del TiO₂ dopado con nitrógeno e indicar que se generaba una reducción del band-gap como resultado de la mezcla de los orbitales 2p del nitrógeno y 2p del oxígeno. Sin embargo, después de estudios teóricos y experimentales esta deducción fue negada y se atribuyó la absorbancia del TiO₂ dopado con nitrógeno en el rango

visible a los niveles de energía derivados del nitrógeno y que se forman justo sobre la banda de valencia, conclusión a la que también Irie y su equipo de trabajo (Zaleska, 2008) llegaron, señalando además, que los sitios de oxígeno del TiO₂ eran sustituidos por los átomos de nitrógeno, los cuales eran considerados impurezas, cuyos niveles de energía se localizaban sobre la banda de valencia y que bajo irradiación con luz visible promovían la transferencia electrónica hacía la banda de conducción del TiO₂.

El dopaje con nitrógeno dentro de la estructura cristalina del TiO₂, de acuerdo al equipo de trabajo de Burda (Burda y Mostafa, 2000) resulta benéfico en una mejor fotorespuesta del TiO₂ en el rango visible y mejores propiedades electrónicas teniendo en cuenta: el tamaño atómico pequeño del nitrógeno, su baja energía de ionización, la formación de centros metaestables y su estabilidad, mientras que a nivel estructural las modificaciones estructurales (dopaje sustitucional e intersticial) genera control de la transferencia superficial de portadores de carga (Liu, Wang, Chen, Cheng, y Lu, 2009).

El estudio y empleo del boro como precursor dopante del TiO₂, ha sido mucho menor en comparación con el nitrógeno. Sin embargo, observaciones realizadas al emplear este elemento como precursor dopante son controversiales, y son algunas de ellas las cuales han generado mayor interés por su aplicación y estudio. Por ejemplo, Chen y colaboradores (Chen D., Yang, D., Wang, Q. y Jiang, Z, 2006) reportaron que el TiO₂ modificado con boro tenía un band-gap más grande que el del TiO₂ sin dopar, mientras que en contradicción Zhao y su grupo de trabajo (Zhao, Ma, Chen, Zhao, y Shuai, 2004) encontraron que el dopaje con este elemento promovía un corrimiento de la absorción del TiO₂ al rango visible pero que no era significativo para la actividad fotocatalítica del material.

No obstante, existen evidencias que atribuyen una mayor actividad fotocatalítica de los materiales de TiO₂ dopados con boro en comparación al TiO₂ sin dopar en el rango visible, como consecuencia de la mezcla de los orbitales 2p del boro con los orbitales 2 p del oxígeno, generando un corrimiento en la respuesta óptica del TiO₂ al rango visible (Bessegato et al., 2015). Mientras que S. In y colaboradores (In et al., 2007) demostraron que un nivel óptimo de dopaje con boro y que se introduzca correctamente resulta en una absorción significativa de luz visible y eficiente actividad fotocatalítica del TiO₂ dopado con boro en comparación con el TiO₂ dopado con nitrógeno al cuantificar el grado de descomposición del Metil tert-butil éter (MTBE, siglas en inglés), que es un aditivo de la gasolina y un componente con propiedades cancerígenas potenciales.

A pesar de los grandes avances y obtención de respuesta en el visible del TiO₂ dopado con un solo precursor dopante, el rendimiento en aplicaciones fotocatalíticas en el rango visible no ha sido lo suficientemente buena en comparación al TiO₂ sin dopar en el rango UV. Lo anterior debido a la carga iónica inigualable y/o el radio entre los iones dopados y los receptores (átomos de la red del TiO₂), y a que la incorporación del dopante en el TiO₂ por lo general conduce a un aumento significativo en la energía del sistema (Chuncheng, Ma y Zhao, 2010). Por tal motivo, se formula usar el sinergismo o en otros términos la acción combinada de diferentes precursores dopantes, mediante el acoplamiento (electrónico) de un dopante con un segundo para remediar los problemas de recombinación de portadores de carga y algunos de los problemas mencionados anteriormente, que permitan establecer un mecanismo de equilibrio de carga entre dopantes y mejorar la absorción de luz visible (Ikeda et al., 2008).

Se han preparado materiales co-dopados, especialmente con nitrógeno para establecer el efecto sinérgico que se puede atribuir al empleo de dos o más elementos dopantes, ya que se ha

comprobado las ventajas que el empleo del nitrógeno ofrece para mejorar la actividad fotocatalíticas del TiO₂.

El boro ha sido uno de los elementos de mayor interés para la preparación de materiales de TiO₂ modificados a través del co-dopaje. Explicaciones sobre el efecto sinérgico entre el boro y nitrógeno como precursores dopantes, fueron expuestas por Liu y colaboradores (Roy et al., 2011) así como Xing y Colaboradores (Tada, Kiyonaga y Naya, 2009), quienes separadamente concluyeron que las estructuras B-N-TiO₂ presentan alta estabilidad y respuesta bajo luz visible.

En el presente capítulo, se expondrá la metodología llevada a cabo para la preparación de los nanotubos y/o fotoánodos nanotubulares de TiO₂, modificados con nitrógeno y boro, usando urea y ácido bórico, como precursores de nitrógeno y boro, respectivamente. Además se incluye, la caracterización morfológica, fisicoquímica y electroquímica de los fotoánodos nanotubulares de TiO₂ co-dopados con nitrógeno y boro y otros de referencia para concluir aspectos relevantes sobre la fotoelectroactividad de los mismos y comprobar que el co-dopaje contribuye a una mejora significativa de las propiedades fotoabsortivas en el rango visible de los fotoánodos, en comparación, a los materiales sin dopar (materiales de referencia) y de los otros obtenidos usando solo un precursor dopante (urea o ácido bórico).

1.2 Parte Experimental

1.2.1 Preparación de fotoánodos nanotubulares de TiO₂ codopados con nitrógeno y boro.

Los nanotubos de TiO₂ (NT-TiO₂) sin precursor dopante se prepararon por anodización potenciostática, empleando las condiciones de preparación determinadas en la investigación previa (Hoyos, Rivera, Gualdrón-Reyes, Ospina, Rodríguez-Pereira, Roper-Vega, y Niño-

Gómez, M. E, 2017), de la cual se tomaron algunas condiciones como base para la preparación de la solución de anodizado como: el empleo de 50 mL de solución de electrolito de etilenglicol, NH₄F (1 %p/p.) y H₂O (10 %p/p.), y aplicación de un potencial de 30,90 V por dos horas de anodizado. En este proyecto se varió la introducción de boro a dicha solución de electrolito y uso de otros procedimientos para la introducción del nitrógeno, en la obtención de los fotoánodos de referencia y co-dopados con nitrógeno y boro.

El anodizado se realizó en una celda de dos electrodos, una lámina de titanio (Marca Alfa Aesar - 99,98% pureza) de dimensiones (2,5 x 2) cm x 0,5 mm, previamente acondicionada y lavada como electrodo de trabajo (ánodo). El acondicionamiento incluyó el debastamiento de cada lámina con papel abrasivo SiC número 320, 600, 1200 y 1500. Posteriormente se lavaron con agua, etanol y acetona en un baño ultrasónico. Una lámina de platino (Alfa Aesar-pureza 99,99%) de dimensiones (2,5 x 2,5) cm fue empleada como contraelectrodo (cátodo).

Para la preparación de nanotubos de TiO₂ modificados con boro (B/NT-TiO₂) se adicionó ácido bórico (H₃BO₃-BLAMIS pureza 99,5%) en la solución de anodizado (Ver Tabla 1), para introducir los siguientes niveles de concentración nominal de boro elemental: 0,01 %p/p., 0,03 %p/p., 0,04 %p/p., 0,05 %p/p. y 0,08 %p/p.

Los fotoánodos de TiO₂ modificados con nitrógeno (N/NT-TiO₂) se prepararon, siguiendo el procedimiento descrito por otros autores (Siuzdak, Szkoda, Sawczak y Lisowska-Oleksiak, 2015), sometiendo los NT-TiO₂ a un segundo anodizado, empleando 50 mL de una solución 0,5 M de urea y una lámina de platino como cátodo, el potencial aplicado fue de 3 V por 1 hora.

Los fotoánodos co-dopados con boro y nitrógeno de TiO₂ (N, B /NT-TiO₂), se obtuvieron dopando los fotoánodos primero con boro y luego con nitrógeno, siguiendo los protocolos anteriormente mencionados.

Los fotoánodos NT-TiO₂, B /NT-TiO₂, N /NT-TiO₂ y N, B /NT-TiO₂ fueron sometidos a un tratamiento térmico empleando una rampa de calentamiento de 1°C/min hasta 100°C por 1 hora y luego a 2°C/min hasta 400°C con un tiempo de sostenimiento de 2 horas. En la Tabla 1 se presentan principalmente las cantidades nominales empleadas en la preparación de los fotoánodos y la nomenclatura para referirse a ellos en este capítulo y en los posteriores.

Tabla 1.

Cantidades nominales empleadas en la preparación de los fotoánodos.

Muestra	% Atómico de boro, nominal. (%p/p.)	Nivel precursor de boro	Precursor de nitrógeno	Dopado(D) Co-dopado (CD)
NT-TiO ₂	0		No	No aplica
N/NT-TiO ₂	0		Sí	D
B/NT-TiO ₂ -0,01	0,01	Bajo	No	D
B/NT-TiO ₂ -0,03	0,03	Medio	No	D
B/NT-TiO ₂ -0,04	0,04	Medio-alto	No	D
B/NT-TiO ₂ -0,05	0,05	Alto	No	D
B/NT-TiO ₂ -0,08	0,08	Alto	No	CD
N, B/NT-TiO ₂ -0,01	0,01	Bajo	Sí	CD
N, B/NT-TiO ₂ -0,03	0,03	Medio	Sí	CD
N, B/NT-TiO ₂ -0,04	0,04	Medio-alto	Sí	CD
N, B/NT-TiO ₂ -0,05	0,05	Alto	Sí	CD

1.2.2 Caracterización morfológica y fisicoquímica de los fotoánodos NT-TiO₂, sin dopar, mono-dopados y co-dopados con nitrógeno y boro. La morfología de los nanotubos de TiO₂ con y sin precursor dopante fue analizada por microscopia electrónica de barrido (FESEM) usando un microscopio de emisión de campo Quanta (JOEL Quanta 650 FEG), operado a 20kV. El análisis

elemental de las muestras fue realizado por espectroscopia de energía dispersiva, utilizando un detector EDAX APOLO X.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis fueron medidos en un espectrofotómetro UV-Vis SHIMADZU PC 2401, entre 200 y 800 nm empleando sulfato de bario (BaSO₄) como referencia. Esta técnica fue empleada con el objetivo de calcular mediante la transformada de Kubelka-Munk el band-gap de los fotoánodos y especialmente para conocer las propiedades ópticas de los materiales en el rango UV y visible.

Las mediciones por espectroscopia Raman fueron tomadas en un espectrofotómetro Horiba Lab Ram HR, operado con un láser verde de bajo potencial. La longitud de onda de excitación fue de 532 nm y los espectros fueron medidos por geometría de retrodispersión con un tiempo de adquisición de 5 segundos. Esta técnica fue empleada para identificar la fase cristalina del TiO₂, de los materiales preparados. Igualmente, la técnica de Difracción de Rayos-X (DRX), empleando la técnica de llenado frontal y usando un difractor de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci, usando radiación CuK- (40kV) y una resolución de 0,6 mm.

1.2.3 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los fotoánodos NT-TiO₂, sin dopar, mono-dopados y co-dopados con nitrógeno y boro. A continuación, se describen las técnicas electroquímicas, empleadas principalmente para estudiar la fotoelectroactividad de los fotoánodos, en presencia de luz visible. Para esto se empleó una lámpara de halogenuro metálico Phillips MHN-TD (UV-Block) de 150 W, con un filtro integrado de luz UV y una celda convencional de tres electrodos conectada a un potencióstato galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N A, el programa utilizado fue NOVA 1.11. Se usó una barra de grafito de alta pureza como contra electrodo y los electrodos de Ag/AgCl (KCl 3M), como electrodo de referencia. La

separación entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y el electrodo de trabajo y electrodo de referencia fue de aproximadamente 1 cm y 0,3 mm, respectivamente.

1.2.3.1 Potencial a circuito abierto (OCP). La finalidad de este experimento principalmente fue estudiar el proceso de generación y separación de portadores de carga. Los pares electrón-hueco fueron generados como consecuencia directa de someter los materiales a los efectos de la iluminación con luz visible en ausencia de la aplicación de un potencial.

Las mediciones de potencial se realizaron empleando una solución 0,1 M de Na₂SO₄ como electrolito soporte en presencia y ausencia de luz, suministrada por la fuente de luz visible y al emplear como electrodos de trabajo, los fotoánodos con un área expuesta de 1 cm² a 17 cm de distancia de la fuente de iluminación. Previamente, la solución fue burbujeadada con nitrógeno durante 20 minutos para remover el oxígeno disuelto.

1.2.3.2 Voltamperometría Lineal. Con el fin de obtener los registros de corriente versus potencial de los fotoánodos con y sin iluminación, se realizó un barrido de potencial lineal de 10 mV/s y en un intervalo de trabajo (potencial) en el cual no se observan procesos faradaicos (Potencial a circuito abierto de cada fotoánodo – 1 V vs Ag/AgCl (3M)). Con esta técnica es posible estudiar la fotoelectroactividad de los fotoánodos relacionada con la contribución de corriente originada por la incidencia de la luz.

1.2.3.3 Cronoamperometría fotoelectroquímica potencioestática. La medición llevó a cabo el registro de transitorios corriente-tiempo a potencial constante (0.5V vs Ag/AgCl (KCl 3M)). Este potencial fue elegido de acuerdo con los resultados de voltamperometría lineal en donde se observa, se alcanza para la mayor parte de materiales la meseta de estabilización de fotocorriente

en el barrido de potencial efectuado. Las cronoamperometrías permitieron obtener en ciclos de iluminación-oscuridad información sobre la cinética de los procesos de recombinación y transferencia de carga en la interfase semiconductor-electrolito.

1.2.3.4 Mediciones de Mott-Schottky. La estimación de densidad de portadores de carga y el potencial de banda plana “flat-band”, que son propiedades importantes de los semiconductores fueron determinadas para los fotoánodos mediante el análisis de las curvas de Mott-Schottky. Las curvas fueron obtenidas a través de la medición potenciodinámica de la capacitancia del espacio carga, empleando una amplitud de señal de 10 mV y un intervalo amplio de frecuencias entre $10 \text{ kHz} \leq f \leq 10 \text{ mHz}$. Las mediciones fueron realizadas usando una ventana de potencial de -0,2 a 0.5 V y una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} y la determinación del valor de flat-band fue estimado entre 400 y 600 Hz.

1.3 Resultados y discusión

1.3.1 Caracterización morfológica y fisicoquímica de los fotoánodos NT-TiO₂, sin dopar, mono-dopados y co-dopados con nitrógeno y boro. Al estudiar la morfología de los fotoánodos B/NT-TiO₂-0,08 por SEM-FEM (Figura 2) se observó que la morfología de los nanotubos es claramente afectada por la cantidad de precursor de boro adicionada en la solución de anodizado. En el nivel máximo de precursor de boro empleado, se promueve, de acuerdo con las micrografías de los fotoánodos B/NT-TiO₂-0,08 (ver Figura 2) y en comparación a la de los demás fotoanodos mono-dopados solo con boro (B/NT-TiO₂-X) (ver Figura 3) la formación de una capa de óxido nanoporosa. Lo anterior, debido a que la adición de ácido bórico al electrolito da lugar a una

disolución química más lenta del titanio (Daghrir et al., 2013). Lo anterior, también soportado con el resultado por EDX (Ver Anexo 1) de los nanotubos B/NT-TiO₂-0,08, para el cual se registra un porcentaje atómico mayor de titanio (61,92%), en relación con el porcentaje de oxígeno detectado (36,58%), y también, se detecta una concentración atómica de flúor (0,16%), posiblemente debido a la migración de iones Ti⁴⁺ y su escasa disolución, durante el proceso de anodización electroquímica potenciostática.

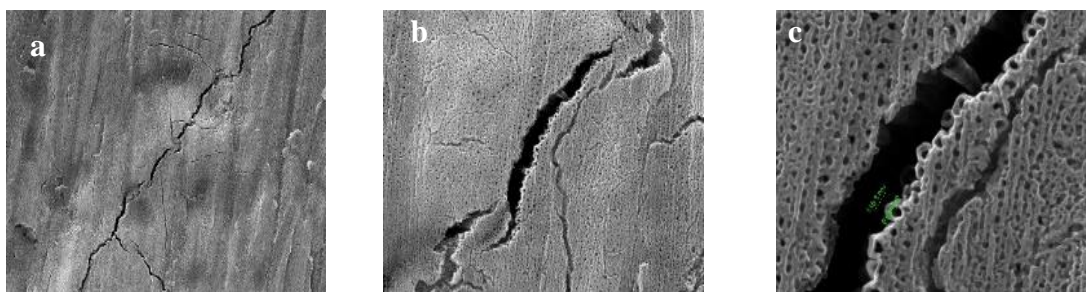


Figura 2. Micrografías a a) 5000X, b) 50000X y c) 160000X del fotoánodo B/NT-TiO₂-0,08.

Para los fotoánodos B/NT-TiO₂-0,01, B/NT-TiO₂-0,03, B/NT-TiO₂-0,04, B/NT-TiO₂-0,05 (ver Figura 3) es posible obtener arreglos nanotubulares más uniformes. La presencia de surcos o grietas sobre la superficie del sustrato y nanoestructuras puede ser atribuida a choques térmicos que se producen a altas temperaturas y/o por el tratamiento térmico al cual fueron sometidos los materiales (Malpass, Miwa, Machado, Olivi y Motheo, 2006).

Según las micrografías de los fotoánodos co-dopados (ver Figura 4), se observa que la morfología de los materiales co-dopados obtenidos es similar a la de los fotoánodos mono-dopados solo con boro o nitrógeno (ver Figura 3). Se observó que a medida que incrementa la concentración del precursor de boro, se obtiene una transición de estructura de nanotubos más dispersos a otros

perfiles más organizados y prácticamente compactos o de nanotubos unidos. Lo anterior, debido a la incidencia del precursor de boro, mencionada anteriormente.

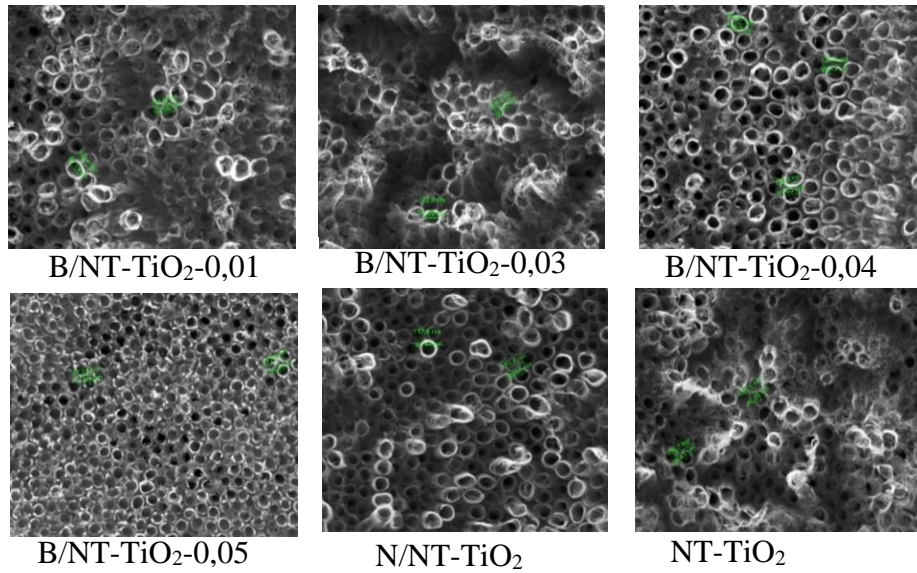


Figura 3. Micrografías a 160000X de los fotoánodos monodopados y NT-TiO₂.

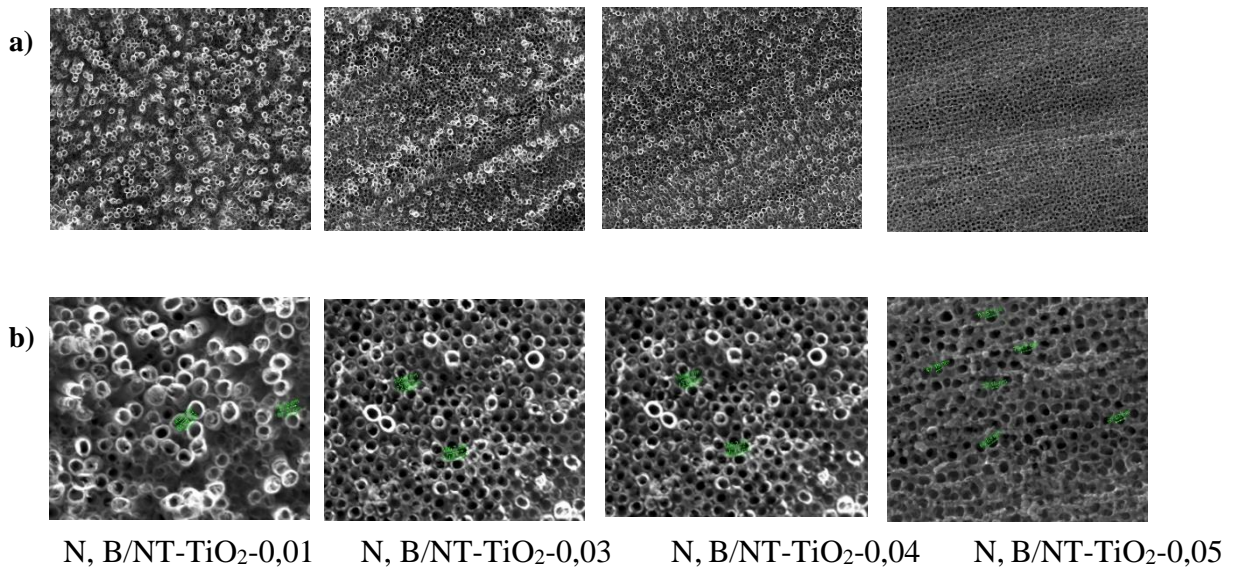


Figura 4. Micrografías a a) 50000X b) 160000X de los fotoánodos co-dopados.

