

**DESARROLLO DE PELÍCULAS DE N-TiO₂/OGr SOPORTADAS EN ACERO
INOXIDABLE Y SU CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA EN LA
OXIDACIÓN DE FENOL BAJO LUZ VISIBLE**

María Isabel Carreño Lizcano

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**DESARROLLO DE PELÍCULAS DE N-TiO₂/OGr SOPORTADAS EN ACERO
INOXIDABLE Y SU CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA EN LA
OXIDACIÓN DE FENOL BAJO LUZ VISIBLE**

Ing. Química

María Isabel Carreño Lizcano

Tesis presentada para obtener el título de:

Magíster en Ingeniería Química

Directores:

Dra. en Química Martha Eugenia Niño Gómez

Dr. en Química Julio Andrés Pedraza Avella

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

*A la vida, que me ha llenado de amor y fuerza
para cumplir mis metas.*

A mis padres, por su inmenso amor y confianza en mí.

*Al amor, por permitirme conocerle a través
de personas maravillosas.*

*A aquellos, que a pesar de la distancia me siguen acompañando en
cada uno de mis pasos.*

A mi familia y amigos.

AGRADECIMIENTOS

Son demasiadas las personas que han contribuido para llevar a cabo este trabajo y les agradezco inmensamente.

A la Universidad Industrial de Santander por el apoyo económico al proyecto 5704 de la Dief de ciencias.

A Colciencias por la beca de Jóvenes Investigadores de la convocatoria 566.

A la Prof. Martha Niño por su apoyo, guía, dedicación y comprensión, y porque además de ayudar con esmero en mi formación académica e investigativa, me ha enseñado a apreciar, quizá sin intención, las cosas más importantes de la vida.

Al Prof. Julio Andrés Pedraza por su apoyo y guía durante estos años de fuerte trabajo.

Al Prof. Vicente Rodríguez por recibirme en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICYT, en San Luis Potosí y permitirme aprender a preparar uno de los materiales base de este trabajo de la mano con David y Johnas quienes con su apoyo y paciencia hicieron de mi estancia un tiempo de aprendizaje muy provechoso.

A los profesores del grupo de investigación, GIMBA, que me acogieron y guiaron en la realización de este trabajo: al Prof. Ángel Meléndez por su conocimiento y orientación en los procesos electroquímicos que se estudiaron, así como el haberme permitido trabajar en su laboratorio, a la Prof. Elcy Córdoba quien me brindó un espacio en su laboratorio así como en el uso de sus equipos.

A mis compañeros durante los días de trabajo en el laboratorio: Andrés Fabián, cada vez más cerca de la meta, a Edwing e Iván por aguantar y acompañar mis estados alterados, a Jenniffer por hacerme reír, a Mayra, Eduar, Linney, Liseth y

Jorge y los anteriormente nombrados, por los juegos de vóley y las incontables risas después de los días más pesados.

A Sandra y María Inés por subirse a este tren conmigo, su compañía ha sido genial.

A mis amigos de siempre, Álvaro, Fabián, Marcela y Ricardo, porque a pesar de la distancia me dieron fuerzas cuando más las necesitaba.

A Tatiana, Alex, Juancho, Silvia, Carolina y Sergio por estar pendientes de mí y apoyarme en todos los caminos, los tengo en mi corazón.

A mi hermano, memifée y mi pequeña Fiorella por ser mi alegría los fines de semana e iluminar con sus sonrisas y palabras mi vida.

A Juan Pablo por llenar de mariposas mi vida y ser una motivación más para cumplir mis sueños, nuestros sueños.

A mi padre por su inmensa confianza en mí y su cariñoso apoyo en los días más fríos.

A mi madre por sus mimos y cuidados llenos de amor y motivación siempre atenta a los días soleados así como a aquellos en que la luz no se percibe con claridad.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN | 17 |
| Objetivo General | 19 |
| Objetivos Específicos..... | 19 |
| Capítulo I. Preparación de películas de TiO ₂ , N-TiO ₂ , TiO ₂ /OGr y N-TiO ₂ /OGr | 24 |
| Resumen | 24 |
| 1.1 Introducción | 24 |
| 1.2 Parte experimental..... | 25 |
| 1.3 Resultados y Discusión..... | 30 |
| 1.4 Conclusiones | 41 |
| 1.5 Referencias..... | 42 |
| Capítulo 2. Influencia de la capa pasiva de óxidos de hierro y cromo del acero inoxidable AISI 304 en el comportamiento semiconductor de las películas de TiO ₂ | 45 |
| Resumen | 45 |
| 2.1 Introducción | 45 |
| 2.2 Parte experimental..... | 46 |
| 2.3 Resultados y discusión | 48 |
| 2.3.2 Caracterización electroquímico y fotoelectroquímica de los electrodos de Acero AISI 304 y la película de TiO ₂ | 51 |
| 2.4 Conclusiones | 58 |
| 2.5 Referencias..... | 58 |
| Capítulo 3. Caracterización fotoelectroquímica de las películas de TiO ₂ , N-TiO ₂ , TiO ₂ /OGr y N-TiO ₂ /OGr..... | 62 |