Los análisis por EDX de los fotoánodos monodopados y co-dopados con nitrógeno y boro, evidenció en todos, la presencia de Titanio (Ti) y Oxígeno (O), en su mayoría en una proporción 1:2, indicando que la especie formada en mayor proporción fue TiO₂. A través de esta técnica no fue posible detectar el nitrógeno y boro, esto como resultado de la baja sensibilidad de la técnica para detectar estos dos elementos, en especial del boro y del nitrógeno en presencia del titanio (ver Anexo 1).

Los espectros UV-Vis obtenidos para los fotoánodos mono-dopados (Figura 5) y co-dopados de TiO₂ soportados (Figura 6), evidencian como la respuesta óptica en el rango UV y visible de los materiales ha sido modificada mediante la incorporación de los precursores dopantes y pone en consideración la incorporación de niveles energéticos entre la banda de conducción y de valencia del TiO₂, para promover especialmente una mejora en la absorbancia en el rango visible de estos materiales en comparación con los NT-TiO₂.

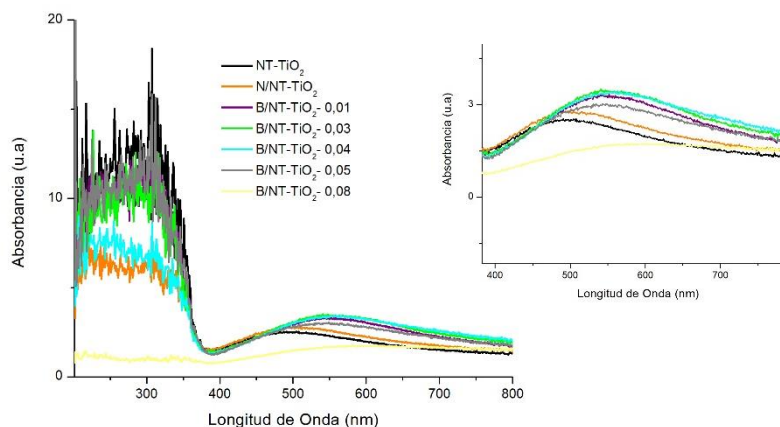


Figura 5. Espectro de absorción UV-Vis de los fotoánodos mono-dopados y NT-TiO₂.

Para los fotoánodos mono-dopados con boro en todas las concentraciones se obtiene una mejora en la absorbancia en la región visible con respecto a los nanotubos NT-TiO₂ (ver Figura 5) y

adicionalmente un desplazamiento del pico de absorción hacia longitudes cercanas a los 500 nm. Sin embargo, el comportamiento óptico del fotoánodo B/NT-TiO₂-0,08 muestra una reducción total de absorción tanto en el rango UV como visible, debido al cambio de morfología de los nanotubos y especialmente a la ineficiente formación de los nanotubos y la presencia de la capa de óxido, como se evidenció con los análisis por SEM y se indujo de los resultados por EDX. Los fotoánodos mono-dopados con nitrógeno, solo exhiben una mayor absorción en el rango visible con respecto a los nanotubos NT-TiO₂.

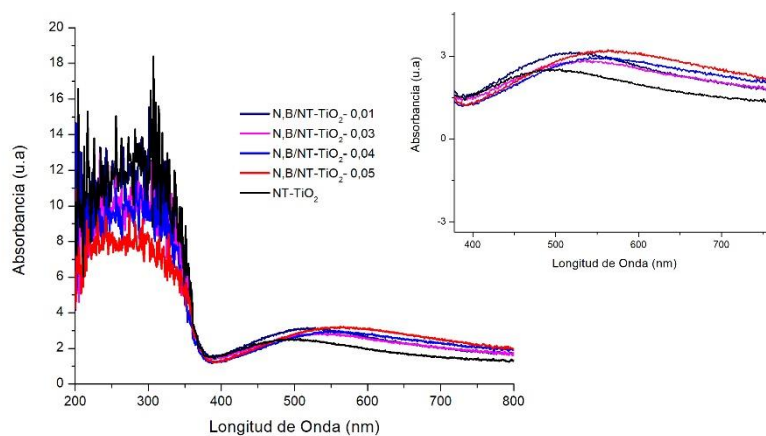


Figura 6. Espectro de absorción UV-Vis de los fotoánodos co-dopados.

Los fotoánodos co-dopados mostraron igualmente una mayor absorción en el rango visible con respecto a los NT-TiO₂ (ver Figura 6) y algunos una absorción menor en el rango visible, en comparación a los fotoánodos mono-dopados. Sin embargo, el desplazamiento de la longitud de onda de máxima absorción hacia el rango visible se evidenció a partir de los fotoánodos preparados con un nivel de boro 0,03. %p/p en nivel ascendente. Para todas las muestras, la variación de comportamiento en el rango UV fue similar a la de los nanotubos NT-TiO₂, a

excepción de la muestra N, B/NT-TiO₂-0,05 que presenta el mejor comportamiento en el rango visible y una reducción significativa de absorción en el rango UV.

Empleando la función de Kubelka-Munk $((F(R) \times hv)^{1/2})$ (Murphy, 2007) se estimó el valor de band-gap de los materiales, los resultados se compilan en la Tabla 2. Sin embargo, cabe resaltar que la aproximación del valor band-gap óptico que ofrece esta técnica no es necesariamente igual al band-gap electrónico, que se define como la diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción; ya que puede relacionarse con la presencia de estados energéticos dentro del band-gap inducidos por defectos y/o por presencia de elementos dopantes. El fotoánodo mono-dopado con mayor reducción de band-gap fue la B/NT-TiO₂-0,05, entre los co-dopados el N, B/NT-TiO₂-0,05 y N, B/NT-TiO₂-0,03, en comparación al valor obtenido para el fotoánodo NT-TiO₂ (3,2 eV) y el reportado para la fase anatasa (C. Chen et al., 2010; Q. Li y Shang, 2009).

Tabla 2.

Valores de band-gap de los fotoánodos estimados por la función de Kubelka-Munk

Fotoánodo	Band-gap (eV)	Fotoánodo	Band-gap (eV)
NT-TiO₂	3,20	B/NT-TiO ₂ -0,05	2,57
N/NT-TiO₂	3,12	N, B/NT-TiO ₂ -0,01	3,11
B/NT-TiO₂-0,01	3,13	N, B/NT-TiO ₂ -0,03	2,92
B/NT-TiO₂-0,03	3,00	N, B/NT-TiO ₂ -0,04	3,16
B/NT-TiO₂-0,04	2,79	N, B/NT-TiO ₂ -0,05	2,75

El espectro de Raman de los fotoánodos modificados con boro, nitrógeno y de los fotoánodos obtenidos sin introducción de precursor dopante (ver Figura 7 a)) evidencian los cuatro modos típicos vibracionales de la fase anatasa ubicados a 143, 198, 393, 517 y 634 cm⁻¹ y que se asignaron

respectivamente a los modos de vibración: Eg(1), Eg(2), B1g, A1g and Eg. Sin embargo, al comprar la banda principal del modo de vibración Eg(1) de las diferentes muestras, se puede observar que evidentemente las intensidades de esta señal incrementan y se amplían sus anchos con respecto a los NT-TiO₂ lo que puede indicar que la cristalinidad de la muestra se puede estar incrementando por efecto del precursor dopante y que el tamaño de partícula disminuye así mismo (Cong, Zhang, Chen, y Anpo, 2007), la intensidad es drásticamente afectada para los fotoánodos B/NT-TiO₂-0,03.

Igualmente, observando el perfil de difracción de Rayos-x de los mismos fotoánodos (ver Figura 7 b)), se confirma la presencia de la fase anatasa, debido a la aparición de los planos (101), (200), (105), (211), (204) y (116), la cual es la fase cristalina más activa para aplicaciones fotoelectroquímicas. No hay evidencia de la presencia de rutilo en la estructura de los materiales, lo cual favorece la preservación de la morfología nanoestructurada, teniendo en cuenta que normalmente la presencia de fase rutilo destruye la morfología de los nanotubos (Daghrir et al., 2013).

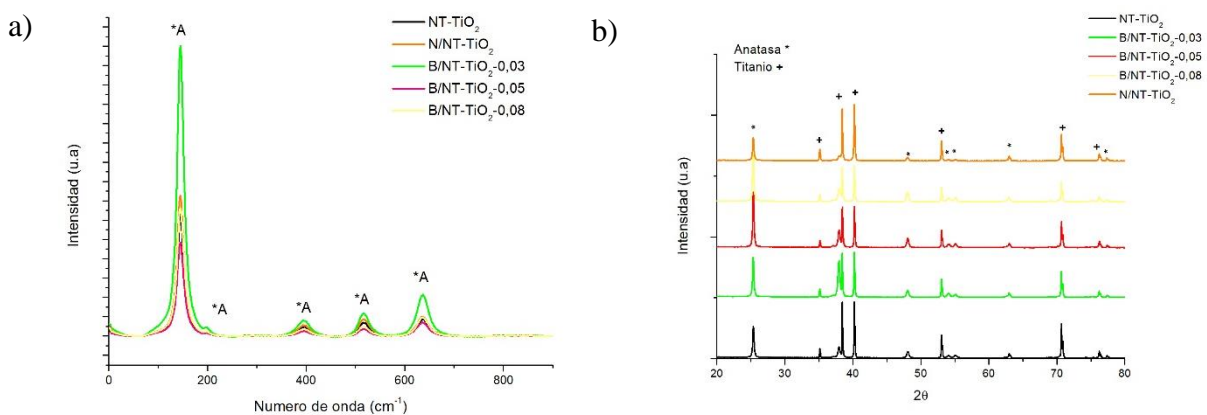


Figura 7. a) Espectro Raman b) Perfil de Difracción de Rayos-X de los fotoánodos NT-TiO₂, N/NT-TiO₂, B/NT-TiO₂-0,03, B/NT-TiO₂-0,05 y B/NT-TiO₂-0,08.

1.3.2 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los fotoánodos.

1.3.2.1 Potencial a circuito abierto (OCP). En la Figura 8 y 9 se muestra que los fotoánodos co-dopados, mono-dopados y/o NT-TiO₂ presentaron el comportamiento de un semiconductor *tipo-n* al estar inmerso en una solución electrolítica (0,1 M Na₂SO₄) y en ausencia de un agente oxidante.

En el periodo de oscuridad inicial en los fotoánodos, se establece un equilibrio entre el potencial redox de la solución electrolítica y el nivel de fermi de los cada uno de los nanotubos soportados. Todos los electrodos al ser irradiados generaron una variación de potencial, el cual se desplazó hacia un potencial de circuito abierto más negativo debido a que los electrones fotoexcitados son acumulados en la banda de conducción del semiconductor o en estados energéticos cercanos a esta, mientras que los huecos generados en la banda de valencia son rápidamente transportados hacia el medio de experimentación y/o interfase oxido/electrolito para dar paso a la oxidación de las especies reducidas en solución como el agua. Durante el periodo de iluminación, se alcanzó en todos los casos un fotopotencial prácticamente constante. En el momento que se interrumpió la iluminación el potencial incrementó (hacia valores positivos) como consecuencia de la recombinación de pares electrón-hueco, que lentamente contribuyen a la recuperación del valor de potencial a circuito abierto original (Schneider, Matsuoka, Takeuchi, Zhang, Horiuchi, Anpo y Bahnemann, 2014). La recuperación completa o no del potencial a circuito abierto en oscuridad después de la iluminación, así como la velocidad en que se lleva a cabo esta etapa está relacionada con los procesos de atrapamiento de los electrones en estados energéticos inducidos por defectos, dentro del band-gap de los fotoelectrodos (Serpone y Emeline, 2012).

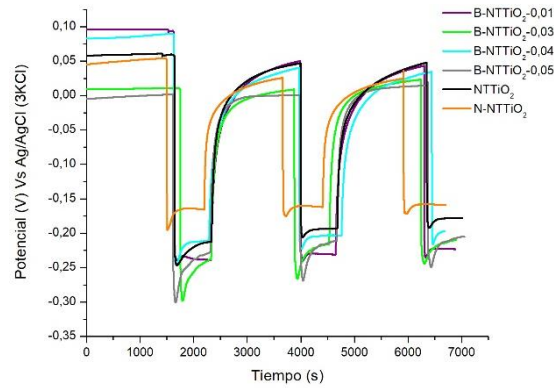


Figura 8. Mediciones de potencial a circuito abierto (OCP) de los fotoánodos mono-dopados.

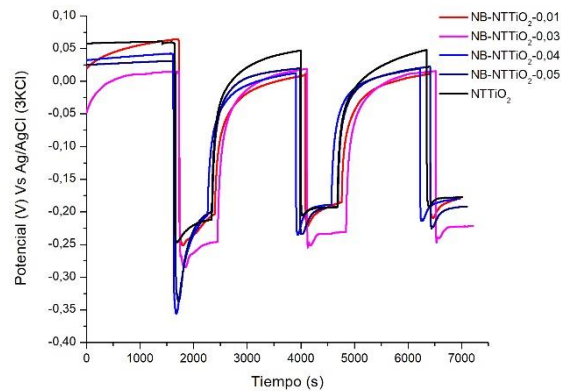


Figura 9. Mediciones de potencial a circuito abierto (OCP) fotoánodos co-dopados.

1.3.2.2 Voltamperometría lineal. Las curvas de corriente versus potencial de los fotoánodos bajo iluminación y en oscuridad, mostraron una respuesta favorable de los fotoánodos mono-dopados y NT-TiO₂ (ver Figura 10) y co-dopados (ver Figura 11) a la generación de portadores de carga bajo iluminación, reflejando un incremento significativo de la corriente en comparación con a los registros de corriente que se obtuvieron en la oscuridad.

Al iniciar el barrido de potencial la fotocorriente incrementó rápidamente debido a la separación de los portadores de carga, pares electrón-hueco debido a la polarización interna del electrodo, por

el potencial aplicado (Acevedo-Peña y González, 2014. Acevedo-Peña, Lartundo-Rojas, y González, 2013). Los fotoánodos con mayor generación de fotocorriente en el grupo de fotoánodos monodopados y en orden descendente fueron: B/NT-TiO₂-0,05, B/NT-TiO₂-0,03 y B/NT-TiO₂-0,01. Mientras que en el grupo de fotoánodos co-dopados, el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03 fue el que presentó mayor fotocorriente en comparación a los mono-dopados. Por lo anterior es posible suponer una posible sinergia entre el nitrógeno y el boro que permiten una mejor transferencia de carga, es decir un mejor transporte electrónico en el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03, debido a los estados intra band-gap originados por la presencia simultánea del boro y nitrógeno, como dopantes.

Los fotoánodos co-dopados (Ver figura 11) y mono-dopados (Ver figura 10) y en comparación con los NT-TiO₂ presentaron un rápido levantamiento de fotocorriente desde el inicio del barrido (-0.2V vs Ag/AgCl) hasta en un potencial de 0.5V vs Ag/AgCl, potencial al cual en su mayoría los fotoánodos lograron la meseta de estabilización de fotocorriente.

La densidad de corriente de los fotoánodos monodopados de mejor respuesta a 0,2 V vs Ag/AgCl (KCl 3M) en el barrido potencial, son B/NT-TiO₂-0,05 y B/NT-TiO₂-0,03, los cuales exhiben una densidad de fotocorriente 2 y 1,6 veces superior a la obtenida con los fotoánodos sin precursor dopante. A dicho potencial, la densidad de corriente de los demás fotoánodos (B/NT-TiO₂-0,01, B/NT-TiO₂-0,04, N/NT-TiO₂) con respecto a los NT-TiO₂ es superior, pero en proporción no mayor a 1.4.

Resultados similares fueron obtenidos por Li y colaboradores (Li et al., 2008), quienes usando el mismo precursor de boro tiene una respuesta comparable a la obtenida en el presente trabajo, ya que a 0,2 V vs SCE ya que es mayor la fotocorriente obtenida durante iluminación de los nanotubos modificados con boro en comparación con los nanotubos NT-TiO₂. La eficacia de la conversión de la fotocorriente puede contribuir a la capacidad de absorción óptica y aumento de la cristalinidad

causada por el dopaje con boro. Estos autores (J. Li et al., 2008) obtuvieron para los nanotubos modificados con boro a 0,2V vs SCE aproximadamente 16 uA y para los nanotubos sin dopar 11 uA, que corresponde a una relación aproximada de 1,45.

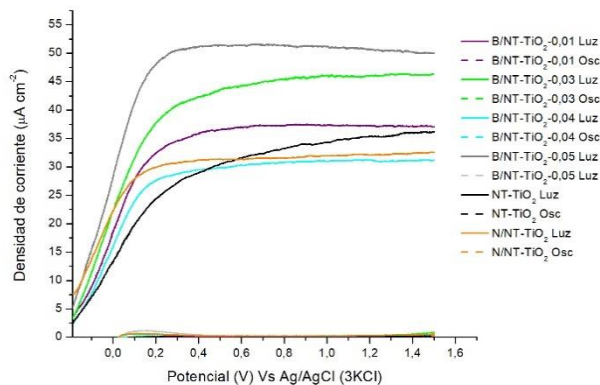


Figura 10. Voltamperogramas de barrido lineal (10mVs^{-1}) obtenidos en $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ (pH 6,5) para los fotoánodos mono-dopados con nitrógeno y boro y sin dopar, NT-TiO₂.

Los fotoánodos co-dopados N, B/NT-TiO₂-0,03 presentaron una mayor densidad de fotocorriente de saturación, 2 y 1,26 veces superior a los fotoánodos B/NT-TiO₂-0,03 y NT-TiO₂, respectivamente, al comparar la fotocorriente alcanzada en la meseta de saturación ($\approx 0,5$ V vs Ag/AgCl (3KCl)). Xiaosong Zhou y su equipo de trabajo (Zhou, Peng, Wang, Yu, y Yang, 2011), observaron el mismo comportamiento de las propiedades fotoelectroquímicas de los electrodos co-dopados con respecto a los mono-dopados. Xiaosong Zhou y su equipo de trabajo (Zhou et al., 2011), prepararon nanotubos B-N-TiO₂ y evidenciaron un incremento de fotocorriente bajo luz visible de los nanotubos co-dopados con nitrógeno y boro ($366,29\text{ mA/cm}^2$) tres veces mayor que los nanotubos sin dopar ($120,52\text{ mA/cm}^2$).

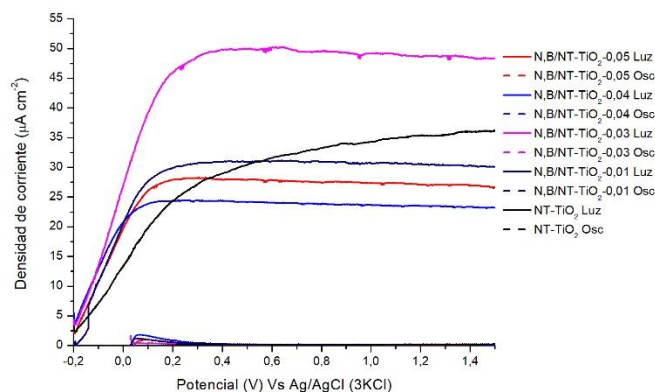


Figura 11. Voltamperogramas de barrido lineal (10mVs^{-1}) obtenidos en $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ (pH 6,5) para los fotoánodos co-dopados.

1.3.2.3 Cronoamperometría fotoelectroquímica potenciostática. Mediante esta medición, se monitoreó igualmente el comportamiento de la fotocorriente generada en los nanotubos mono-dopados, co-dopados y NT-TiO₂ al imponer un potencial de $0,5\text{ V Vs Ag / AgCl (3KCl)}$ en ciclos de oscuridad e iluminación de un minuto (30 segundos oscuridad- 30 segundos iluminación). Al inicio, se dejó estabilizar el sistema por un minuto y en total se perturbó cinco veces. La densidad de corrientes registradas para los fotoánodos mono-dopados, NT-TiO₂ y co-dopados se muestran en las Figuras 12 y 13, respectivamente.

Al iluminar un incremento de la fotocorriente fue rápidamente alcanzada debido a la generación del par hueco-electrón y su posterior separación para ser difundidos desde el semiconductor al colector de corriente. En el pico máximo de fotocorriente se observó una disminución de corriente, indicando que ocurre una recombinación del par hueco-electrón. Cuando la velocidad de generación y recombinación del portador de carga alcanzó el equilibrio, se alcanzó una fotocorriente de estado estacionario. Al apagar la luz, la corriente cayó casi a cero, esto se atribuyó

a la dirección eficiente del transporte de electrones en los fotoánodo debido a la estructura bien orientada de nanotubos.

Se observó una fotocorriente máxima para los fotoánodos mono-dopados B/NT-TiO₂-0,05 y B/NT-TiO₂-0,03 y para los fotoánodos co-dopados N, B/NT-TiO₂-0,03 y N, B/NT-TiO₂-0,05; mientras que los demás electrodos al potencial aplicado y con respecto a los NT-TiO₂, no mostraron un cambio significativo de fotocorriente durante el primer ciclo de perturbación; la disminución progresiva de la fotocorriente durante los cinco ciclos para todos los fotoánodos, se debe a la presencia de cambios o defectos morfológicos que reducen la fotoactividad de los electrodos. Sin embargo, es posible observar que para todos los fotoánodos entre ciclo y ciclo y el transcurso del tiempo se logró un valor de fotocorriente estable, que indicó el comportamiento estable de los fotoánodos. Las densidades de fotocorriente obtenidas durante las cronoamperometrías de todos los fotoánodos son similares a las observadas durante los análisis de voltamperometría lineal.

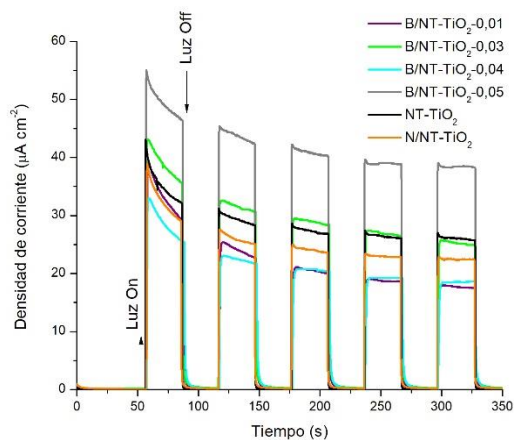


Figura 12. Cronoamperometrías (0,5 V vs Ag / AgCl (3KCl)) obtenidos en 0,1M Na₂SO₄ (pH 6,5) fotoánodos mono-dopados y NT-TiO₂.

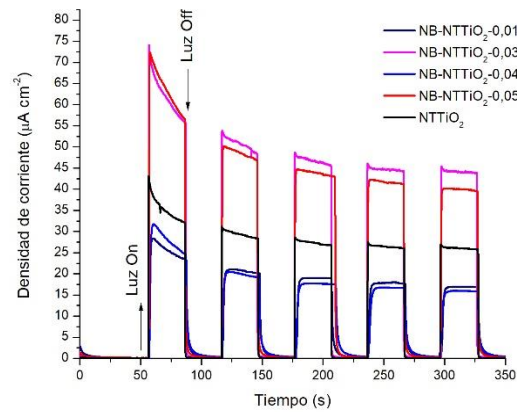


Figura 13. Cronoamperometrías (0,5 V vs Ag / AgCl (3KCl)) obtenidos en 0,1M Na₂SO₄ (pH 6,5) para los fotoánodos co-dopados.

1.3.2.4 Análisis Mott-Schottky. La interpretación de los resultados obtenidos por esta medición de caracterización permite distinguir propiedades de los diferentes nanotubos, entre ellas la naturaleza de semiconductividad tipo n de todos los fotoánodos, de acuerdo con la forma positiva de la gráfica de Mott-Shottky (ver figura 14) y la determinación del flat band (E_{fb}) y la concentración de portadores de carga N_d , mediante la aplicación de la expresión:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{N_d A^2 q \epsilon \epsilon_0} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (1)$$

Donde, C_{sc} representa el diferencial de capacitancia de la capa espacio-carga, A es el área geométrica expuesta, q la carga del electrón y ϵ (50 para la anatasa) y ϵ_0 corresponden a la permitividad relativa del TiO₂ y del vacío respectivamente (Acevedo-Peña et al, 2013); k es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta en Kelvin. El flat band (E_{fb}) fue calculado por la extrapolación de $C_{sc}^{-2} = 0$, mientras que N_d es calculada a partir de la pendiente de la gráfica C_{sc}^{-2} vs E (V) (ver figura 14).

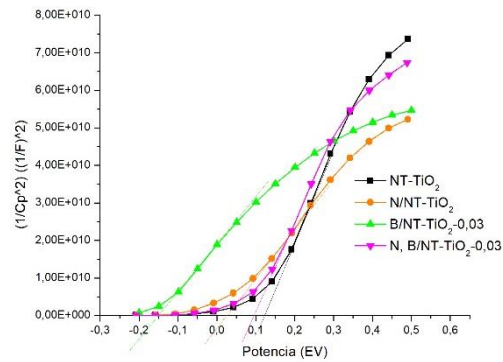


Figura 14. Análisis Mott-Schottky obtenidos en 0,1M Na₂SO₄ (pH 6,5) de los fotoánodos NT-TiO₂, mono-dopados y co-dopados.

Tabla 3.

Valores del flat-band (E_{fb}) y densidad de portadores de carga (N_d) de los fotoánodos monodopados, co-dopados y sin dopar (NT-TiO₂).

Fotoánodo	E_{fb}	N_d	Fotoánodo	E_{fb}	N_d
	V Vs Ag/AgCl (3KCl)	$10^{19} /$ cm^{-3}		V Vs Ag/AgCl (3KCl)	$10^{19} /$ cm^{-3}
NT-TiO ₂	0,12	1,06	B/NT-TiO ₂ -0,05	0,11	1,12
N/NT-TiO ₂	0,04	1,88	N, B/NT-TiO ₂ -0,01	-0,20	1,14
B/NT-TiO ₂ -0,01	-0,19	1,24	N, B/NT-TiO ₂ -0,03	0,10	1,20
B/NT-TiO ₂ -0,03	-0,15	2,19	N, B/NT-TiO ₂ -0,04	-0,19	1,36
B/NT-TiO ₂ -0,04	-0,17	2,26	N, B/NT-TiO ₂ -0,05	0,04	1,80

En todos los fotoánodos se observó un incremento de la densidad de portadores de carga en comparación a los nanotubos NT-TiO₂ obtenidos sin adición de precursor dopante, relacionado con una disminución de la pendiente de la curva de Mott-Schottky. Lo anterior, debido a que la introducción del nitrógeno y el boro en la red del TiO₂ genera la acumulación de más electrones/huecos dentro de la estructura del fotoánodo (semiconductor). Sin embargo, la mayor

densidad de portadores de carga se obtuvo para los fotoánodos B/NT-TiO₂-0,03 y B/NT-TiO₂-0,040, esto debido a la presencia especialmente del boro, cuya baja energía de ionización promueve la fácil oxidación del elemento y generación de más estados donadores (Ti³⁺) en la red de TiO₂.

Considerando el Flat-band como el respectivo nivel de fermi de los fotoánodos mono-dopados y co-dopados, se observó un desplazamiento del flat-band a valores más negativos en la escala de potencial (más catódicos) con respecto a los NT-TiO₂. Estas variaciones en el flat-band estando asociados al incremento de estados donadores en los fotoánodos mono-dopados y co-dopados debido a que más electrones están siendo acumulados en el semiconductor, lo cual causa un acercamiento del nivel de fermi a la banda de conducción del TiO₂ facilitando la separación de los portadores de carga en la interfase electrolito-fotoánodo, contribuyendo así a las reacciones redox acuosas a través de un mecanismo de inyección directa de electrones.

En los fotoánodos co-dopados: N, B/NT-TiO₂-0,01, N, B/NT-TiO₂-0,03 y N, B/NT-TiO₂-0,04 se obtuvo una reducción de los portadores de carga en comparación a los nanotubos mono-dopados de los niveles de concentración de boro respectivos. Este resultado está asociado a la sinergia y estados intra band-gap generados por la presencia simultánea del nitrógeno y el boro que reducen la presencia de vacancias de oxígeno u especies Ti³⁺ generadas por la presencia de un solo precursor dopante, aspecto que será estudiado con mayor detalle en el capítulo 2 del presente trabajo.

1.4 Conclusiones

Fotoánodos mono-dopados y co-dopados con nitrógeno y boro soportados sobre láminas de Titanio fueron obtenidos satisfactoriamente mediante anodización potenciostática y empleando ácido bórico (H₃BO₃) y la urea (NCOH₂) como precursores de boro y nitrógeno, respectivamente.

La cantidad del precursor de boro afecta significativamente la morfología de los fotoánodos. A medida que incrementa la cantidad de dopante ocurre la transición de arreglos nanotubulares ordenados a la formación de una capa de óxido de titano nanoporosa.

Los fotoanodos mono y codopados presentan un comportamiento de semiconductor *tipo n* y exhiben fotorespuesta a la incidencia de luz visible.

Existe una sinergia entre el boro y nitrógeno en los fotoánodos N, B/NT-TiO₂-0,03, asociada a la ganancia significativa de densidad fotocorriente, bajo incidencia de luz visible, que fue siempre superior para este material en comparación con los fotoánodos de referencia B/NT-TiO₂-0,03, N/NT-TiO₂ y NT-TiO₂.

La mejora de absorbancia de los fotoánodos y respuesta en el rango visible mediante los estudios de fotoactividad propone como los materiales más adecuados para continuar el desarrollo de esta investigación y en especial del efecto sinérgico entre precursores dopantes, los fotoánodos B/NT-TiO₂-0,03, N, B/NT-TiO₂-0,03, N /NT-TiO₂ y NT-TiO₂.

2. Estudio del efecto sinérgico entre precursores dopantes de nitrógeno y boro a partir de la caracterización de los fotoanodos nanotubulares co-dopados

2.1 Introducción

La fotorespuesta en el visible de los materiales mono-dopados basados en el TiO₂ y su rendimiento en aplicaciones fotocatalíticas empleando radiación visible no ha sido lo suficientemente elevado en comparación al TiO₂ sin dopar en el rango ultravioleta. Lo anterior atribuido a la carga iónica inigualable y/o el radio entre los iones dopantes y los receptores (átomos de la red del TiO₂), y a que la incorporación del dopante en el TiO₂ por lo general conduce a un aumento significativo en la energía del sistema, es decir en la red de TiO₂ (Chuncheng et al., 2010).

Diferentes observaciones relacionadas a las desventajas del uso de un solo precursor dopante han sido obtenidas. Sin embargo, entre las más relevantes se pueden mencionar las concluidas por: K. Yang y colaboradores (Yang, Dai y Huang, 2007), quienes mediante pruebas teóricas demostraron que la energía de formación requerida para la sustitución del oxígeno por el nitrógeno, incrementa rápidamente con el aumento de la concentración del precursor dopante, lo cual dificulta la obtención de TiO₂ con alto nivel o concentración (> 2,8% atómico) de precursor dopante y así mismo genera la limitada o escasa absorción de radiación en la región visible, en comparación con el TiO₂ sin dopar en el rango UV.

Tanto el uso del nitrógeno, como el boro de manera individual, según se ha reportado (Siuzdak et al., 2015), (Ihara, Miyoshi, Iriyama, Matsumoto y Sugihara, 2003), (Feng, Zheng, Wang, Ren, Gao, Liu, Bin, Shen, Chen. y Deng, 2011), (Szkoda, Siuzdak, Lisowska-Oleksiak, Karczewski, y Ryl, 2015) genera vacancias de oxígeno, dichas vacancias de oxígeno, se consideran defectos

intrínsecos y pueden actuar como centros de recombinación de cargas que decrecen la eficiencia fotocatalítica e incluso fotoelectroquímica del TiO₂. Adicionalmente, según Asahi y colaboradores (Asahi et al., 2014), es posible generar un movimiento limitado de cargas fotogeneradas en el semiconductor debido a la localización de estados electrónicos del precursor dopante y defectos (vacancias de oxígeno) que limitan la migración de cargas a la superficie del TiO₂ para reaccionar con los químicos o compuestos absorbidos en la superficie del semiconductor.

La existencia de defectos intrínsecos en los materiales de TiO₂, generan inestabilidades térmicas y fotoquímicas y así mismo pueden reducir el poder de oxidación de los huecos fotogenerados y la eficiencia de aplicación de los materiales mono-dopados para la oxidación de compuestos orgánicos.

El nitrógeno es considerado uno de los precursores más comunes empleados, teniendo en cuenta que su tamaño atómico es comparable al del oxígeno, tiene baja energía de ionización y existen gran variedad de estudios que reportan la buena estabilidad en los materiales preparados (Siuzdak et al., 2015), (Asahi et al., 2014), (Yuan et al., 2013). Además, hay reportes de fotoánodos nanotubulares de TiO₂ dopados con nitrógeno que exhiben la mejora de sus propiedades fotoelectrocatalíticas bajo radiación visible en comparación a los nanotubos obtenidos sin precursor dopante.

Teniendo en cuenta que, el sinergismo se considera la acción combinada de varias sustancias químicas, las cuales en conjunto producen un efecto total más grande que el efecto generado por cada una de ellas separadamente. Aprovechar el sinergismo de diferentes precursores dopantes, mediante el acoplamiento (electrónico) de un dopante con un segundo, especialmente en el caso del nitrógeno, cuyas cualidades fueron mencionadas anteriormente, se propone con una alternativa para remediar los problemas de recombinación de portadores de carga y algunos de los problemas

mencionados, que permitan establecer un mecanismo de equilibrio de carga entre dopantes y mejorar la absorbancia de luz visible de los materiales o fotoánodos basados en el TiO₂ (Toshitatsu, Tomonori, Kazuo, Yasuhisa, Hideki, Akihiko y Hiroshi, 2008).

Se han preparado materiales co-dopados, especialmente con nitrógeno para establecer el efecto sinérgico que se puede atribuir al empleo de dos o más elementos dopantes, ya que se ha comprobado las ventajas que el empleo del nitrógeno ofrece para mejorar la actividad fotocatalítica (C. Chen et al., 2010) y fotoelectrocatalítica (Yan, Zhang, Hou, y Yang, 2011) del TiO₂.

Arreglos nanotubulares de TiO₂ co-dopados con nitrógeno y azufre han sido reportados (Yan et al., 2011), estudios como estos revelan la mejora de la cristalinidad a causa del co-dopaje y así mismo de las propiedades ópticas y fotoelectroquímicas, al generar respecto a estas dos últimas, la ganancia de absorción en todo el rango visible y el incremento de foto-corriente hasta de cuatro veces superior a los arreglos nanotubulares sin dopar, respectivamente. Las propiedades mencionadas, se han atribuido principalmente a la acción combinada de los dos precursores dopantes, empleados.

Otros reportes (Li et al., 2009), relacionados al co-dopaje con nitrógeno y flúor, concluyen la mejora de las propiedades fotocatalíticas para la remoción de colorantes como el azul de metileno bajo luz visible por la presencia conjunta del nitrógeno y el flúor. Con estos nanotubos se lograron porcentajes de remoción hasta del 80% del colorante, indicando que el co-dopaje resulta una opción beneficiosa para la aplicación de estos fotoánodos en la remoción de otros compuestos de mayor toxicidad y/o persistencia en el ambiente. Considerada una de sus aplicaciones ambientales más importantes.

Teniendo en cuenta lo anterior, el co-dopaje permite extender la banda de absorción del TiO₂ hacia longitudes de ondas en el rango visible (C. Chen et al., 2010) y además es posible incorporar

mayor concentración de precursor dopante activante en el rango visible lo cual permite mejorar la absorbancia de luz visible por el TiO₂ (C. Chen et al., 2010), así como también un mejor rendimiento fotoelectrocatalítico para aplicaciones ambientales como la remoción de contaminantes, a través de procesos oxidativos.

En el presente trabajo, se propone el uso del nitrógeno y el boro como precursores dopantes de los arreglos nanotubulares de TiO₂ (NT-TiO₂), para estudiar el efecto sinérgico de los mismos en aplicaciones fotoelectrocatalíticas.

El boro como precursor dopante del TiO₂ se ha seleccionado, para el sistema co-dopado, teniendo en cuenta, que son varios los reportes que indican (Lu, Zhao, Li, Quan y Chen, 2008), (Lu et al., 2007) que el boro no solo mejora de las propiedades fotoelectroquímicas asociadas a una mayor generación de fotocorriente bajo la incidencia de la luz visible, sino también a la óptima degradación de compuestos como colorantes como azul de metileno, y de algunos fármacos entre ellos de la atrazina.

Sin embargo, el boro como precursor dopante del TiO₂, es la especie con mayor tendencia a ser oxidada y donar tres electrones a los orbitales 3d del Titanio, para dar paso a la formación de las vacancias de oxígeno. El boro atómico en la red puede tener una carga formal 3+ lo cual indica que este puede estar asociado de manera intersticial a oxígenos de la red y/o a boratos de titanio.

Para vislumbrar algunas características de los sistemas co-dopados con nitrógeno y boro, se han empleado simulaciones teóricas y cálculos empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT)(Di Valentin et al., 2013). Este estudio en especial confirma la tendencia del nitrógeno cuando es empleado como precursor dopante, de dar paso a la formación de vacancias de oxígeno por la transferencia electrónica entre los orbitales 2p del nitrógeno en estado sustitucional y del

enlace π^* del mismo, pero en estado intersticial, generando la presencia de especies Ti^{3+} y una ganancia de energía al sistema.

De acuerdo con lo anterior, el co-dopaje tiene como intención principal jugar con la presencia de especies donadoras y aceptoras para agregar suficientes especies donadoras en el TiO₂ que puedan jugar el rol de defectos intrínsecos y evitar la formación indeseada de una mayor cantidad de especies Ti^{3+} , entre otras.

Sin embargo y principalmente, el co-dopaje del TiO₂ con nitrógeno y boro se espera, se comporten como un par donador-aceptor. Según Cristiana Di Valentin y colaboradores, (Di Valentin et al., 2013) a partir de modelamiento computacional y experimentos de resonancia electrónica paramagnética (EPR), se forma una especie paramagnética en el sistema N-B co-dopado, teniendo en cuenta que el modelo que mejor reproduce los datos experimentales contiene un átomo de boro y nitrógeno intersticial a la cual se atribuye la actividad fotocatalítica del TiO₂ en el rango visible.

En este capítulo, se estudian las propiedades de los fotoánodos de mejor fotorespuesta en el rango visible, seleccionados a partir de la etapa de caracterización inicial que fue expuesta en el capítulo uno, así como se analiza la posible sinergia generada por el uso de la acción combinada del nitrógeno y el boro, como precursores dopantes.

2.2 Parte experimental

2.2.1 Caracterización fisicoquímica de los fotoánodos nanotubulares de TiO₂ con potencial sinergia. Para estudiar la sinergia en el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03, se emplearon

técnicas espectrofotométricas para estudiar y correlacionar sus propiedades químicas con las de los fotoánodos NT-TiO₂, N/NT-TiO₂ y B/NT-TiO₂-0,03.

Las mediciones por espectroscopia Raman fueron tomadas en un espectrofotómetro Horiba Lab Ram HR operado con un láser verde de bajo potencial. La longitud de onda de excitación fue de 532 nm y los espectros fueron medidos por geometría de retrodispersión con un tiempo de adquisición de 5 segundos. Esta técnica fue empleada para verificar la obtención de la fase cristalina del TiO₂.

Con el objeto de estudiar la composición atómica de los fotoánodos, especies químicas y el ambiente químico de las especies de interés como titanio, oxígeno, boro y nitrógeno principalmente, se empleó la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) con la cual se hizo un análisis elemental de la superficie. Se empleó un espectrofotómetro fotoelectrónico de Rayos X Phoibos con una fuente AlK α X-ray (1487 eV) en el laboratorio de Ciencias de Superficies SURFLAB de la Universidad Industrial de Santander.

2.2.2 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los fotoánodos.

2.2.2.1 Voltamperometría cíclica. Es una técnica basada principalmente en la perturbación del sistema en forma triangular, mediante la variación lineal del potencial sobre el electrodo de trabajo (fotoánodos) desde un potencial de valor inicial de 0.8 V vs Ag/AgCl (3KCl) (E1) hasta otro final de -0.8 V vs Ag/AgCl (3KCl) (E2) para a continuación invertir el proceso de variación potencioestática de E2 a E1 y registrar la intensidad de corriente entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo. Con el objetivo, bajo condiciones de oscuridad, de estudiar la densidad de estados (DOS) accesibles en la parte inferior de la banda de conducción y en la banda prohibida. Estos

experimentos se realizaron a una velocidad de barrido constante de 10mV/s, en 50 mL de solución 0,1 M de Na₂SO₄ (pH= 6.5).

2.2.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Las mediciones de impedancia con iluminación y en oscuridad fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N A, empleando una barra de grafito de alta pureza como contra electrodo y el electrodo de Ag/AgCl (KCl 3M) como electrodo de referencia. La separación entre las muestras de trabajo y el contraelectrodo y electrodo de referencia fueron de aproximadamente 2 cm y 0,3 mm respectivamente. En el intervalo de frecuencias desde 1×10^4 a 1×10^{-2} Hz, empleando una perturbación AC de ± 10 mV.

Las mediciones de potencial se realizaron empleando una solución de 0,1 M de Na₂SO₄ como electrolito soporte en presencia y ausencia de luz, suministrada por una fuente de luz visible, referencia MHN TD Philips, equipada con filtro UV. Las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno durante 20 minutos para remover el oxígeno disuelto.

2.3 Resultados y discusión.

2.3.1 Caracterización fisicoquímica de los fotoánodos nanotubulares de TiO₂ con potencial sinergia.

2.3.1.1 Resultados Espectroscopia Raman. La Figura 15 muestra los espectros Raman de los fotoánodos estudiados. Los picos observados aproximadamente a 145,5, 199,6, 396,5, 516,5 y 636,40 cm⁻¹ y que son designadas respectivamente a los modos de vibración: Eg(1), Eg(2), B1g, A1g y Eg. se pueden atribuir a las características de la fase anatasa.

Al observar la intensidad de la banda Raman de baja frecuencia (Eg(1)), es posible analizar una variación del tamaño de partícula por la introducción de los precursores dopantes, es decir del nitrógeno y boro que puede estar atribuida a los pequeños cambios en la ubicación de los picos Raman y especialmente del ancho de la señal o banda, como consecuencia del efecto de confinamiento del tamaño cuántico (Cong et al., 2007). Por consiguiente, comparando la intensidad de la vibración Eg(1) a 146 cm⁻¹ de los diferentes fotoánodos, se puede ver claramente que las intensidades se incrementan dramáticamente y el ancho a la altura media se incrementa después del mono-dopaje y en mayor proporción en el fotoánodo co-dopado (N, B/NT-TiO₂-0,03).

El cambio de intensidad del modo de vibración Eg(1) para la fase anatasa, se ha atribuido al confinamiento de fonones y la deficiencia de oxígeno (Siuzdak et al., 2015). La señal de anatasa de la banda Eg (1) de los fotoánodos N/NT-TiO₂ y en especial el mono-dopado con boro B/NT-TiO₂-0,03 es más mucho más intensa que la de los NT-TiO₂, demostrando que la cristalinidad del TiO₂ aumenta paulatinamente mediante el dopaje con nitrógeno y boro, situación que también ha sido observada para sistemas co-dopados con flúor y nitrógeno (Q. Li et al., 2009). En este caso el confinamiento del fonón puede ser causado por varios factores, incluyendo una expansión en el volumen de la celda unidad por la introducción de los precursores dopantes (nitrógeno y boro) situación evidenciada en el espectro Raman del fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03

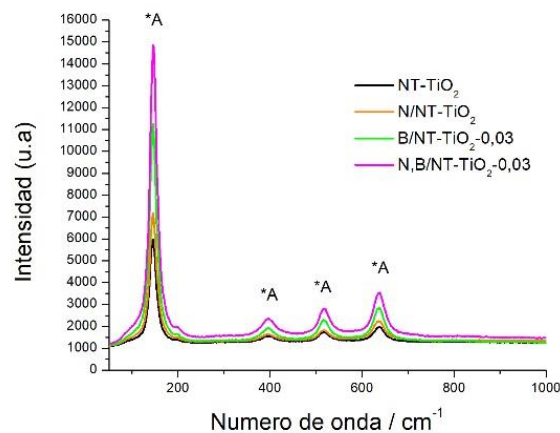


Figura 15. Espectro Raman fotoánodos de referencia y/o de interés.