| | |
|---|-----|
| Resumen | 62 |
| 3.1 Introducción | 62 |
| 3.2. Parte experimental..... | 63 |
| 3.3. Resultados y discusión | 64 |
| 3. 4 Conclusiones | 73 |
| 3.5 Referencias..... | 74 |
| Capítulo 4. Caracterización fisicoquímica de las películas de TiO ₂ , N-TiO ₂ , TiO ₂ /OGr y N-TiO ₂ /OGr y su aplicación en la oxidación fotoelectroquímica de fenol | 78 |
| Resumen | 78 |
| 4.1 Introducción | 78 |
| 4.2. Parte experimental..... | 79 |
| 4.3. Resultados y discusión | 80 |
| 4.4 Conclusiones | 87 |
| 4.5 Referencias..... | 88 |
| CONCLUSIONES GENERALES | 91 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 92 |
| ANEXOS..... | 105 |

Lista de Figuras

Figuras Capítulo I

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Espectroscopia Raman de a) óxido de grafeno y b) óxido de grafeno reducido | 31 |
| Figura 1.2 LSV de las películas de TiO ₂ de 2,3 y 4 capas. | 37 |
| Figura 1.3 LSV de las películas de N-TiO ₂ de 2,3 y 4 capas. | 38 |
| Figura 1.4 LSV de las películas de TiO ₂ preparadas con butanol y etanol..... | 39 |
| Figura 1.5 LSV de N-TiO ₂ preparadas con butanol y etanol. | 39 |
| Figura 1.6 LSV de las películas de TiO ₂ con variaciones de la relación alcóxido:agua..... | 40 |
| Figura 1.7 LSV de las películas de N-TiO ₂ con variaciones de la relación molar alcóxido:agua..... | 41 |

Figuras Capítulo II

| | |
|--|----|
| Figura 2 .1 Perfiles de difracción de a) TiO ₂ y b) AISI304..... | 49 |
| Figura 2.2 Micrografías de a) AISI304 a 3500 X y b) TiO ₂ a 2500 X..... | 50 |
| Figura 2.3 Mapeo de la película de TiO ₂ | 51 |
| Figura 2.4 CV de a) AISI304, b) AISI304 calcinado y c) TiO ₂ , HClO ₄ =0.1, pH 1, ausencia de luz. | 52 |
| Figura 2.5 Medida de OCP en una solución acuosa de pH 1, 0.1M de HClO ₄ y en los casos indicados 0.5 mM de fenol. a) AISI304 calcinado sin fenol, b) AISI304 sin fenol, c) AISI304 calcinado y con fenol, d) TiO ₂ con fenol y e) TiO ₂ sin fenol. | 54 |
| Figura 2.6 LSV de a) AISI304 calcinado, b) AISI304 y c) TiO ₂ . pH=1, 0.1 M de HClO ₄ | 55 |

Figura 2.7 LSV a pH 1 con 0.5mM de fenol y 0.1 M de HClO₄. a) TiO₂ con luz y b) TiO₂ sin luz.....56

Figura 2.8 LSV de la película de TiO₂ con diferentes concentraciones de fenol, 0.1 M de HClO₄ a pH 1.57

Figuras Capítulo III

Figura 3.1 Medidas de OCP de las películas de a) TiO₂ y b) N-TiO₂ (0.1M HClO₄, 50 ppm fenol, pH=1)66

Figura 3.2 LSV de las películas de a) TiO₂ y b) N-TiO₂ (0.1M HClO₄, 50 ppm fenol, pH=1)67

Figura 3.3 Medidas de OCP de las películas de a) TiO₂/1OGr, b) TiO₂/3OGr y c) TiO₂/5OGr (0.1M HClO₄, 50 ppm fenol, pH=1)68

Figura 3.4 LSV de las películas de a) TiO₂/1OGr, b) TiO₂/3OGr y c) TiO₂/5OGr (0.1M HClO₄, 50 ppm fenol, pH=1)70

Figura 3.5 Medidas de OCP de las películas de a) N-TiO₂/1OGr, b) N-TiO₂/3OGr y c) N-TiO₂/5OGr (0.1M HClO₄, 50 ppm fenol, pH=1).....71

Figura 3.6 LSV de las películas de a) N-TiO₂/1OGr, b) N-TiO₂/3OGr y c) N-TiO₂/5OGr (0.1M HClO₄, 50 ppm fenol, pH=1)72

Figuras Capítulo IV

Figura 4.1 Perfiles de difracción de a) AISI 304, b) TiO₂, c) N-TiO₂, d) TiO₂/OGr y e) N-TiO₂/OGr.....81