Sin embargo, cabe resaltar que al comparar el efecto individual de cada precursor, en los cambios espectrales mencionados. Estos, son más drásticos con la presencia del boro y ello debido al incremento del pH de la solución de anodizado, por la adición del ácido bórico.

A partir, de soluciones de anodizado a pH más ácidos se apreció que el grosor de los nanoporos de las estructuras nanotubulares incrementa y se propició una estructura cristalina y mejor alineada que consiste en fase anatasa, como lo confirman los análisis XRD y Raman (Figura 7). Esta observación es concluida por otros autores como Soon Hyung K. y colaboradores (Kang, Kim, Kim y Sung, 2008), quienes mediante la modificación del pH del electrolito en el anodizado y especialmente a escalas más ácidas observaron igualmente un incremento en la intensidad del modo de vibración Eg (1), de la fase anatasa y atribuyen igualmente dicha respuesta a una mejora en la cristalinidad de las nanoestructuras obtenidas.

2.3.1.2 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). Las especies químicas y el ambiente químico de los elementos presentes en los diferentes fotoánodos NT-TiO₂, B/NT-TiO₂-0,03 y N/NT-TiO₂ y fotoánodo co-dopado N, B/NT-TiO₂-0,03 se determinaron mediante los análisis de

XPS (ver figura 16). En cada uno de los fotoánodos se identificó la presencia de carbono (C), oxígeno (O), nitrógeno (N) y Titanio (Ti). Adicionalmente, en el caso de los fotoánodos: B/NT-TiO₂-0,03 y N, B /NT-TiO₂-0,03 la presencia de boro (B). Las energías de enlace de cada uno de los mismos se fijaron teniendo en cuenta la contribución al carbono adventicio a 284,8 eV (Referencia de calibración).

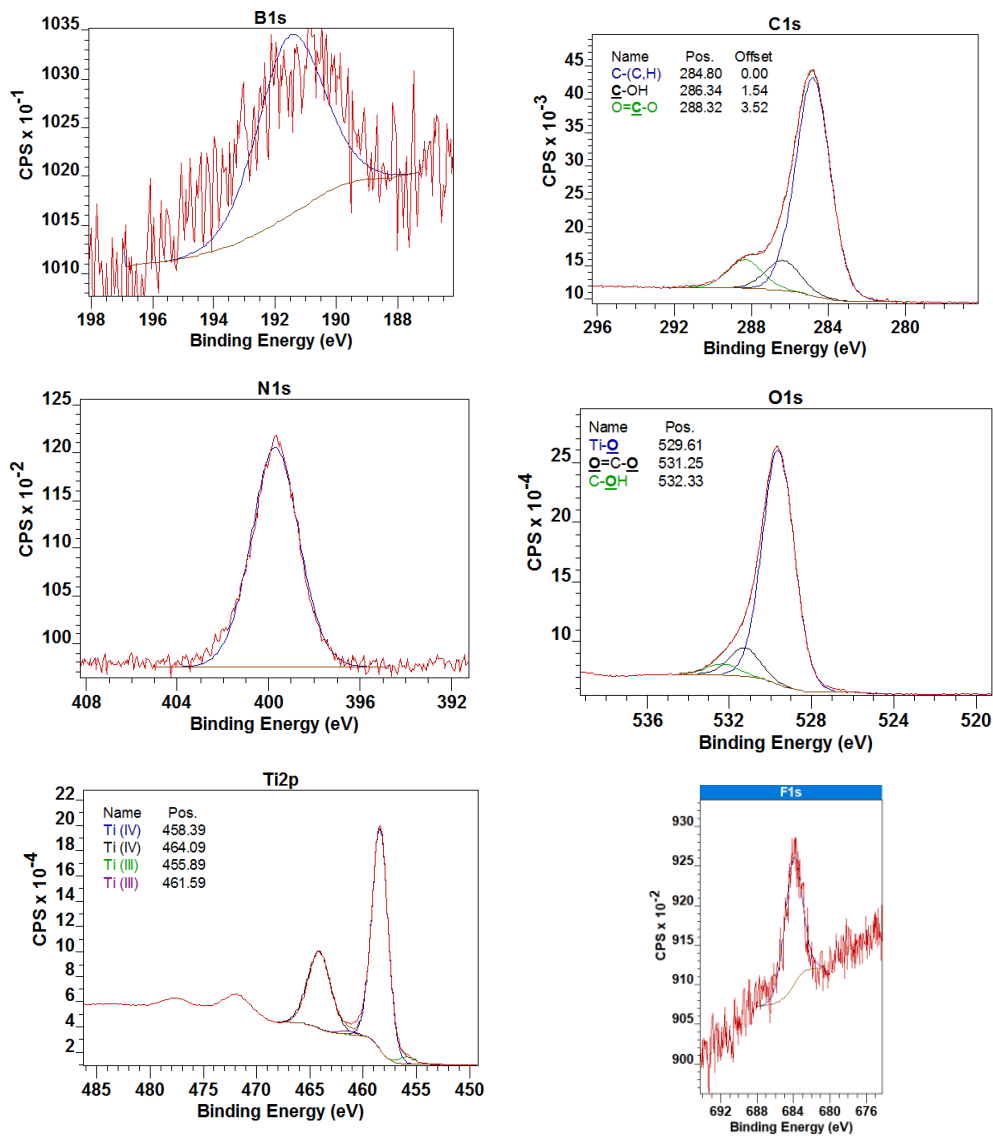


Figura 16. Espectros de XPS de alta resolución de los elementos de interés de estudio para el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03

El espectro de alta resolución de XPS de C1s de los fotoánodos NT-TiO₂, N/NT-TiO₂, B/NT-TiO₂-0,03 y N, B/NT-TiO₂-0,03 se muestran en la figura 17. En los fotoánodos NT-TiO₂ y B/NT-TiO₂-0,03 se observaron tres contribuciones asociadas al carbono adventicio, C- (C, H), carbono unido al nitrógeno y doblemente unido al oxígeno, (C=O)-N-C, y carbono unido al grupo OH, C-OH. Estas contribuciones se observaron en ambos casos aproximadamente a 284,80 eV, 288,56 eV y 286,37 eV, respectivamente. En el caso de los fotoánodos N/NT-TiO₂ y N, B/NT-TiO₂-0,03, a diferencia de los anteriormente descritos, no se ubica la contribución atribuida a la especie (C=O)-N-C, sino a la contribución al carbono doblemente unido al oxígeno, O=C=O, por el leve desplazamiento a menores valores de energía de enlace, aproximadamente a 288.44 eV y 288,32 eV para N/NT-TiO₂ y N, B/NT-TiO₂-0,03, respectivamente. En todos los espectro se observó el carbono adventicio adsorbido en la superficie del fotoánodo, situación que ocurre antes de las mediciones por XPS (Mancilla, Rojas, Gualdrón-Reyes, Carreño-Lizcano, Duarte, y Niño-Gómez, 2016).

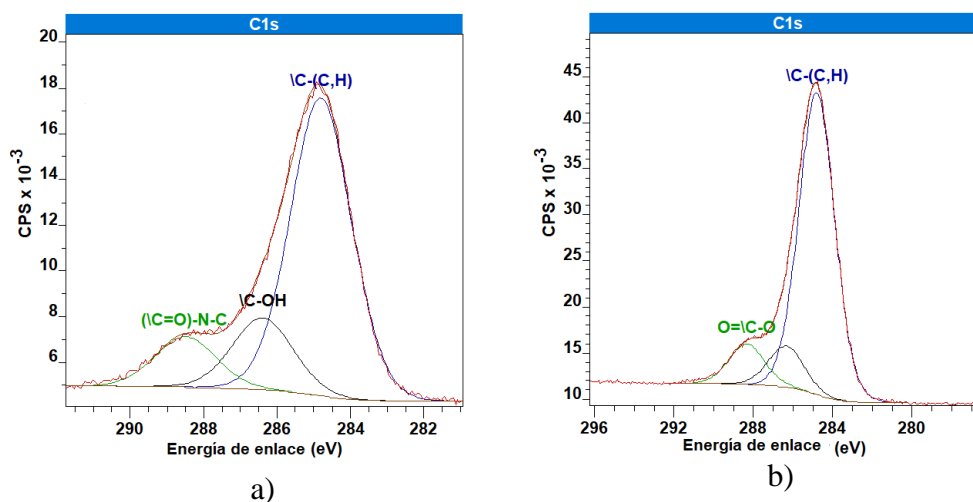


Figura 17. Espectros de alta resolución C1s fotoánodos a) NT-TiO₂ b) N/NT-TiO₂.

El espectro XPS O1s (Figura 18) de alta resolución, se descompuso en tres componentes, con la designación carbono doblemente unido al oxígeno y con enlace sencillo al nitrógeno, (C=O)-N ubicado cerca de 533,33 eV en los fotoánodos NT-TiO₂ y B/NT-TiO₂-0,03 y la contribución de la especie O=C-O, cercana a 531,25 eV para los fotoánodos N/NT-TiO₂ y N,B/NT-TiO₂-0,03. Los dos componentes adicionales para todas las muestras a 529,88 y 532,33 eV se asociaron al enlace Ti-O de la red de TiO₂, mientras que el segundo pico se atribuyó a los grupos hidroxilo O-H unidos al carbono, C-OH.

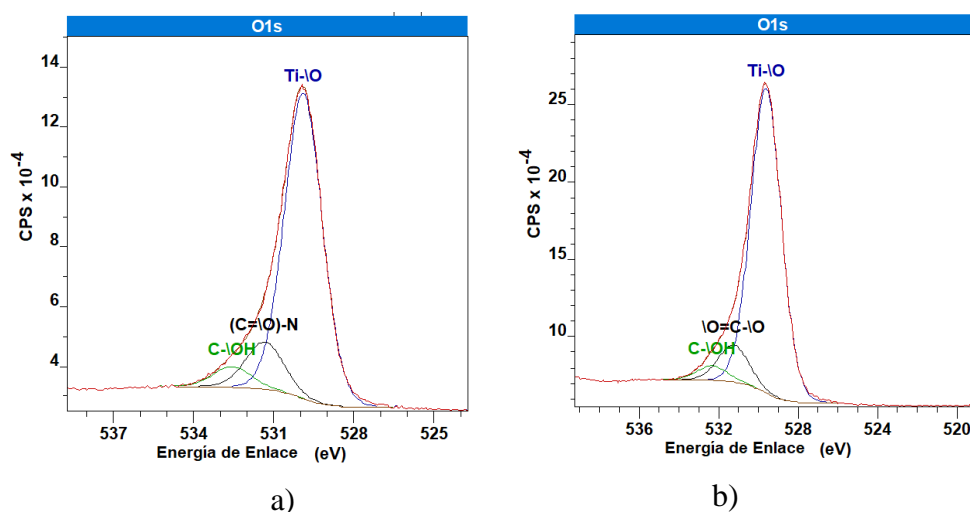


Figura 18. Espectros de alta resolución O1s fotoánodos a) NT-TiO₂ b) N/NT-TiO₂.

Las componentes en los espectros de alta resolución del C1s y O1s asociados a la presencia de nitrógeno ((C=O)-N-C y (C=O)-N) son consecuencia principalmente de la identificación de la región N1s en los fotoánodos obtenidos sin la adición de urea en la metodología de síntesis. El porcentaje atómico atribuido a la presencia de este elemento en los fotoánodos co-dopados, monodopados y NT-TiO₂ menor al 0,10% atómico (ver Tabla 4); la cual representa una cantidad mínima en la superficie de los mismos. Sin embargo, en ambos casos y con el máximo de

componente a 400,14 eV y 399,98 eV para NT-TiO₂ y B/NT-TiO₂-0,03, respectivamente, fue atribuida a la adsorción de especies NO sobre el carbono adventicio y consecuencia del tratamiento térmico como Chen y colaboradores (Chen y Burda, 2008) concluyen, por efecto de altas temperaturas se promueve la formación de sitios NO sobre la superficie del TiO₂ y que el nitrógeno en escaso porcentaje atómico (ver Tabla 4. Composición atómica fotoánodos) y en presencia de alta electronegatividad del oxígeno, genera una reducción de la densidad electrónica sobre el nitrógeno lo cual contribuye a la obtención de un valor de energía de enlace superior para las especies de nitrógeno en estos dos fotoánodos.

Según el espectro de alta resolución de N1s, la ausencia de la componente < 397.5 eV descarta la presencia de la especie TiN y el dopaje sustitucional de este precursor en la modificación electrónica de cualquiera de los fotoánodos preparados (Cong et al., 2007). Según otros reportes, la región N1s aproximadamente a 400 eV como ocurre en todos los casos (materiales de referencia y co-dopados) se asignó a la especie O-Ti-N, lo cual como Liu y colaboradores (H. Liu, Liu, & Shi, 2010) concluyeron se asocia a la presencia de especies intersticiales de nitrógeno, cercanas al titanio y/o oxígeno con nitrógeno en estados de valencia -1 o +1. En la Tabla 1 se demuestran las diferencias significativas de composición atómica de la región N1s que se detectó para todas las muestras, pero que es mínima para NT-TiO₂ y B/NT-TiO₂-0,03, fotoánodos obtenidos sin precursor dopante de nitrógeno y que es superior para los fotoánodos N/NT-TiO₂ y N, B/NT-TiO₂-0,03, siendo la máxima para este último (1% at.).

Según Cristiana Di Valenti y colaboradores (Di Valentin et al., 2013), el átomo de N empuja el O desde el plano de Ti O Ti hacia la cavidad intersticial de manera que se forma una especie de NO verdadera. La especie NO tiene formalmente dos electrones extra y sus estados electrónicos π

NO y π^* NO se ubican debajo y entre el ancho de banda del TiO₂, respectivamente que puede promover la absorción de la luz visible.

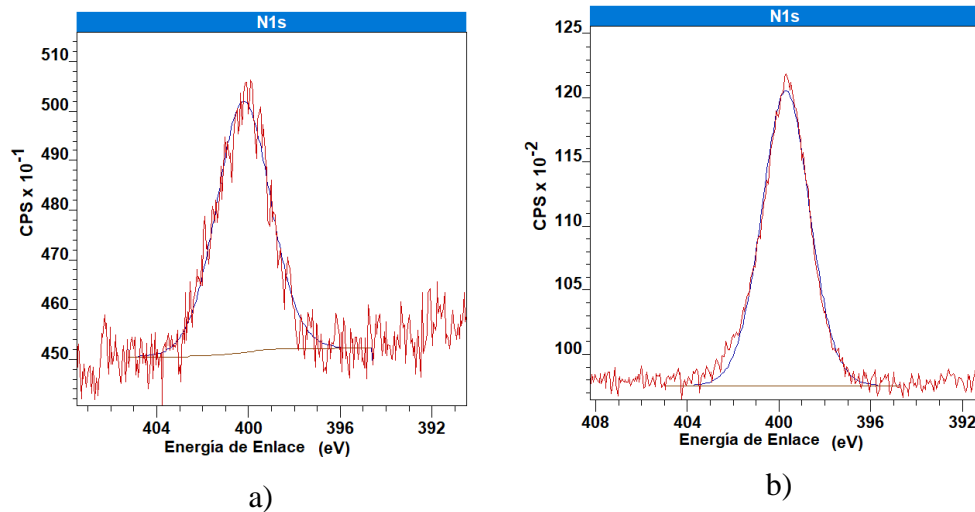


Figura 19. Espectros de alta resolución N1s fotoánodos a) N/NT-TiO₂/Ti, b) N, B/NT-TiO₂-0,03.

Para los fotoánodos B/NT-TiO₂-0,03 y N, B/NT-TiO₂-0,03, teniendo en cuenta el espectro de alta resolución XPS de la región B1s para los fotoánodos (ver figura 20), se descartó la presencia de especies de boro formadas a partir del tratamiento térmico y asociadas principalmente al enlace B-O-B como el B₂O₃ y/o especies de óxido, que puede promoverse en el proceso de síntesis, teniendo en cuenta que para esta región no hay contribuciones entre 192-194 eV (Mancilla et al., 2016).

Por otra parte, de acuerdo con el espectro de alta resolución XPS de la región B1s para los fotoánodos se confirmó en los fotoánodos B/NT-TiO₂-0,03 y N, B/NT-TiO₂-0,03, la introducción del boro intersticial en la red de TiO₂. Para el fotoánodo B/NT-TiO₂-0,03 con el máximo de contribución a 191,2 eV permite concluir la presencia de boro intersticial. En el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03 se observó un ligero corrimiento hacia valores de energía más altos (191.5 eV)

que sugiere como es reportado (Feng et al., 2011), es consecuencia de la interacción entre el boro y el nitrógeno intersticial, sin evidencia de la presencia de la especie B-N que debería tener una señal a 190.6 eV.

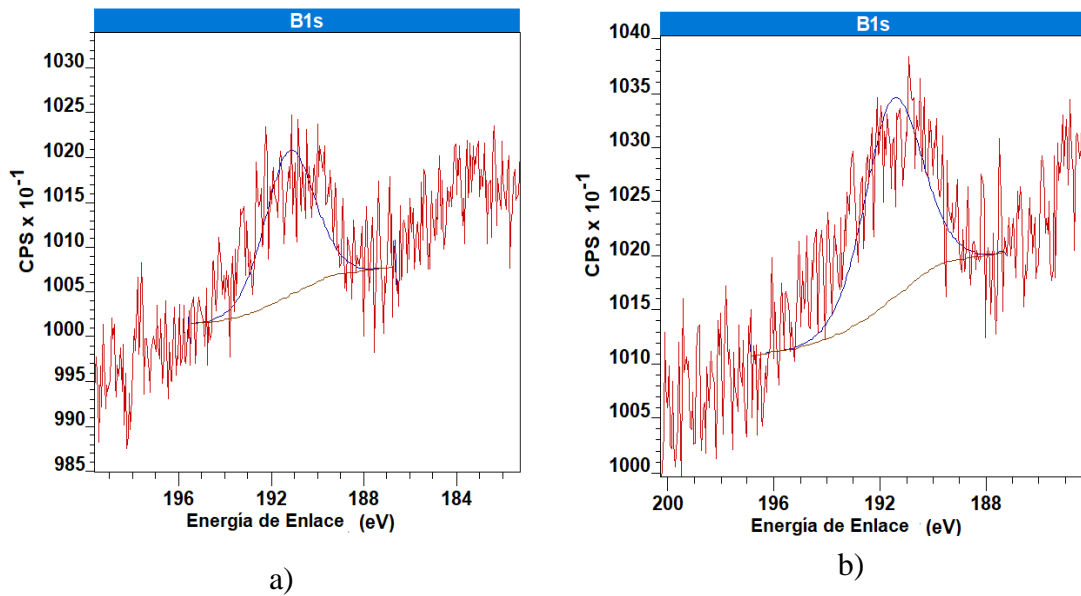


Figura 20. Espectros de alta resolución B1s fotoánodos a) B/NT-TiO₂-0,03, b) N, B/NT-TiO₂-0,03.

El espectro de alta resolución del Ti 2p para los fotoánodos se muestran en la figura 21. En todos se muestran dos contribuciones atribuidas a las especies de titanio, Ti³⁺ y Ti⁴⁺. Para el fotoánodo NT-TiO₂, la componente Ti³⁺, Ti 2p_{3/2} estuvieron situadas a 456,51 eV y Ti 2p_{1/2} a 462,21 eV y para Ti⁴⁺, Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} se encontraron a 458,71 eV y 464,41 eV respectivamente y/o en valores cercanos para la mayoría de las muestras.

A medida que se introduce el boro y/o nitrógeno hay un corrimiento hacia longitudes de onda más largas “red-shift” de la componente Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2}, siendo más significativa a partir de la incorporación del boro (fotoánodo B/NT-TiO₂-0,03) y así mismo la máxima para el fotoánodo co-

dopado N, B/NT-TiO₂-0,03., para el cual sus componentes Ti³⁺, Ti 2p_{3/2} están situadas a 455,89 eV y Ti 2p_{1/2} a 461,59 eV y para Ti⁴⁺, Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} se encuentran a 458,39 eV y 464,09 eV, respectivamente. De esta manera, se puede apreciar una correlación directa entre el dopaje con boro y la formación de especies de Ti³⁺.

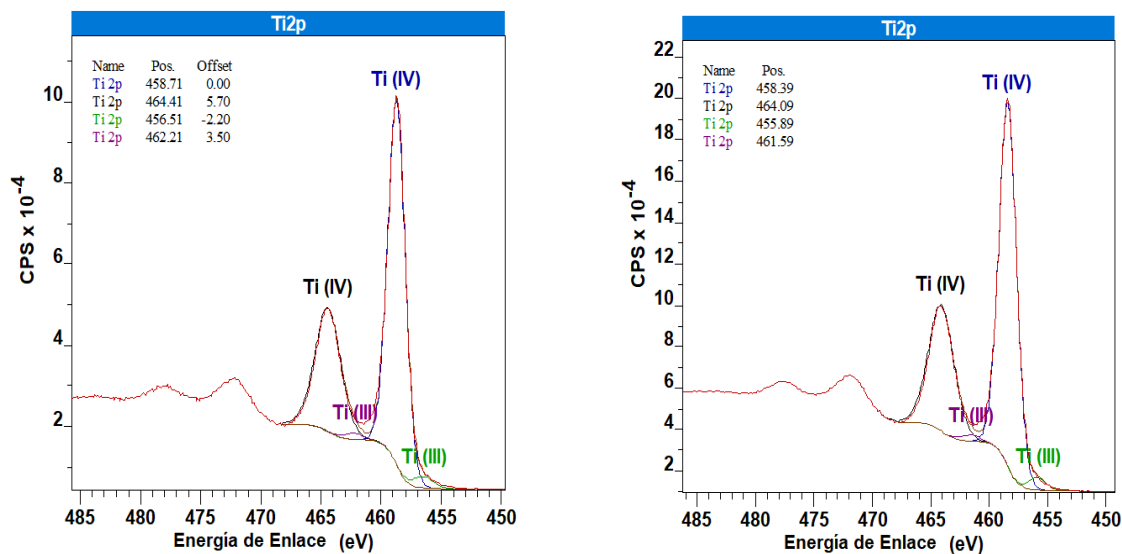


Figura 21. Espectros de alta resolución Ti2p de los fotoánodos a) NT-TiO₂, b) N, B/NT-TiO₂-0,03.

Adicionalmente, en todos los fotoánodos se identificó la presencia del flúor (F 1s), al evidenciar la contribución de la señal que alcanza un máximo aproximadamente y para todos los casos a 684 eV (Ver figura 16), atribuido a los aniones fluoruros adsorbidos sobre la superficie del catalizador y se niega la incorporación del flúor en la red del TiO₂ por la ausencia de la contribución a 688 eV (Dozzi, D'Andrea, Ohtani, Valentini, y Selli, 2013).

Tabla 4.

Composición elemental atómica en superficie de los fotoánodos y densidad de portadores de carga.

Fotoánodo	Ti ⁴⁺ (2p)	O (1s)	C (1s)	N (1s)	B (1s)	F (1s)
% atómico (% at.)						
NT-TiO ₂	21,28	53,38	24,03	0,04	0	0,5
N/NT-TiO ₂	17,6	45,41	35,51	0,55	0	0,18
B/NT-TiO ₂ -0,03	21,22	53,08	24,31	0,07	0,23	0,38
N, B/NT-TiO ₂ -0,03	20,36	51,05	26,28	1	0,26	0,34
Fotoánodo	(% at. N + % at. B) / % at. Ti ³⁺				Nd (10 ¹⁹ / cm ⁻³)	
NT-TiO ₂	0,051				1,06	
N/NT-TiO ₂	0,73				1,88	
B/NT-TiO ₂ -0,03	0,41				2,19	
N, B/NT-TiO ₂ -0,03	1,82				1,20	

En la Tabla 4 se presentan las composiciones porcentuales atómicas de los elementos identificados mediante los resultados de XPS. Según estos resultados y de acuerdo con la densidad de donadores de carga, calculados a partir de los análisis de Mott-Schottky (Tabla 4 y resultados Mott-Schottky, capítulo 1), se obtuvo que:

- La formación de especies Ti³⁺ generadas por la introducción de boro a la red del TiO₂ permitió la introducción del nitrógeno a la red de TiO₂, evidenciado por el incremento significativo del porcentaje atómico de la componente del nitrógeno en el fotoánodo N, B / NT-TiO₂-0,03.
- El incremento de portadores de carga que se identificó en los análisis de Mott-Schottky se relacionó con la presencia de especies donadoras de nitrógeno y boro en los fotoánodos N / NT-TiO₂, B/ NT-TiO₂-0,03 y N, B/NT-TiO₂-0,03.

- Teniendo en cuenta la relación (% at. N + % at. B) / %at. Ti³⁺ para los fotoánodos mono-dopados y co-dopados se obtuvo que la presencia de especies Ti³⁺ decrece en el siguiente orden: B/NT-TiO₂-0,03 > N / NT-TiO₂, > N, B/NT-TiO₂-0,03 y confirmó que el boro induce mayor formación de especies Ti³⁺, aspecto que soporta el resultado de densidad de portadores de carga para el fotoánodo B / NT-TiO₂-0,03, según los análisis de Mott-Schottky y se atribuye a la baja energía de ionización de este elemento. La baja energía de ionización promueve que el boro se oxide fácilmente y como se observa en el esquema 1 (Figura 22), dicho proceso de origen a la especie de Ti³⁺ (vacancias de oxígeno) ubicada justo debajo de la banda de conducción del material y que se comporta como una especie donadora en los fotoánodos.
- La presencia del nitrógeno intersticial genera un estado intra band-gap por la presencia del enlace pi antienlazante (π^*) de la especie NO; este enlace se comporta como una especie aceptora, porque incluye orbitales vacíos en el ancho de banda del TiO₂, como se observa en el esquema 1 (Figura 22). La presencia de esta especie aceptora promueve la disminución de la concentración de especies Ti³⁺ en el fotoánodo N/NT-TiO₂ y por lo tanto disminuye la densidad de portadores de carga, obtenidos en el análisis de Mott-Schottky así como la relación (% at. N + % at. B) / % at. Ti³⁺ que se obtuvo para este fotoánodo.
- Teniendo en cuenta la relación (% at. N + % at. B) / %at. Ti³⁺ en el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03 y en comparación a los fotoánodos mono-dopados, la presencia simultánea del nitrógeno y el boro en este material establece un tipo de sinergia y disminuye la concentración de especies Ti³⁺ y por lo tanto disminuye la densidad de portadores de carga, obtenidos en el análisis de Mott-Schottky. Teniendo en cuenta que la generación de especies Ti³⁺ por el boro y el dopaje intersticial del nitrógeno para los materiales contribuyan a la

generación de una especie intrínseca donadora-aceptora y que el co-dopaje con nitrógeno y boro aumente enormemente el número de posibles combinaciones de sitios donde los dopantes se estabilizan en la red (Di Valentin y Pacchioni, 2013). Siendo el co-dopaje, en general beneficioso para reducir el número de defectos intrínsecos (vacancias de oxígeno-Ti³⁺) que son perjudiciales en los procesos fotocatalíticos ya que se considera que favorecen la recombinación de los pares electrón-hueco.

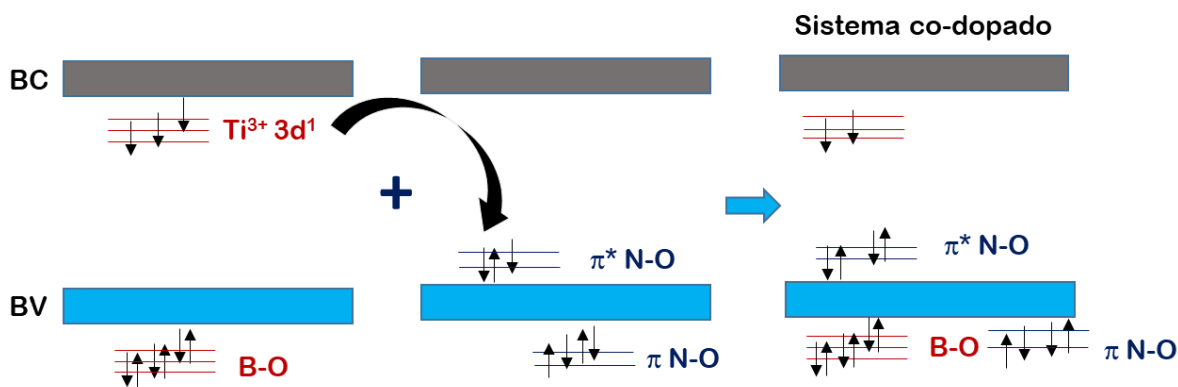


Figura 22. Esquema 1. Modelo propuesto y adaptado para la transferencia de carga en los fotoánodos co-dopados N, B/ NT-TiO₂-0,03 (Di Valentin y Pacchioni, 2013).

2.3.2 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los materiales.

2.3.2.1 Voltamperometría cíclica (CV). En la Figura 23, se muestran las curvas CV típicas de los electrodos NT-TiO₂, N/NT-TiO₂, B/NT-TiO₂-0,03 y N, B/NT-TiO₂-0,03, obtenidas a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Los perfiles de corriente obtenidos para las voltamperometrias pueden ser relacionados con el llenado y/o vaciado de los niveles de energía vacíos presentes o dentro de la banda de conducción de TiO₂, que provocan la inserción de protones presentes en el

electrolito para compensar la carga (Acevedo-Peña et al., 2013). Los fotoánodos exhiben perfiles similares, pero entre ellos poco comparables.

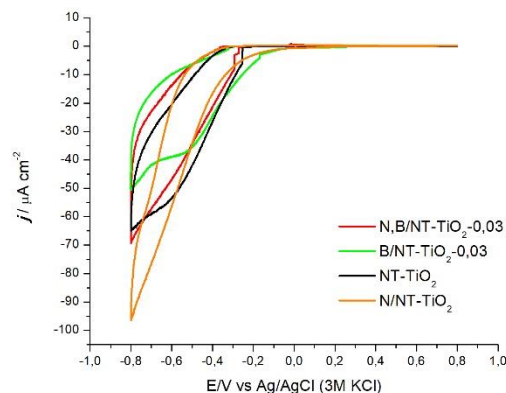


Figura 23. Voltamperometrías cíclicas fotoánodos NT-TiO₂, N/NT-TiO₂, B/NT-TiO₂-0,03 y N, B/NT-TiO₂-0,03,

Al comparar entre los fotoánodos el comportamiento de la sección catódica, en donde se reflejan los procesos de acumulación/descarga de electrones de los fotoánodos superpuesta a corrientes farádicas en el electrolito, permitió indicar que el comportamiento de flujo de electrones bajo las mismas condiciones de medición son diferentes para todos los fotoánodos evaluados y dependientes de la escala de tiempo, esta observación también fue indicada por Willis y colaboradores (Willis, Olson, O'Regan, Lutz, Nelson, y Durrant, 2002), quienes aprecian dicho resultado con materiales nanocrystalinos de TiO₂, al comparar diferentes velocidades de barrido en dichas determinaciones.

Los electrodos con mayor respuesta capacitiva son los fotoánodos B/NT-TiO₂-0,03 y N/NT-TiO₂ en un medio electrolito acuoso, ya que como se observó para todos los fotoánodos se observan corrientes capacitivas a potenciales menores de -0,2 V vs Ag/AgCl (3 M KCl), que

corresponden al llenado de estados de la banda de conducción; pero para los fotoánodos N/NT-TiO₂ y B/NT-TiO₂-0,03 esto ocurre a potenciales ligeramente menos catódicos que para NT-TiO₂ y N, B/NT-TiO₂-0,03. Este comportamiento como Jankulovska lo reporta (Jankulovska, 2015), se puede asociar a un incremento DOS en el espacio de banda justo debajo del borde de la banda de conducción, generado principalmente por la presencia de boro y nitrógeno como precursores dopantes en la red, aspecto que se ha confirmado con la determinación de densidad de portadores de carga que se efectuó mediante análisis de Mott-Schottky.

2.3.2.2 Impedancia electroquímica. La figura 24 a) y 24 b) muestran las gráficas de Nyquist de los fotoánodos codopados, monodopados y sin dopar, que fueron obtenidas bajo condiciones de iluminación y oscuridad, respectivamente. La capacidad conductora de todos los fotoánodos fue mejorada, notablemente bajo iluminación con radiación visible en comparación al proceso en oscuridad, debido a la reducción de la componente resistiva de las gráficas de Nyquist. La componente resistiva de la gráfica de Nyquist disminuyó para los fotoánodos en el siguiente orden: N/NT-TiO₂>B/NT-TiO₂-0,03>NT-TiO₂> N, B/NT-TiO₂-0,03.

La mejora notable de las propiedades conductoras del fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03, en comparación al grupo de materiales de referencia, es debida a la incorporación y acción combinada de estados inter band-gap del TiO₂ debido a la presencia de los dopantes (nitrógeno y boro) (Szkoda et al., 2015).

El semicírculo de Nyquist fue más pequeño para el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03 comparado con los fotoánodos monodopados y NT-TiO₂ bajo oscuridad y en especial bajo iluminación. En condiciones de iluminación las propiedades conductoras de los materiales mejoran en el orden ascendente, N/NT-TiO₂, NT-TiO₂ y B/NT-TiO₂-0,03 y N, B/NT-TiO₂-0,03.

La conductividad significativamente mejorada para el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03, es consecuencia de la especie donadora-aceptora que se genera por la presencia simultánea del nitrógeno y el boro. La sinergia entre las especies generadas por el dopaje permitió mejorar su transporte electrónico y permite que se aumente enormemente el número de posibles combinaciones de sitios donde los dopantes se estabilizan en la red, reduciendo el número de defectos intrínsecos que son perjudiciales en los procesos de transferencia de carga y favoreciendo en términos generales las propiedades conductoras del fotoánodo co-dopado con nitrógeno y boro.

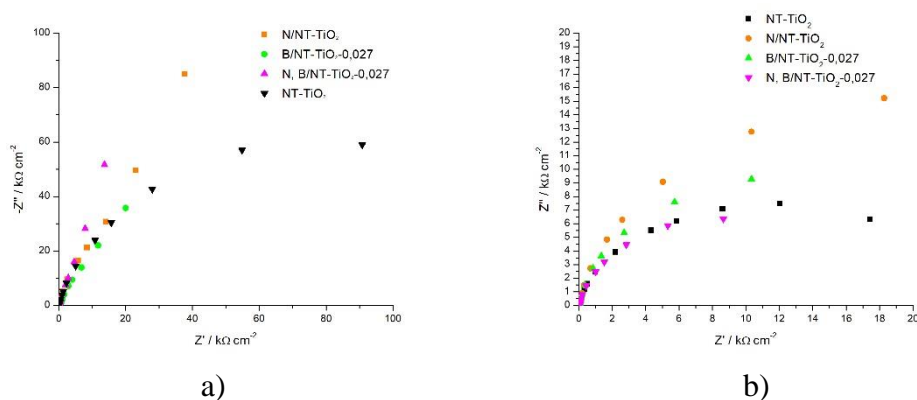


Figura 24. Gráficas de Nyquist obtenidas en 0,1 M Na₂SO₄ bajo condiciones de a) oscuridad e b) iluminación para los fotoánodos codopados, monodopados y sin dopar

2.4 Conclusiones

Se logró preparar fotoánodos basados en TiO₂ co-dopados con nitrógeno y boro de alta cristalinidad, nanoestructurados y bien alineados debido a la acción combinada o sinergismo entre el nitrógeno y el boro como dopantes de los fotoánodos de TiO₂. Principalmente por el incremento de las intensidades de las señales de los espectros Raman y en especial para la banda Eg(1) a

145,5 cm⁻¹, que fue superior para los fotoánodos co-dopados (N, B/NT-TiO₂-0,03) en comparación con los fotoánodos NT-TiO₂, N/NT-TiO₂ y B/NT-TiO₂-0,03.

Los fotoánodos B/NT-TiO₂-0,03 y N/NT-TiO₂ y N, B/NT-TiO₂-0,03 mostraron la presencia de boro y nitrógeno en posición intersticial.

El efecto sinérgico de los precursores dopantes en los fotoánodos co-dopados puede ser consecuencia de la especie donadora-aceptora generada por la introducción simultánea del boro y la generación de especies NO en la red de TiO₂ que se detectaron en el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03 (co-dopado), según los resultados de XPS.

Las propiedades conductoras de todos los fotoánodos (monodopados, co-dopados y sin dopar) son mejoradas notablemente bajo condiciones de iluminación con luz visible. La sinergia obtenida por el uso de dos precursores dopantes, se evidencia en el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03, que bajo iluminación es el que mayor decrecimiento de la componente resistiva en las gráficas de Nyquist, usando luz visible.

3. Estudio de la foto y fotoelectro actividad de los fotoánodos

3.1 Introducción

Los procesos de oxidación avanzados (PAO's o TAOs) han sido métodos propuestos como métodos alternativos para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes y de difícil eliminación como los residuos farmacéuticos (Klavarioti, Mantzavinos y Kassinos, 2009). Estos métodos han sido ampliamente definidos como procesos de oxidación en fase acuosa, los cuales están primariamente basados en la generación de radicales hidroxilo (HO·) en cantidad suficiente

para oxidar la mayor parte de contaminantes, especialmente compuestos orgánicos(Cheng, Zeng, Huang, Lai, Xu, Zhang, y Liu, 2016).

El radical hidroxilo es una de las especies activas mayormente generadas por el uso de fotocatalizadores y fotoánodos basados en el TiO₂ y que gracias a su gran potencial de oxidación favorece los procesos de oxidación y a su vez de degradación de contaminantes orgánicos (Marinas, Marinas, Urbano, Colmenares y Aramendi, 2006). El TiO₂ para aplicaciones que comprometen el uso de luz como por ejemplo la fotocatalisis y/o fotoelectrocatalisis, debe ser irradiado con radiación de mayor energía que su band gap, para excitar un electrón de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB). La fotoabsorción y transiciones electrónicas generadas promueven la formación de portadores de cargas conocidos como pares electrón-hueco ($h^+ - e^-$).

Los huecos fotogenerados en la banda de valencia del TiO₂ se difunden a la superficie y reaccionan con las moléculas de agua adsorbidas formando radicales hidroxilo, mientras que los electrones en la banda de conducción típicamente participan en los procesos de reducción (Nakata y Fujishima, 2012).

Debido a las cualidades mencionadas de los radicales hidroxilo, se genera interés por estudiar la producción de estos. Sin embargo, su corta vida (Refiérase a 10^{-9} s en una célula) y alta reactividad dificultan su detección directa y como resultado se han desarrollado métodos para de detección indirecta haciendo uso de moléculas sonda.

Las moléculas sonda, empleadas en los métodos desarrollados, conducen mediante la reacción con el radical hidroxilo a la formación de una sola especie o generación de una sola señal, como la fluorescencia, que es una señal medible durante un periodo de tiempo más largo. Existen otros métodos basados también en la resonancia paramagnética electrónica (EPR), la espectroscopia de

UV / Vis de absorción y luminiscencia (Xiang, Yu y Keung, 2011). Sin embargo, entre las más versátiles para investigar la generación de radicales hidroxilo, son aquellos métodos basados en la fluorescencia de compuestos derivados del ácido tereftálico (TA) (Hashimoto, 2000; Hirakawa y Nosaka, 2002) y la cumarina (COU) (Louit et al., 2005; Urh, Urska, Polonca y Mohame, 2009).

Por otra parte, y en relación con los procesos de oxidación avanzados (PAO's o TAOs) es posible ubicar los procesos fotoelectrocatalíticos. Estos procesos reciben especial atención en aplicaciones medioambientales y procesos de remediación de agua contaminadas con compuestos altamente tóxicos debido a su habilidad para retardar la recombinación de los pares electrón-hueco (e^-_{VC} / h^+_{VB}) y la posibilidad de incrementar el tiempo de vida de los huecos.

La fotoelectrocatalisis combina los procesos electrolíticos y fotocatalíticos y está basada en el uso de un semiconductor (generalmente TiO₂) irradiado con radiación de energía mayor al band-gap del semiconductor y la aplicación de un potencial positivo pequeño sobre el foto-catalizador o fotoánodo. El potencial externo aplicado es un factor clave porque este acelera las velocidades de reacción fotocatalítica o absorción de luz (Daghrir, Drogui y Robert, 2012).

La principal ventaja de los procesos fotoelectroquímicos sobre los fotocatalíticos es que las reacciones conjugadas de oxidación y de reducción tienen lugar en sitios diferentes y la aplicación de un potencial externo reduce la recombinación de los pares electrón-hueco, aumentando el rendimiento de las reacciones de óxido-reducción (Daghrir et al., 2012). Con respecto a la electrolisis, la eficiencia de los procesos fotoelectroquímicos es superior debido a que el aprovechamiento de la radiación reduce los requerimientos energéticos externos, debido a la fotocorriente generada espontáneamente por la iluminación del fotoánodo (Antoniadou y Lianos, 2009; Lianos, 2011).

Existen diversas aplicaciones para la fotoelectrocatalisis, entre las más sobresalientes se encuentran: la remediación y/o descontaminación de efluentes y degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos (L. C. Chen, Ho, Guo, Huang y Pan, 2009); (Y. Liu et al., 2009), obtención de fotoelectrocatalizadores y/o fotoánodos y comprobación de su fotoactividad (Acevedo-Peña et al., 2014) y generación de hidrógeno (Lianos, 2011) (Yang et al., 2006).

Sin embargo, entre los estudios de mayor importancia se ubica, elucidar aspectos mecanísticos y así como el efecto de variables experimentales que influyen en la aplicación fotoelectrocatalítica, los cuales han permitido concluir en su mayoría que los procesos fotoelectrocatalíticos generan un rendimiento superior en comparación a los procesos fotocatalíticos. En la degradación de compuestos en disolución se puede considerar, el efecto del pH, el potencial aplicado, el espesor de la película y la concentración del sustrato oxidable, entre otros.

Es importante tener en cuenta parámetros esenciales para interpretar la factibilidad del uso de un semiconductor para procesos fotoelectrocatalíticos, que incluyen no solo su band-gap sino también las posiciones relativas del borde superior de su banda de valencia y el borde inferior de su banda de conducción. Cuando un semiconductor entra en contacto con un electrolito en solución, sus niveles de Fermi deben ser equilibrados, para lo cual generalmente, al inicio y si estos difieren, hay un reordenamiento y/o transferencia de carga, situación que se muestra en el esquema de la Figura 25.

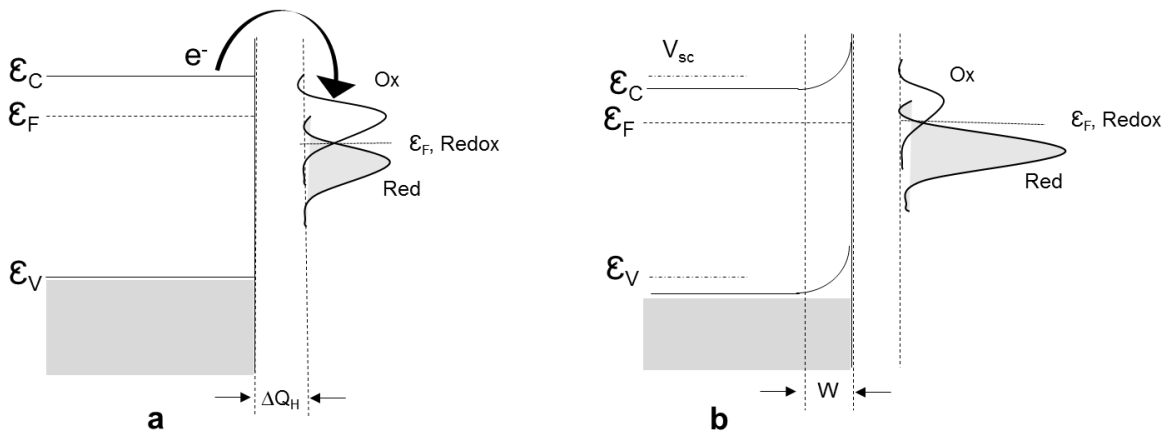


Figura 25. Esquema modelo de posiciones relativas bandas de valencia y conducción.

Para los semiconductores tipo-n, como lo es el TiO₂, el nivel de fermi comúnmente se encuentra en la escala de potencial/energía más alto que el potencial/energía del par redox del electrolito, por lo cual ocurre una transferencia electrónica en la interface, del semiconductor al electrolito. Una vez alcanzado el equilibrio entre los niveles de fermi, como resultado se obtiene un desdoblamiento electrónico en el semiconductor que induce el desdoblamiento de bandas hacia arriba y genera la formación de la región espacio carga, también conocida como la capa de desdoblamiento.

El modelo simplificado de la interface semiconductor-electrolito se muestra la Figura 26 que corresponde al modelo de la doble capa. De acuerdo con este modelo la solución en la interface semiconductor-electrolito está formada por una serie de capas paralelas y la capa compacta del modelo en si se extiende desde la superficie del semiconductor hasta el plano externo de Helmholtz. En el plano externo de Helmholtz se ubican los iones móviles solvatados, mientras que el plano interno de Helmholtz los iones específicamente adsorbidos en la superficie del semiconductor. Según el modelo, se considerada la capa Gouy-Chapman, cuando la solución de electrolito es diluida y corresponde a una región con una densidad de carga neta que se extiende desde el plano externo de Helmholtz hacia el volumen de solución. En conclusión, este modelo

permite plantear la interface semiconductor electrolito como un capacitor de placas paralelas conectadas en serie con la capacitancia del semiconductor y de la capa Helmholtz y la capa Gouy-Chapman.

Sin embargo, el comportamiento descrito anteriormente puede ser alterado cuando hay un exceso de electrones o huecos en el semiconductor por presencia de fuentes de iluminación o aplicación de un potencial externo. En el caso de un semiconductor tipo n, bajo iluminación y a causa de la acumulación de huecos en la superficie del mismo se reduce el desdoblamiento de las bandas y la densidad de portadores de carga (electrones-huecos) entre ellos no se encuentran en equilibrio. Lo anterior, promueve la división del nivel de fermi en dos quasi-niveles de fermi en el material, relacionados a los huecos y electrones en la banda de valencia y conducción respectivamente (Ver Figura 25).

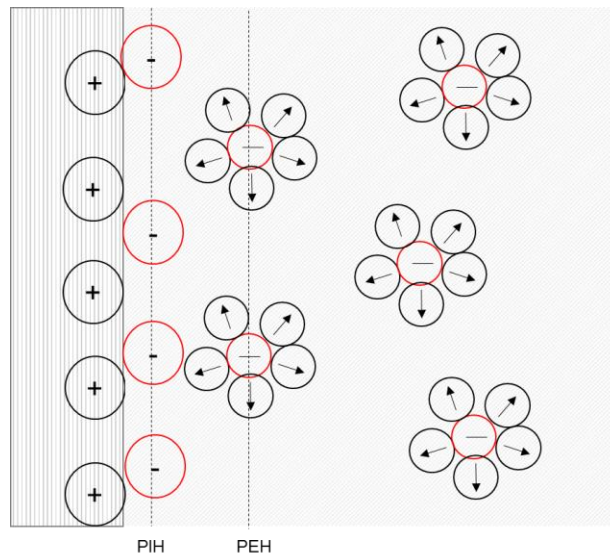


Figura 26. Interface semiconductor-electrolito.

En general, teniendo en cuenta los fenómenos descritos bajo oscuridad e iluminación, para un semiconductor *tipo n*, en el cual la variación de la concentración de electrones no es apreciable

con respecto al aumento significativo de la concentración de huecos, el nivel quasi-fermi de los electrones permanece casi inalterable con respecto al nivel de fermi en la oscuridad, a diferencia del nivel quasi-fermi de los huecos que se ubica por debajo del mismo (Figura 27.). El exceso de electrones en la banda de conducción es conducido de la superficie del material a su interior y el campo eléctrico generado en el sistema promueve el desplazamiento y/o acumulación de huecos en la superficie del semiconductor.

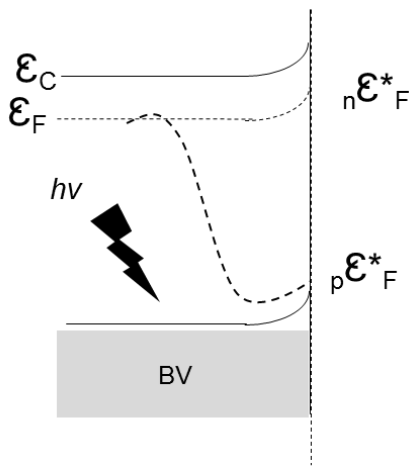


Figura 27. Nivel quasi-fermi de los electrones bajo iluminación.

Los huecos fotoinducidos en el material tienen alto potencial oxidante sobre las moléculas (donadoras, D) adsorbidas en la superficie del TiO₂ (caso 1) y el suficiente poder oxidante para promover una reacción de transferencia 1-electrón con agua para producir radicales hidroxilo (caso 2), que es una especie efectiva para la oxidación de diferentes especies o compuestos.



El potencial redox necesario para oxidar un fármaco u otro compuesto, es determinado por la posición de la banda de valencia del TiO₂ y el potencial redox del compuesto. Si el potencial redox del compuesto de interés de oxidar es más negativo que el de los huecos fotogenerados, es posible reducir los huecos fotogenerados y dar formación al catión radical del compuesto de interés (Smith, Ray, Carlson, Sarma, Misra y City, 2013) .

Adicionalmente, con el objetivo de comprender el fenómeno de oxidación fotoinducido en la interface semiconductor-electrolito, se ha propuesto el modelo cinético Directo-Indirecto (DI)(Monllor-Satoca, Gomez, Gonzalez-Hidalgo, y Salvador, 2007; Villarreal, Go, Gonza, y Salvador, 2004), que se basa en el grado de interacción de las especies orgánicas en la superficie del semiconductor y comprende dos mecanismos básicos: mecanismo indirecto (interacción débil) y mecanismo mixto indirecto-directo.

Por lo tanto, la transferencia directa de huecos libres en la banda de valencia puede ocurrir a especies en solución y sin o con adsorción específica sobre la superficie del semiconductor. Mientras que la transferencia indirecta de huecos atrapados en la superficie puede darse a especies disueltas o enlazadas a la superficie.

En resumen y como se mostrará a continuación a través del método de hidroxilación del ácido tereftálico, se estudiará la eficiencia de producción de radicales hidroxilo mediante el seguimiento de fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico, que es el único producto de reacción del ácido tereftálico en presencia de radicales hidroxilo y finalmente, teniendo en cuenta el manejo de problemáticas ambientales para la remediación y/o tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos de difícil eliminación y que ha promovido evidentemente el uso de procesos fotoelectroquímicos y la aplicación del TiO₂ como un material promisorio para tal fin. Además, se incluye un breve estudio electroquímico, mediante estudios de voltamperometría lineal y

transitorios de corriente, para estudiar esencialmente el desempeño fotoelectrocatalítico de los materiales seleccionados co-dopados, monodopados y de referencia en presencia de acetaminofén.

3.2 Parte experimental.

3.2.1 Evaluación de la fotoactividad de los fotoánodos, mediante la prueba de fluorescencia del ácido tereftálico. El test fotocatalítico para evaluar la capacidad de generación de radicales hidroxilo en solución de los fotoánodos NT-TiO₂, N/NT-TiO₂, B/NT-TiO₂-0,03 y N, B/NT-TiO₂-0,03 con un área de exposición a la radiación de 1 cm² fue llevado a cabo en 80 mL de solución acuosa compuesta de NaOH y ácido tereftálico en concentración de 0,01 M y 3 mM respectivamente. El monitoreo de la reacción fue llevado a cabo cada hora durante un periodo total de tres horas. No hubo burbujeo de oxígeno durante el test. La longitud de onda de excitación para el análisis de las muestras por fluorescencia fue de 320 nm y de emisión de fluorescencia aproximadamente de 420 nm.

Durante el test, la solución de reacción fue agitada, mientras que la separación entre el área de exposición y la fuente de iluminación fue ajustada a 17 cm.

3.2.2 Oxidación fotoelectroquímica de acetaminofén usando los fotoánodos co-dopados, monodopados y NT-TiO₂. Con el objeto de estudiar el comportamiento fotoelectroquímico de los nanotubos en presencia de acetaminofén y en presencia de luz visible, en 50 mL de una solución acuosa de Na₂SO₄ y 20 mg/L de acetaminofén y diferente pH 3,5, 6,5 y 9,5. El pH fue ajustado con NaOH o H₂SO₄, según las necesidades. Se empleó una lámpara de halogenuro metálico Phillips MHN-TD (UV-Block) de 150 W, con un filtro integrado de luz UV y una celda de tres

electrodos conectada a un potenciostato galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N A, el programa utilizado fue NOVA 1.11. Se usó una barra de grafico de alta pureza como contra electrodo, los fotoánodos N, B/NT-TiO₂-0,03, B/ NT-TiO₂-0,03, N/NT-TiO₂ y NT-TiO₂ como electrodos de trabajo y el electrodo de Ag/AgCl (3M), como electrodo de referencia.

3.2.2.1 Voltamperometrias de barrido lineal. La reacción anódica de oxidación del acetaminofén se estudió a través de voltamperometrías lineales, dichas voltamperometrias se obtuvieron a una velocidad de barrido de 10 mV·s⁻¹, empezando el barrido desde el potencial a circuito abierto (OCP) de los materiales bajo condiciones de iluminación, usando una solución de electrolito soporte y acetaminofén a diferente pH: 3,5, 6,5 y 9,5. Lo anterior con el objeto de comprender la influencia de esta variable en el rendimiento posterior fotoelectrocatalítico de los fotoánodos preparados para la degradación de acetaminofén.

3.2.2.2 Transitorios de corriente. Para determinar condiciones operacionales bajo las cuales es posible la degradación del acetaminofén y corroborar el comportamiento observado en las voltamperometrias lineales, se obtuvieron igualmente los transitorios de corriente a potencial constante (0,25V vs Ag/NaCl (3M)). Los transitorios en ciclos de iluminación-oscuridad se realizaron para obtener información sobre la cinética de los procesos de recombinación y transferencia de carga en la interfase semiconductor-electrolito, en presencia de acetaminofén para degradarlo por rutas oxidativas.

3.3 Resultados y discusión.

3.3.1 Evaluación de la fotoactividad de los fotoánodos, mediante la prueba de fluorescencia del ácido tereftálico. La hidroxilación del ácido tereftálico ocurre a pH básico ($9,80 \pm 0,01$), condición en la cual el ácido tereftálico puede ser disuelto en solución y reacciona con los radicales hidroxilo producidos.

La fluorescencia corresponde a la formación del ácido 2-hidroxitereftálico, que es un producto estable y resultado de la hidroxilación de ácido tereftálico (Figura 28). Esta prueba es una prueba cualitativa de la formación del radical hidroxilo teniendo en cuenta que la reacción de hidroxilación es específica para el radical hidroxilo y no para otras especies oxidantes como el superóxido o el hidropéroxido debido a la alta capacidad oxidante de esta especie. Adicional a ello gracias a la simetría de la molécula se forma un solo compuesto hidroxilado.

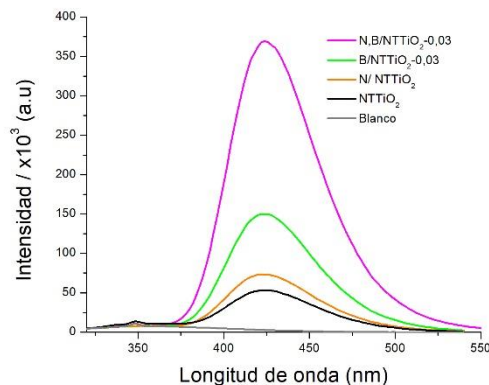


Figura 28. Espectro fluorescencia ácido 2-hidroxitereftálico, empleando como fotocatalizador nanotubos co-dopados y de referencia, después de 3 horas de reacción.

Como es posible observar después de tres horas de reacción (Anexo 3) bajo las condiciones de iluminación y la presencia del fotocatalizador (en este caso) la mayor fluorescencia fue obtenida

para el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03 y orden descendente asociado a una reducción de fluorescencia B/NT-TiO₂-0,03, NT-TiO₂ y N/NT-TiO₂. La intensidad asociada a la N, B/NT-TiO₂-0,03 es aproximadamente 2,5 veces superior a la de los nanotubos monodopados con boro (B/NT-TiO₂-0,03) y 5 veces superior a los fotoánodos de referencia NT-TiO₂ y N/NT-TiO₂.

Teniendo en cuenta los resultados individuales de cada fotoánodo, es posible indicar que al ser sometidos solo a efectos de iluminación, todas las muestras exhiben fotoactividad y contribución a la formación del radical hidroxilo considerada una especie altamente oxidante para el medio de reacción en aplicaciones fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas. Lo anterior posiblemente atribuido al poder oxidante de los huecos generados en la banda de valencia de los fotoánodos y al incremento progresivo de intensidad de fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico en el medio de reacción para cada fotoánodo empleado.

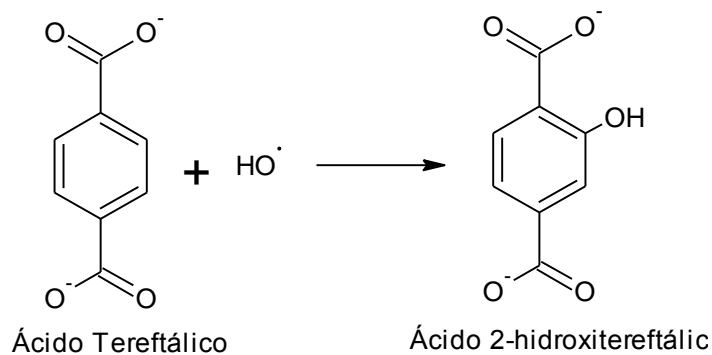


Figura 29. Esquema reacción formación ácido 2-hidroxitereftálico en presencia de radicales hidroxilo.

Esta medición cualitativa y resultados similares a los obtenidos, en donde principalmente se asocia la ganancia de fluorescencia a una mayor tendencia de generación de radicales hidroxilo y así mismo a una mejor actividad fotoelectrocatalítica es concluida por otros autores (G. Liu, Sun,

et al., 2009) quienes a tribuyen principalmente esta respuesta a sistemas co-dopados en comparación a los mono-dopados y NT-TiO₂.

3.3.2 Oxidación fotoelectroquímica de acetaminofén usando los fotoánodos co-dopados, monodopados y NT-TiO₂.

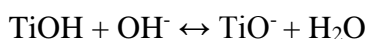
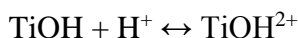
3.3.2.1 Voltamperometrías lineales. Las curvas de corriente versus potencial obtenidas para los materiales bajo iluminación y en presencia de acetaminofén en solución, evidencian la respuesta favorable de todos los fotoánodos (ver Figura 31) a la generación de portadores de carga.

La respuesta de fotocorriente anódica para todos los fotoánodos aumenta drásticamente desde el inicio de barrido de potencial, el potencial aplicado puede contribuir a la conducción de electrones fotoinducidos e inyectados por la interacción de las moléculas de acetaminofén lejos de la banda de conducción del TiO₂. Se descarta el aporte de corriente electroquímica por reacciones de descomposición del agua, teniendo en cuenta que se ajustaron potenciales anódicos entre 0 y 1 V Vs Ag/AgCl (NaCl 3M), por lo cual se está por debajo del potencial de electro oxidación del agua.

Las diferencias en la densidad de fotocorriente para todos los fotoánodos bajo diferentes condiciones de pH, puede considerarse una evidencia general, al efecto que generan los cambios de pH. Las variaciones de pH cambian las interacciones electrostáticas entre las cargas pH dependientes de las especies superficiales de los nanotubos y el sustrato en este caso del acetaminofén cuyo estado electrónico también es afectado por las condiciones de pH de la evaluación. Las diferencias en la ganancia de fotocorriente pueden explicarse por la capacidad de

adsorción del sustrato sobre la superficie de los fotoánodos bajo diferentes condiciones de pH en contacto con la solución de acetaminofén y electrolito.

El punto isoeléctrico, es decir de carga cero de los nanotubos es cercano a pH=6.8, por lo cual a nivel superficial la superficie de los mismos puede ser cargada positivamente en medio ácido (pH<6,8) y ser cargada negativamente a pH básico (pH>6,8)



En el caso del acetaminofén, cuyo pKa es cercano a 9,5, es importante señalar que entre 2 y su pKa la mayoría de moléculas en solución pueden estar presentes en su forma neutra (Ver Figura 30), mientras que, a pH más alcalinos, es decir mayores a 9,5 el acetaminofén puede desprotonarse y cargarse negativamente.

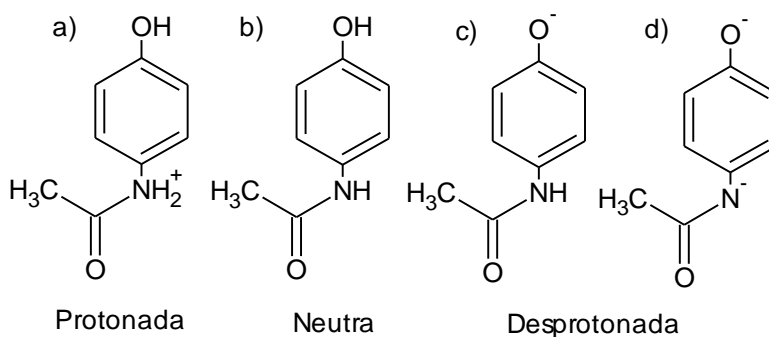


Figura 30. Estructura del acetaminofén bajo diferentes condiciones de pH a) protonada, b) neutra, c) desprotonada

A pH básico es posible predecir una mayor formación de radicales hidroxilo, debido a la presencia de iones hidróxido sobre la superficie de los fotoánodos que pueden ser oxidados y formar más radicales hidroxilo (Galindo, Jacques y Kalt, 2000; Shourong, Qingguo, Jun y Bingkun, 1997). Sin embargo, de acuerdo a los resultados asociados a la comparación de fotocorriente

obtenida en las diferentes condiciones de pH, es posible deducir que a pH 9,5 incrementa gradualmente la repulsión entre la superficie de los nanotubos a base de TiO₂ y el acetaminofén el cual es negativamente cargado a dicho pH, situación que ha sido también planteada para procesos fotocatalíticos (Yang, Yu y Ray, 2008).

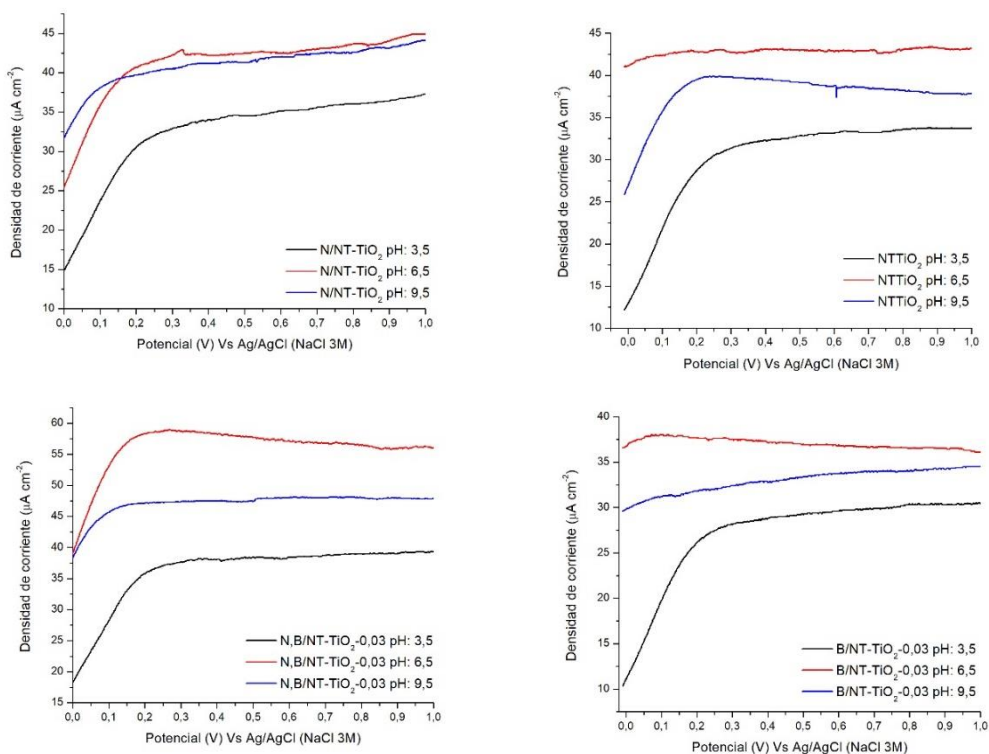


Figura 31. Voltamperogramas de barrido lineal (10mVs^{-1}) de los fotoánodos obtenidos en una solución $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ y acetaminofén (20 mg/L).

Al comparar los resultados obtenidos, es posible observar que la mejor fotocorriente obtenida para todos los materiales se alcanzó a pH natural de la solución de reacción ($\text{pH}= 6,5$), que es cercano a un pH neutro. Teniendo en cuenta estos resultados, se escogió el pH natural como el adecuado para llevar a cabo las degradaciones fotoelectrocatalíticas, aspecto soportado también

por otros autores que indican que las condiciones fuertemente ácidas o básicas inhiben la oxidación del acetaminofén (Yang et al., 2008).

El fotoánodo co-dopados N, B/NT-TiO₂-0,03, para todas las condiciones de pH evaluados fueron los materiales que exhibieron un comportamiento superior, asociado a mayor densidad de fotocorriente para el barrido de potencial aplicado y en presencia del acetaminofén en las condiciones de evaluación.

3.3.2.2 Transitorios de fotocorriente. De acuerdo con la ley de Faraday de la electrólisis, y a los resultados obtenidos mediante las mediciones de los transitorios de fotocorriente de todos los fotoánodos en presencia de acetaminofén (Figura 32); la oxidación de acetaminofén está directamente relacionada a las variaciones de densidad de fotocorriente. Para todos los fotoánodos, la densidad de fotocorriente obtenida fue superior en presencia del acetaminofén en la solución y en comparación a aquella obtenida como respuesta solo con electrolito. Cuando los fotoánodos son iluminados en todos los casos se presenta una mayor generación de fotocorriente asociada a una mayor oxidación de acetaminofén con respecto al proceso llevado a cabo en ausencia de este compuesto, es decir en presencia solo del electrolito soporte de reacción a pH neutro.

Los transitorios de corriente para los fotoánodos co-dopados, monodopados y sin dopar (Figura 32) mostraron la eficiente generación de los pares electrón-hueco en la superficie de todos los fotoánodos y asociar la oxidación fotoelectrocatalítica de acetaminofén por procesos de transferencia directa a los huecos generados en el semiconductor o generación de radicales hidroxilos. En los fotoánodos dopados con boro la densidad de corriente aumentó ligeramente, indicando que el mecanismo predominante no fue por medio de los huecos, sino por un mecanismo indirecto a través de radicales hidróxilos, mientras que, para el fotoánodo N/NT-TiO₂ se presentó

un incremento de la densidad de corriente al doble que indica que posiblemente la oxidación del acetaminofén está ocurriendo por medio de los huecos principalmente debido a la adsorción del acetaminofén y transferencia de carga entre el fotoánodo y el fármaco.

Las apreciaciones anteriormente mencionadas son posibles, teniendo en cuenta que se aplicó un potencial inferior al potencial de oxidación del agua (0,25 V). A potenciales más positivos (> 1 V) se puede generar saturación de fotocorriente en ausencia o presencia de acetaminofén.

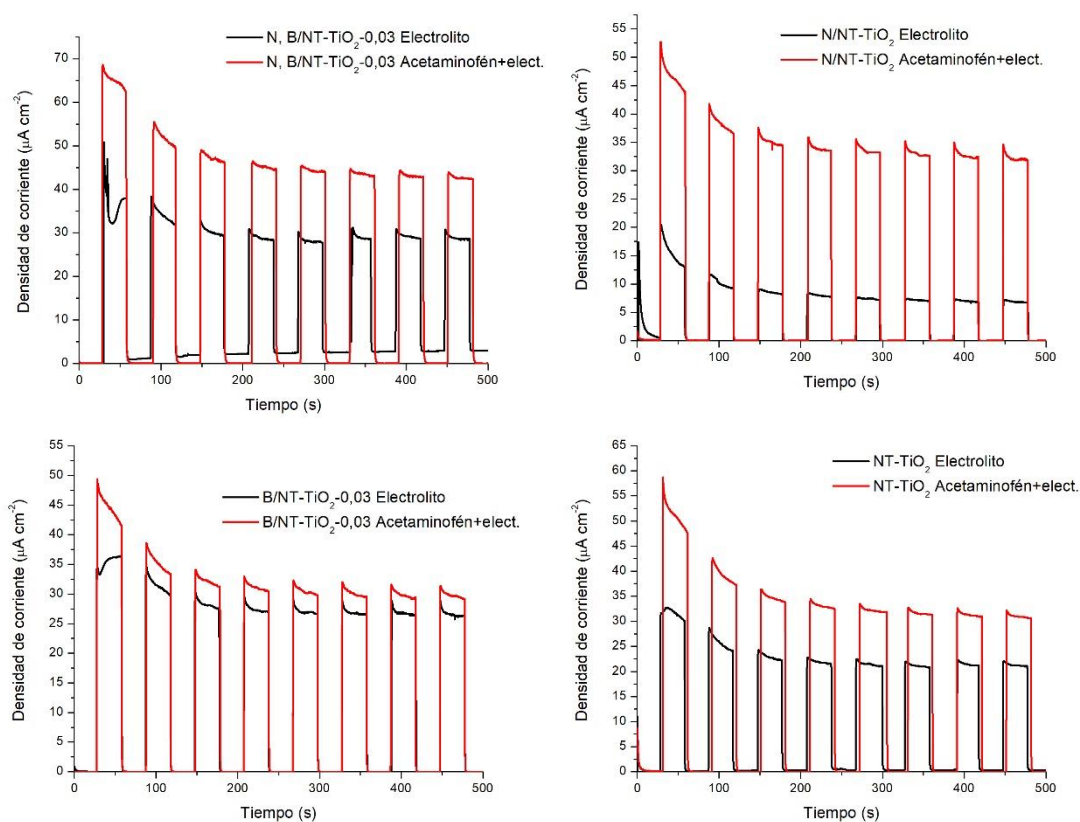


Figura 32. Transitorios de corriente de los fotoánodos N, B/ NT-TiO_2 , mono-dopados y NT-TiO_2 obtenidos en ausencia y presencia de acetaminofén.

A pesar de la ganancia significativa de fotocorriente evidente en todos los fotoánodos en presencia del acetaminofén, es posible entre el grupo de materiales de referencia, encontrar diferencias significativas en dicho resultado. Entre el grupo de materiales de referencia y co-dopados, se encontró que para los fotoánodos N, B/NT-TiO₂-0,03 y N/NT-TiO₂, se obtuvo la mayor ganancia de fotocorriente mientras que la menor fue para los nanotubos mono-dopados B/NT-TiO₂-0,03 y sin dopar NT-TiO₂, con los cuales se obtuvieron resultados muy similares entre ellos.

3.4 Conclusiones

Todos los fotoánodos, en especial el fotoánodo co-dopado N, B/NT-TiO₂-0,03, bajo el efecto de iluminación (luz visible) exhiben fotoactividad asociada a la formación del radical hidroxilo en solución.

Las condiciones fuertemente ácidas o básicas no son favorables para promover la oxidación fotoelectrocatalítica de acetaminofén; la condición más favorable para la aplicación de los fotoánodos en la oxidación fotoelectrocatalítica de acetaminofén es al pH natural de la solución de reacción (pH= 6,5, solución de 20 mg/L de acetaminofén y 0,1 M de Na₂SO₄)

A bajos potenciales (0,25 V vs Ag/AgCl), es posible concluir que se estén dirigiendo las reacciones de degradación de acetaminofén por rutas de oxidación de directa sobre todos los fotoánodos. Teniendo en cuenta que hay un incremento de fotocorriente apreciables en los intervalos de iluminación para las mediciones realizadas en presencia del acetaminofén y que es superior a los valores de fotocorriente registrados bajo las mismas condiciones, pero en presencia solo del electrolito soporte en solución.

4. Oxidación fotoelectrocatalítica de acetaminofén usando luz visible.

4.1 Introducción

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs o TAOs) han sido propuestos como métodos alternativos para la eliminación de gran parte de contaminantes tóxicos orgánicos presentes en aguas residuales, el aire o en sólidos. El principio de funcionamiento de los AOPs se basa en la producción de radicales hidroxilo en agua, que son especies con potencial altamente oxidante para oxidar un amplio rango de compuestos orgánicos aromáticos o con dobles enlaces (Cheng et al., 2016).

La fotoelectrocatalisis combina los procesos electrolíticos y fotocatalíticos y está basada en el uso de un semiconductor (generalmente TiO₂) irradiado con radiación de energía mayor al band-gap del semiconductor y la aplicación de un potencial positivo pequeño sobre el fotocatalizador o fotoánodo. Estos procesos reciben especial atención en aplicaciones medioambientales y procesos de remediación de agua contaminadas con compuestos altamente tóxicos debido a su habilidad para retardar la recombinación de los pares electrón-hueco (e^- VC / h^+ VB) y la posibilidad de incrementar el tiempo de vida de los huecos. El potencial externo aplicado es un factor clave porque este acelera las velocidades de reacción fotocatalítica o absorción de luz (Daghrir et al., 2012).

Teniendo en cuenta los fenómenos de absorción de radiación por parte del TiO₂, descrito anteriormente y la naturaleza oxidante de los huecos generados en la banda de valencia, los huecos contribuyen a la formación de radicales hidroxilo a través de la oxidación de las moléculas de agua o iones OH⁻ adsorbidos en la superficie del semiconductor y estos a su vez tienen la capacidad

para oxidar compuestos orgánicos (RX). Sin embargo, la baja eficiencia fotónica del material está influenciada principalmente por la recombinación de portadores de carga (e-CB /h+VB).

La fotoelectroquímica ofrece la posibilidad de separar los portadores de carga fotogenerados (e- CB /h+VB) a través de la aplicación de un potencial, específicamente cuando el fotocatalizador, por lo general un semiconductor como el TiO₂ es soportado sobre un sustrato conductor (fotoánodo) y se aplica un potencial anódico sobre el fotoánodo y se modifica la interface substrato/semiconductor/electrolito. Esta alternativa promueve la separación de carga mediante la conducción de los electrones fotogenerados vía el circuito externo hacia un contraelectrodo (cátodo), como se observa en la Figura que describe el proceso (Bessegato et al., 2015).

Los métodos fotoelectroquímicos se han investigado extensivamente como métodos promisorios para la degradación de compuestos orgánicos en diferentes tipos de afluentes con diverso y alto contenido de contaminantes y que son difíciles de oxidar mediante tratamientos biológicos y químicos.

Para comprobar la viabilidad de los procesos fotoelectroquímicos para la degradación de productos farmacéuticos residuales; Liu y colaboradores (Y. Liu et al., 2009) trataron aguas sintéticas contaminadas con tetraciclina, utilizando nanotubos de TiO₂/Ti como fotoánodo y aplicando un potencial sobre el mismo de 0,5 V vs. SCE; el sistema de iluminación fue acondicionado con una lámpara de radiación UV 4 W y longitud de onda máxima de 254 nm. El aporte de Liu y compañía (Y. Liu et al., 2009), evidencia que el contenido de la tetraciclina se reduce a un 81% después de la evaluación fotoelectroquímica de los materiales, mientras que sólo se elimina en un 2% por oxidación electroquímica debido al bajo potencial la oxidación del ánodo de TiO₂, 16% para la fotólisis directa y 38% para la fotocatalisis.

El mismo grupo (Zhao et al., 2009) también observó que el tratamiento fotoelectrocatalítico de ibuprofeno con una película Bi₂MoO₆ porosa depositada sobre BDD, representan la ganancia de eficiencia de dichos procesos para la degradación de estos fármacos. En este trabajo (Zhao et al., 2009), se emplearon películas de Bi₂MoO₆ de 11 cm² de superficie, una lámpara de Xe de 150 W para simular luz solar y una diferencia de potencial sobre el fotoánodo de 2 V vs SCE. Para el ibuprofeno a partir de una solución de 10 mg/L, la degradación del fármaco fue de 86% y la eliminación de Carbono Orgánico Total (COT) 72% para los procesos fotoelectroquímicos. La eficiencia de degradación y eliminación de COT, obtenidos por oxidación electroquímica y fotocátalisis fueron 64%-42% y 21%-8% respectivamente.

Estos resultados sugieren un alto potencial de la fotoelectroquímica, como tecnología reciente para el tratamiento de aguas residuales farmacéuticas con la luz solar (visible) como fuente de radiación (Klavarioti et al., 2009).

El tratamiento y/o degradación del acetaminofén por metodologías fotoelectroquímicas, no es muy frecuente. Sin embargo, el interés por las mismas para el tratamiento y eliminación de este fármaco está surgiendo, debido a que por métodos convencionales, se reportan rutas de degradación parcial (Yang et al., 2008). Vogna y colaboradores (Vogna, Marotta, Napolitano y Ischia, 2002), detectaron que el uso de metodologías como: H₂O₂/UV, generaban la formación de subproductos como: 2-hidroxi-4-(4-N acetil) aminofenol, acetamida y ácidos oxámicos mientras que Andreozzi y su grupo de trabajo (Vogna et al., 2002), reportaron un 30% y 40% de degradación usando ozonización (O₃) y H₂O₂/UV a pH 2,0 y 7,0, respectivamente y evidenciaron la aparición de peróxido de hidrógeno y otras especies como: hidroquinona, 1,2,4-trihydroxibenceno and 2-hidroxi-4-(N-acetil) aminofenol y ácidos glicoxílicos, oxálicos y fórmico, durante la ruta de degradación por oxidación con ozono.

La degradación fotoelectroquímica de acetaminofén, se ha publicado en trabajos relativamente recientes (Valdez, Jiménez, Granados y León, 2012) (Xie, Chang, Ram, Thind, y Chen, 2016). Arredondo Valdez y su equipo de trabajo (Valdez et al., 2012) reportan la degradación de acetaminofén en soluciones acuosas, en presencia de peróxido de hidrógeno y haciendo uso de electrodos de carbono vítreo reticulado modificado (RVC) recubiertos por catalizadores como el TiO₂ y CuO/TiO₂/Al₂O₃ y concluyen que a partir de una solución de 96 mg/L de acetaminofén y 0.01 M of H₂O₂, con 0,5 M Na₂SO₄ como electrolito soporte y una fuente de radiación UV el 95% de degradación con los electrodos recubiertos sólo con TiO₂ y del 99% con aquellos de CuO/TiO₂/Al₂O₃, después de 1 hora de reacción.

Finalmente, Guohong Xie y colaboradores (Xie et al., 2016) , reportaron la rápida eliminación de acetaminofén, empleando electrodos nanoporosos de TiO₂/Ti obtenidos por tratamiento electroquímico, una celda de tres electrodo y una diferencia de potencial de 1.0 V vs Ag/AgCl, así como fuente de radiación UV (intensidad 130 mW/cm²). La eficacia de degradación de acetaminofén fue del 86,96%. El alto porcentaje de este proceso se atribuye a la formación en el electrodo de especies como: Ti³⁺, Ti²⁺ y también a las mejoras de conductividad durante la transferencia de carga en procesos fotoelectroquímicos.

En este capítulo se presenta la aplicación y evaluación de la actividad fotoelectrocatalítica de los nanotubos de N, B /NT-TiO₂ en soluciones acuosas modelo de acetaminofén, empleando una celda fotoelectroquímica de dos compartimientos, con el objeto de estudiar el efecto de la presencia de boro y nitrógeno en la fotorespuesta de los nanotubos co-dopados bajo luz visible para la oxidación de este fármaco.

4.2 Parte experimental

4.2.1 Evaluación Foelectrocatalítica de los fotoánodos co-dopados, monodopados y NT-TiO₂ para la oxidación de acetaminofén. Para la evaluación de los fotoánodos se utilizó una celda de dos electrodos separados entre sí por una distancia de 4 cm; como cátodo se usó una lámina de titanio (Alfa Aesar-99,98% pureza), y como fotoánodo los nanotubos N, B/NT-TiO₂-0,03, B/NT-TiO₂-0,03, N/NT-TiO₂ y NT-TiO₂. El voltaje necesario fue suministrado por una fuente de alimentación de corriente continua marca Agilent E3620A. La irradiación con luz visible se efectuó con una lámpara de halogenuro metálico de 150 W, con un rango de emisión entre 340 y 780 nm, y una longitud de onda máxima de 590 nm (Anexo 6). Los voltajes y amperajes fueron verificados con multímetros. Todos los ensayos se realizaron utilizando 50 mL de una solución compuesta por 20 mg/L de acetaminofén y 0,1 M de Na₂SO₄, el pH de la solución 6,5 y se suministró un voltaje de 0,5 V sobre un área de 1,7 cm². El tiempo de reacción fue de 3 horas.

La celda se adecuó de tal forma que una de las caras del fotoánodos estuviera expuesta directamente a la radiación y a una distancia de la lámpara 10 cm. Previo a la realización de cada ensayo, la solución de acetaminofén se mantuvo en burbujeo de aire y agitación durante 30 minutos. De igual forma, durante el transcurso de la reacción se mantuvo burbujeo constante de aire y agitación con el fin de evitar la pasivación de los fotoánodos.

Con el fin de determinar la influencia del efecto de la luz (fotólisis/fotocatálisis) y la electricidad (electrocatalisis), con respecto al proceso de degradación fotoelectrocatalítica para la oxidación de acetaminofén, se realizaron una serie de blancos o experimentos control, bajo las mismas condiciones de la reacción anteriormente descritas con el fotoánodos N, B/NT-TiO₂-0,03 (20 mg/L de acetaminofén, 0,1 M de Na₂SO₄, pH 6,5 0,5 V y 3 h de reacción):

- Exposición de la solución de acetaminofén directamente a la radiación aportada por la lámpara de halogenuro metálico (fotólisis).
- Exposición de las películas de N, B/NT-TiO₂-0,03 a la radiación únicamente y a la solución de acetaminofén (fotocatálisis).
- Aplicación de voltaje (0,5 V) únicamente sobre las películas de N, B/NT-TiO₂-0,03 (electrocatalisis)

Durante todas las reacciones se tomaron muestras de 1 mL, a los 60, 120 y 180 minutos, partiendo del tiempo de pre-reacción. Dichas muestras se filtraron con filtros de Nylon de 0.20 μm y se almacenaron en los respectivos viales.

El seguimiento de la reacción se realizó por Cromatografía Líquida de Alta eficiencia (HPLC), en un Cromatógrafo Líquido JASCO acoplado a un detector de fotodiodos JASCO MD-4010 monitoreando la longitud de onda ubicada a 243 nm, atribuida al acetaminofén y empleando una columna Ultra AQ C18 5 μm , con una temperatura constante de 40°C. La fase móvil consistió en 75:25 (V/V) agua Tipo I acidulada al 5% con ácido acético: acetonitrilo, con una velocidad de flujo de 1,5 mL/min. Se usó 10 μL de la muestra, para el volumen de inyección. Para la cuantificación del acetaminofén se empleó la curva de calibración construida (Anexo 4) con soluciones patrón de 0, 5, 10, 15 y 20 mg/L y se tuvo en cuenta el pico de retención aproximadamente a 2,80 min, correspondiente al mismo y para el procesamiento de los datos se usó el Software ChromNAV 2.

Para monitorear la mineralización durante la oxidación fotoelectrocatalítica de acetaminofén se realizaron análisis del Carbono Orgánico Total al finalizar la reacción empleando el Test en cubetas COT, marca Merck (Método fotométrico 5,0 - 80 mg/l Spectroquant®). Para esta determinación se usó el Espectrofotómetro UV-Vis Pharo Marca Merck.

De acuerdo con el principio de funcionamiento del Test empleado, se tomaron 25 mL de la solución obtenida al final de las reacciones de degradación de oxidación (después de 3 horas de reacción) y a estos se le realizó una digestión con ácido sulfúrico y peroxodisulfato a 120°C por 2 horas en un termoreactor HACH DRB 200 para que los compuestos orgánicos se transformen en dióxido de carbono y este reaccione con una solución indicadora, cuyo color se determina fotométricamente. El carbón unido inorgánicamente (dióxido de carbono disuelto y aniones de carbono dióxido) se expulsa previamente en forma gaseosa por acidificación.

4.3 Resultados y discusión.

En la Figura 33 se muestra el seguimiento de la reacción de oxidación de acetaminofén por HPLC empleando el fotoánodo co-dopado N, B/NT-TiO₂-0,03. Un perfil similar se encontró para todas los fotoánodos evaluados (Anexo 5).

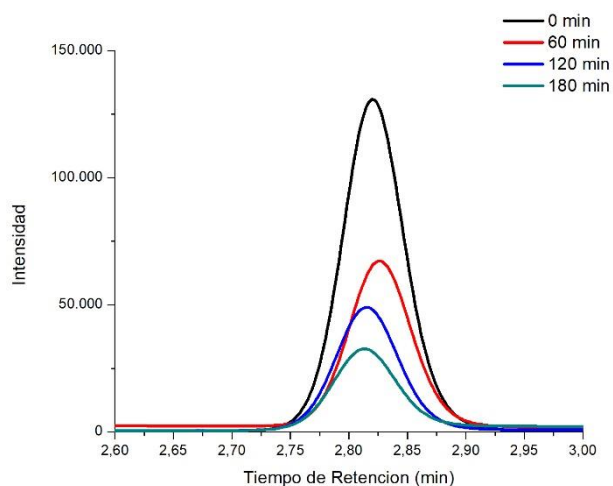


Figura 33. Actividad fotoelectroquímica de los fotoánodos en presencia de acetaminofén 20 mg/L, 0,1M Na₂SO₄ usando el fotoánodo co-dopado N, B/NT-TiO₂-0,03 con luz visible.

En la Figura es posible apreciar una disminución en las intensidades y áreas del componente ubicado a 2,80 minutos y que corresponde al acetaminofén con el máximo de absorbancia de 243 nm (según análisis PDA). Las concentraciones de acetaminofén para cada punto monitoreado durante las reacciones de oxidación fotoelectrocatalítica empleando los fotoánodos co-dopados, mono-dopados y sin dopar (NT-TiO₂) fueron determinadas usando la ecuación de la curva de calibración (Anexo 4). No se encontró, la presencia de intermediarios como hidroquinona y benzoquinonas como sub-productos de la reacción a partir de los cromatogramas del seguimiento de la reacción por HPLC.

En la Tabla 5 se resumen los datos de la señal monitoreada de acetaminofén y algunos cálculos concernientes para cada uno de los fotoánodos y las concentraciones de acetaminofén en función del tiempo de monitoreado, entre otros aspectos, mientras que en la Figura 34 se expone gráficamente las variaciones de concentración de acetaminofén obtenidas durante las reacciones de oxidación fotoelectrocatalítica a través del tiempo de reacción de todos los fotoánodos estudiados.

Tabla 5.

Parámetros cuantificables en la degradación de acetaminofén empleando diferentes fotoánodos.

Fotoánodo N, B/NT-TiO ₂ -0,03					Fotoánodo B/NT-TiO ₂ -0,03				
Tiempo de reacción [min]	Área señal Acetaminofén	Concentración [mg/L]	C/Co	C/Co [%]	Tiempo de reacción [min]	Área señal Acetaminofén	Concentración [mg/L]	C/Co	C/Co [%]
0	510579	19,36	1,00	100	0	510579	19,36	1,00	100
60	256743	9,74	0,50	50	60	397005	15,05	0,78	78
120	191534	7,26	0,38	38	120	358495	13,59	0,70	70
180	124211	4,71	0,24	24	180	294508	11,17	0,58	58

Fotoánodo		N/NT-TiO ₂			Fotoánodo		NT-TiO ₂		
Tiempo de reacción [min]	Área señal Acetaminofén	Concentración [mg/L]	C/Co	C/Co [%]	Tiempo de reacción [min]	Área señal Acetaminofén	Concentración [mg/L]	C/Co	C/Co [%]
0	510579	19,36	1,00	100	0	510579	19,36	1,00	100
60	331445	12,57	0,65	65	60	411239	15,59	0,81	81
120	256330	9,72	0,50	50	120	355677	13,49	0,70	70
180	214392	8,13	0,42	42	180	341773	12,96	0,67	67

En las gráficas se observa el comportamiento de cada fotoánodo frente a la reacción de oxidación de acetaminofén, realizadas bajo las mismas condiciones.

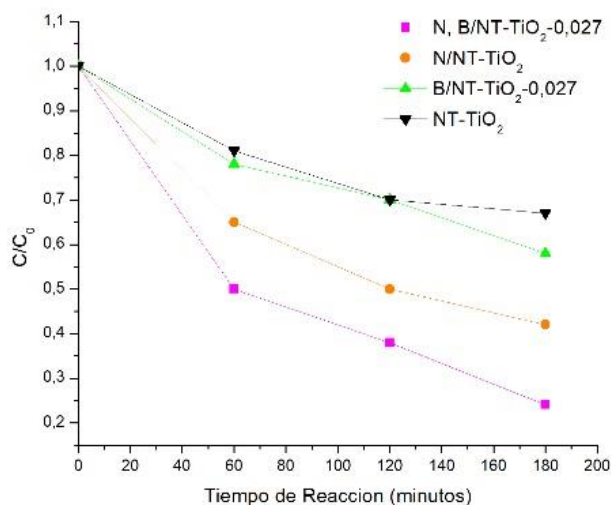


Figura 34. Actividad fotoelectroquímica de los fotoánodos en presencia de acetaminofén 20 mg/L, 0,1M Na₂SO₄ usando los fotoánodo monodopados, co-dopados y NT-TiO₂ con luz visible.

El fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03 presentó la mayor degradación de acetaminofén (76%) con respecto a los fotoánodos mono-dopados N/NT-TiO₂-0,03 (42%), B/NT-TiO₂-0,03 (58%) y NT-TiO₂ (67%) evidenciando una mejora en las propiedades fotoelectrocatalíticas para promover los

procesos de oxidación por la presencia simultánea de nitrógeno y boro. El menor porcentaje de degradación después de 180 minutos de reacción se obtuvo empleando como ánodo el fotoánodo preparado sin precursor dopante NT-TiO₂.

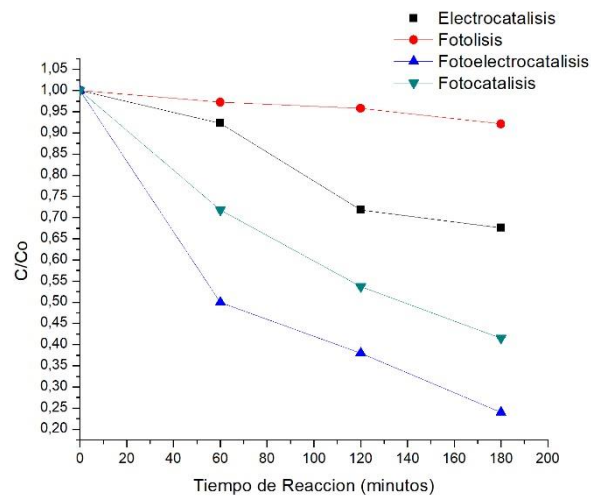


Figura 35. Degradación de acetaminofén para comparar la eficiencia del proceso fotoelectrocatalítico, fotocatalisis, electrocatalisis y fotólisis en la oxidación de acetaminofén.

En la Figura 35, se muestra la eficiencia en la degradación de acetaminofén que se obtuvo en los experimentos de control realizados. Según estos experimentos se comprobó que el empleo solo de radiación visible no genera la oxidación del acetaminofén. Con los procesos electrocatalíticos y fotocatalíticos empleando el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03, se obtuvo un 32 % y 59% de degradación, respectivamente. En el proceso fotoelectrocatalítico con N, B/NT-TiO₂-0,03 se logró un porcentaje de degradación del 76%, aspecto que confirma la sinergia entre los procesos electrocatalíticos y fotocatalíticos, al emplear procesos fotoelectrocatalíticos para la oxidación de acetaminofén, teniendo en cuenta que estos últimos promueven la generación de suficientes portadores de carga, especies oxidantes y facilita el transporte eficiente de electrones a través del

circuito externo de la celda fotoelectrocatalítica, gracias simultáneamente a la incidencia de la luz sobre los fotoánodos y a la aplicación de un potencial externo.

Los resultados de los análisis de Carbono Orgánico Total (COT) (ver Tabla 6), realizados a la solución empleada en la evaluación fotoelectrocatalítica al finalizar las reacciones, mostraron que el mayor porcentaje de degradación de COT fue obtenido con el fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03 (69%). Con los fotoánodos mono-dopados se obtuvieron también porcentajes significativos de reducción de COT durante el proceso fotoelectrocatalítico para el cual fueron empleados, para el fotoánodo N/NT-TiO₂ se obtuvo el 59% y B/NT-TiO₂-0,03 el 29%, mientras que el menor obtenido fue para el fotoánodo NT-TiO₂ (14%).

Teniendo en cuenta los análisis de COT se observó que el mayor porcentaje de mineralización fue obtenido para los fotoánodos N, B/NT-TiO₂-0,03, seguido por los fotoánodos N/NT-TiO₂. Al comparar el resultado obtenido con el fotoánodo co-dopado después del proceso de oxidación fotoelectrocatalítica, el resultado de COT y la composición inicial de la solución en términos de COT, se obtuvo un resultado óptimo de mineralización.

Tabla 6.

Resultados de COT después de la degradación fotoelectrocatalítica

Fotoánodo	COT (Inicial 0 min) [mg/L]	COT (180 min) [mg/L]	% COT degradado
N, B/NT-TiO ₂ -0,027	13,55	4,2	69
B/NT-TiO ₂ -0,03		9,6	29
N/NT-TiO ₂		5,6	59
NT-TiO ₂		11,7	14

4.4 Conclusiones

El mayor porcentaje de oxidación de acetaminofén (76%) y de remoción de carbono orgánico total (69%) empleando procesos fotoelectrocatalíticos se obtuvo con el fotoánodo co-dopado N, B/NT-TiO₂-0,03 al ser evaluados en solución acuosa y bajo las condiciones de reacción establecidas.

La eficiencia del desempeño fotoelectroquímico del fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03 de acuerdo con los porcentajes de oxidación de acetaminofén y porcentaje de transformación de carbono orgánico total fue superior en comparación a los fotoánodos mono-dopados y NT-TiO₂, evidenciando que el co-dopaje mejora la actividad fotoelectrocatalítica para promover las reacciones de oxidación de acetaminofén.

A través de la aplicación de la fotoelectrocatalisis y haciendo uso del fotoánodo N, B/NT-TiO₂-0,03, se obtuvo un porcentaje de oxidación de acetaminofén superior en comparación con la aplicación solo de la fotocatalisis y electrocatalisis, indicando la ventaja superior que ofrece la fotoelectrocatalisis, por el eficiente transporte electrónico desde el fotoanodo al circuito externo y la separación de los transportadores de carga (pares electrón – hueco) para facilitar de manera eficiente la reacción de oxidación de acetaminofén sobre la fotocatalisis y electrocatalisis.

Referencias Bibliográficas

- Acevedo-Peña, P. y González, I. (2013). TiO₂ Nanotubes Formed in Aqueous Media: Relationship between Morphology, Electrochemical Properties and Photoelectrochemical Performance for Water Oxidation. *Journal of Electrochemical Society.*, 160(8), H452–H458.
- Acevedo-Peña, P. y González, I. (2014). Relation between Morphology and Photoelectrochemical Performance of TiO₂ Nanotubes Arrays Grown in Ethylene Glycol/Water. *Procedia Chemistry*, 12, 34–40.
- Acevedo-Peña, P., Lartundo-Rojas, L. y González, I. (2013). Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO₂ nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(11), 2939–2947.
- Antoniadou, M. y Lianos, P. (2009). Near Ultraviolet and Visible light photoelectrochemical degradation of organic substances producing electricity and hydrogen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 204(1), 69–74.
- Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H. y Ohwaki, T. (2014). Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects. *Chemical Reviews*, 114(19), 9824–9852.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T. y Taga, Y. (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293(5528), 269–271.
- Bessegato, G. G., Cardoso, J. C., Valnice, M., y Zanoni, B. (2015). Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes. *Catalysis Today*, 240(A), 100–106.
- Burda, C. y Mostafa A. (2000). High-density femtosecond transient absorption spectroscopy of semiconductor nanoparticles. A tool to investigate surface quality. *Pure and applied chemistry*, 72(1-2), 165–177.

- Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llombart M., García-Jares C., Rodríguez I., Gómez M. y Ternes T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38(12), 630–644.
- Chuncheng, C., Ma, W. y Zhao, J. (2010). Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants by Co-Doped TiO₂ Under Visible Light Irradiation. *Current Organic Chemistry*, 14, 630-644.
- Chen, L. C., Ho, Y. C., Guo, W. S., Huang, C. M. y Pan, T. C. (2009). Enhanced visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of phenol by carbon nanotube-doped TiO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 54(15), 3884–3891.
- Chen, X. y Burda, C. (2008). The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15), 5018–9.
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C. y Liu, Y. (2016). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*. 284, 582–598.
- Cong, Y., Zhang, J., Chen, F. y Anpo, M. (2007). Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(19), 6976–6982.
- Daghrir, R., Drogui P. y Robert. D. (2013). Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 52(10), 3581–3599.
- Daghrir, R., Drogui, P. y Robert, D. (2012). Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238(15), 41–52.
- De Luna, M. D., Chun-Te, Lin, J., Gotostos, M. J. N. y Lu, M-C. (2016). Photocatalytic oxidation of acetaminophen using carbon self-doped titanium dioxide,” *Sustain. Environ. Res.*, 26(4), 161–167.
- Devi, L. G. y Kavitha, R. (2013). A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge

- carrier dynamics in enhancing the activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141, 559–587.
- Chen D., Yang, D., Wang, Q. y Jiang, Z. (2006). Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 45 (12), 4110–4116.
- Di Valentin, C. y Pacchioni, G. (2013). Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F. *Catalysis Today*, 206, 12–18.
- Dozzi, M. V., D'Andrea, C., Ohtani, B., Valentini, G. y Selli, E. (2013). Fluorine-Doped TiO₂ Materials: Photocatalytic Activity vs Time-Resolved Photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(48), 25586–25595.
- Egerton, T., Christensen, P. Kosa S.A.M. y Onoka B. (2006). Photoelectrocatalysis by titanium dioxide for water treatment. *International Journal of Environment and Pollution*. 27(1/2/3), 2–19.
- Feng, N., Zheng, A., Wang, Q., Ren, P., Gao, X., Liu, S. Bin, Shen, Z. Chen, T. y Deng, F. (2011). Boron environments in B-doped and (B, N)-codoped TiO₂ photocatalysts: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(6), 2709–2719.
- Fujishima, A., Zhang, X. y Tryk, D. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515–582.
- Galindo, C., Jacques, P., & Kalt, A. (2000). Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes : UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ Comparative mechanistic and kinetic investigations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130(1), 35–47.
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., Van der Ploeg, M., Van de Zee, S., y Ritsema, C. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, *Int. Soil Water Conserv. Res.*, 3(1), 57–65.
- Giménez, S., Mora-Seró, I., Macor, L., Guijarro, N., Lana-Villarreal, T., Gómez, R., Diguna, L.J., Shen, Q., Toyoda, T y Bisquert, J. (2009). Improving the performance of colloidal quantum-dot-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 20(29), 295204.

- Hashimoto, K., Irie, H., y Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12), 8269–8285.
- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131(1-2), 5–17.
- Hirakawa, T. y Nosaka, Y. (2002). Properties of O₂ • - and OH • Formed in TiO₂ Aqueous Suspensions by Photocatalytic Reaction and the Influence of H₂O₂ and Some Ions. *Langmuir*, 18(8), 3247–3254.
- Hoyos, L. J., Rivera, D. F., Gualdrón-Reyes, A. F., Ospina, R., Rodríguez-Pereira, J., Roperov-Vega, J. L. y Niño-Gómez, M. E. (2017). Influence of immersion cycles during n-β-Bi₂O₃ sensitization on the photoelectrochemical behaviour of N-F-codoped TiO₂ nanotubes. *Applied Surface Science*, 423, 917–926.
- Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O. y Sugihara, S. (2003). Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(4), 403–409.
- In, S., Orlov, A., Berg, R., García, F., Pedrosa-Jimenez, S., Tikhov, M. S, Wright, D. S. y Lambert, R. M. (2007). Effective visible light-activated B-doped and B, N-codoped TiO₂ photocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 129(45), 13790–1.
- Ishibashia, K., Fujishima, A., Watanabe, T. y Hashimoto, K. (2000). Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochemistry Communications*, 2(3), 207–210.
- Jankulovska, M. (2015). *Study of the electrochemical properties of nanostructured TiO₂ electrodes*. Universidad de Alicante, España.
- Kang, S. H., Kim, J., Kim, H. S. y Sung, Y. (2008). Formation and mechanistic study of self-ordered TiO₂ nanotubes on Ti substrate. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* 14(1):52–59.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. y Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), 402–417.

- Klosek, S. y Raftery, D. (2001). Visible Light Driven V-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (14), 2815–2819.
- Li, J., Lu, N., Quan, X., Chen, S. y Zhao, H. (2008). Facile Method for Fabricating Boron-Doped TiO₂ Nanotube Array with Enhanced Photoelectrocatalytic Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(11), 3804–3808.
- Li, Q. y Shang, J. K. (2009). Self-organized nitrogen and fluorine co-doped titanium oxide nanotube arrays with enhanced visible light photocatalytic performance. *Environmental Science and Technology*, 43(23), 8923–8929.
- Lianos, P. (2011). Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 575–590.
- Liu, G., Sun, C., Cheng, L., Jin, Y., Lu, H., Wang, L., Smith, S. C., Lu G. Q. y Cheng, H. (2009). Efficient Promotion of Anatase TiO₂ Photocatalysis via Bifunctional Surface-Terminating Ti - O - B - N Structures. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (28), 12317–12324.
- Liu, G., Wang, X., Chen, Z., Cheng, H.-M. y Lu, G. Q. (2009). The role of crystal phase in determining photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 329(2), 331–338.
- Liu, H., Liu, G., y Shi, X. (2010). N/Zr-codoped TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, characterization, and enhanced photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363(1–3), 35–40.
- Liu, Y., Gan, X., Zhou, B., Xiong, B., Li, J., Dong, C., Bai, J. y Cai, W. (2009). Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline by highly effective TiO₂ nanopore arrays electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 678–683.
- Lu, N., Quan, X., Li, J., Chen, S., Yu, H., y Chen, G. (2007). Fabrication of Boron-Doped TiO₂ Nanotube Array Electrode and Investigation of Its Photoelectrochemical Capability. *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 11836–11842.

- Lu, N., Zhao, H., Li, J., Quan, X., y Chen, S. (2008). Characterization of boron-doped TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity. *Separation and Purification Technology*, 62(3), 668–673.
- Macák, J. (2008). *Growth of anodic self-organized titanium dioxide nanotube layers*. Universität Erlangen-Nürnberg. Erlangen.
- Malpass, G. R. P., Miwa, D. W., Machado, S. A. S., Olivi, P. y Motheo, A. J. (2006). Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 565–572.
- Mancilla, F. J., Rojas, S. F., Gualdrón-Reyes, A. F., Carreño-Lizcano, M. I., Duarte, L. J. y Niño-Gómez, M. E. (2016). Improving the photoelectrocatalytic performance of boron-modified TiO₂/Ti sol-gel-based electrodes for glycerol oxidation under visible illumination. *RSC Advances*, 6(52), 46668–46677.
- Marinas, A., Marinas, J. M., Urbano, F. J., Colmenares, J. C., y Aramendi, M. A. (2006). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Applied Catalysis A: General*, 306, 120–127.
- Monllor-Satoca, D., Gomez, R., Gonzalez-Hidalgo, M., y Salvador, P. (2007). The “Direct – Indirect” model : An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface, *Catalysis Today*, 129, 247–255.
- Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326–1337.
- Nakata, K. y Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 169–189.
- Reddy, E. P., Sun, B. y Smirniotis, P. G. (2004). Transition Metal Modified TiO₂-Loaded MCM-41 Catalysts for Visible- and UV-Light Driven Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. *The Journal of Physical Chemistry B*. 108 (44), 17198–17205.

- Roy, P., Berger, S. y Schmuki, P. (2011). TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(13), 2904–2939.
- Sato, S. (1986). Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. *Chemical Physics Letters*, 123(1–2), 126–128.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., y Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919–9986.
- Serpone, N. y Emeline, A. V. (2012). Semiconductor Photocatalysis — Past, Present, and Future Outlook. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(5), 673–677.
- Shourong, Z., Qingguo, H., Jun, Z., & Bingkun, W. (1997). A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108(2-3), 235–238.
- Siuzdak, K., Szkoda, M., Lisowska-oleksiak, A., Grochowska, K., Karczewski, J. y Ryl, J. (2015). Thin layer of ordered boron-doped TiO₂ nanotubes fabricated in a novel type of electrolyte and characterized by remarkably improved photoactivity. *Applied Surface Science*, 357, 942–950.
- Siuzdak, K., Szkoda, M., Sawczak, M., y Lisowska-Oleksiak, A. (2015). Novel nitrogen precursors for electrochemically driven doping of titania nanotubes exhibiting enhanced photoactivity. *New Journal of Chemistry*, 39, 2741-2751.
- Smith, Y. R., Ray, R. S., Carlson, K., Sarma, B., Misra, M., City, S. L. y City, S. L. (2013). Self-Ordered Titanium Dioxide Nanotube Arrays: Anodic Synthesis and Their Photo/Electro-Catalytic Applications. *Materials*, 6, 2892–2957.
- Szkoda, M., Siuzdak, K., Lisowska-Oleksiak, A., Karczewski, J., y Ryl, J. (2015). Facile preparation of extremely photoactive boron-doped TiO₂ nanotubes arrays. *Electrochemistry Communications*, 60, 212–215.
- Tada, H., Kiyonaga, T. y Naya, S. (2009). Rational design and applications of highly efficient reaction systems photocatalyzed by noble metal nanoparticle-loaded titanium(IV) dioxide. *Chemical Society Reviews*, 38(7), 1849–1858.

- Toshitatsu, I., Tomonori, N., Kazuo, E., Yasuhisa, M., Hideki, K., Akihiko, K. y Hiroshi, O. (2008). Photoinduced Dynamics of TiO₂ Doped with Cr and Sb. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (4), 1167–1173.
- Urh, C., Urska, L. S., Polonca, T. y Mohame, S. (2009). Determination of catalytic properties of TiO₂ coatings using aqueous solution of coumarin: Standardization efforts c Stangar. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 201, 142–150.
- Valdez, H. C. A., Jiménez, G. G., Granados, S. G. y León, C. P. De. (2012). Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO / TiO₂/ Al₂O₃. *Chemosphere*, 89(10), 1195–1201.
- Villarreal, T. L., Go, R., Gonza, M., y Salvador, P. (2004). A Kinetic Model for Distinguishing between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer in the Heterogeneous Photooxidation of Dissolved Organics on TiO₂ Nanoparticle Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (52), 20278–20290.
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A. y Ischia, M. (2002). Advanced Oxidation Chemistry of Paracetamol . UV / H₂O₂ -Induced Hydroxylation / Degradation Pathways and 15 N-Aided Inventory of Nitrogenous Breakdown Products. *The Journal of Organic Chemistry*, 67(11), 6143–6151.
- Zhao, W., Ma, W., Chen, C., Zhao, J. y Shuai, Z. (2004). Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x under Visible Irradiation. *Journal of the Chemical Society*, 126 (15), 4782–4783.
- Willis, R. L., Olson, C., O'Regan, B., Lutz, T., Nelson, J. y Durrant, J. R. (2002). Electron dynamics in nanocrystalline ZnO and TiO₂ films probed by potential step chronoamperometry and transient absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(31), 7605–7613.
- Xiang, Q., Yu, J y Keung, P. (2011). Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357(1), 163–167.
- Xie, G., Chang, X., Ram, B., Thind, S. S. y Chen, A. (2016). Photoelectrochemical degradation of acetaminophen and valacyclovir using nanoporous titanium dioxide. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(7), 1062–1069.

- Yan, G., Zhang, M., Hou, J., y Yang, J. (2011). Photoelectrochemical and photocatalytic properties of N + S co-doped TiO₂ nanotube array films under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 129 (1-2), 553–557.
- Yang, K., Dai, Y. y Huang, B. (2007). Study of the Nitrogen Concentration Influence on N-Doped TiO₂ Anatase from First-Principles Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (32) 12086–12090.
- Yang, L., Yu, L. E. y Ray, M. B. (2008). Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*, 42, 3480–3488.
- Yang, S., Quan, X., Li, X. y Sun, C. (2006). Photoelectrocatalytic treatment of pentachlorophenol in aqueous solution using a rutile nanotube-like TiO₂/Ti electrode. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 5(9), 808–814.
- Yuan, B., Wang, Y., Bian, H., Shen, T., Wu, Y. y Chen, Z. (2013). Nitrogen doped TiO₂ nanotube arrays with high photoelectrochemical activity for photocatalytic applications. *Applied Surface Science*, 280, 523–529.
- Zaleska, A. (2008). Doped-TiO₂: A review Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents on Engineering*, 2, 157-164.
- Zhao, X., Qu, J., Liu, H., Qiang, Z., Liu, R. y Hu, C. (2009). Photoelectrochemical degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at Bi₂MoO₆ – boron-doped diamond hybrid electrode under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, 539–545.
- Zhou, X., Peng, F., Wang, H., Yu, H. y Yang, J. (2011). Preparation of B, N-codoped nanotube arrays and their enhanced visible light photoelectrochemical performances. *Electrochemistry Communications*, 13(2), 121–124.