Figura 4.2 Micrografías a 2500X de a) TiO₂, b) N-TiO₂, c) TiO₂/3OGr y d) N-TiO₂/3OGr83

Figura 4.3 Mapeo EDS de la película de N-TiO₂/3OGr.....84

Figura 4.4 DRS de las películas de TiO₂, N-TiO₂, TiO₂/3OGr y N-TiO₂/3OGr.....85

Figura 4. 5 Degradación de fenol comparativa de los procesos de fotólisis, fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis.....86

Figura 4. 6 Degradación de fenol de las películas de TiO_2 , N- TiO_2 , $\text{TiO}_2/5\text{OGr}$ y N- $\text{TiO}_2/3\text{OGr}$87

Figuras Anexos

Figura A1 Espectro de emisión de la fuente de luz visible 105

Figura B1 Degradación de fenol de las películas de $\text{TiO}_2/1\text{OGr}$, $\text{TiO}_2/3\text{OGr}$ y $\text{TiO}_2/5\text{OGr}$ 106

Figura B2 Degradación de fenol de las películas de N-/1OGr, N- $\text{TiO}_2/3\text{OGr}$ y N- $\text{TiO}_2/5\text{OGr}$ 106

Lista de Tablas

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabla 1.1 | Reactivos empleados para la preparación de soles estables | 27 |
| Tabla 1.2 | Estabilidad de soles de TiO_2 con la relación molar alcóxido:agua | 34 |
| Tabla 1.3 | Estabilidad de soles de N- TiO_2 con la relación molar alcóxido:dopante | 35 |

Lista de Anexos

| | |
|---------------|-----|
| Anexo A | 105 |
| Anexo B | 106 |

RESUMEN

Título: Desarrollo de películas de N-TiO₂/OGr soportadas en acero inoxidable y su caracterización fotoelectroquímica en la oxidación de fenol bajo luz visible*

Autor: María Isabel Carreño Lizcano**

Palabras claves: Películas delgadas, óxido de titanio, propiedades fotoelectroquímicas.

Resumen

Se obtuvieron películas delgadas de dióxido de titanio dopado con nitrógeno y óxido de grafeno (N-TiO₂/OGR) a partir del método sol-gel y se depositaron mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (*dip-coating*) en láminas de acero inoxidable AISI304. El óxido de grafeno reducido se obtuvo mediante la oxidación de grafito utilizando el método de Hummers y una posterior reducción empleando hidrazina, la caracterización del material resultante se realizó por espectroscopia Raman. Las micrografías FESEM muestran películas agrietadas debido a la tensión térmica durante el proceso de calentamiento. Los resultados de GIXRD mostraron la fase cristalina anatasa para las películas de TiO₂ y N-TiO₂. La voltamperometría cíclica (VC) mostró que la pasivación del acero inoxidable AISI304 ocurre en todos los casos de estudio debido a la formación de óxidos de hierro y cromo, y es un efecto indeseable en las películas de N-TiO₂/OGR. Las mediciones de potencial a circuito abierto muestran la fotorrespuesta de las películas delgadas, las cuales presentan una mejor fotorrespuesta para las películas de N-TiO₂/OGR. Las pruebas de voltamperometría lineal nos permitieron comparar el desempeño de las películas delgadas con el acero inoxidable AISI304 y el acero inoxidable AISI304 calcinado, mostrando un efecto protector en las láminas con películas de TiO₂ depositadas. El fenol se utilizó como molécula modelo en la oxidación, la voltamperometría de barrido lineal mostró los picos característicos para esta reacción en todas las películas estudiadas. Las películas delgadas de TiO₂ muestran un desempeño eficiente como fotoánodos durante la oxidación de fenol con luz visible, con una degradación del 45% para las películas de N-TiO₂/3Ogr, el cual fue el mejor de los casos de estudio.

* Trabajo de investigación de Maestría en Ingeniería Química

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Martha Eugenia Niño Gómez, Dra. Director: Julio Andrés Pedraza Avella, Dr.

ABSTRACT

Title: Development of N-TiO₂/OGr on AISI304 Stainless steel and its photoelectrochemical characterization in the oxidation of phenol under visible light^{*}

Author: María Isabel Carreño Lizcano^{**}

Keywords: Thin films, titanium oxide, fotoelectrochemical properties.

Abstract

Titanium dioxide doped with nitrogen and graphene oxide (N-TiO₂/OGr) thin films were obtained from sol-gel method and deposited by dip-coating technique on 304 stainless steel plates. Graphene oxide was obtained by the oxidation of graphite using the Hummers method and a posterior reduction employing hidrazine, the characterization of the resultant material was made by Raman spectroscopy. FESEM micrographs show cracked films due to the thermal stress during the heating process. GIXRD results display anatase fase for TiO₂ and N-TiO₂ thin films. Cyclic voltammetry show that 304 stainless steel passivation occurs in the cases of study by the formation of oxides from ferrum and chromium in the stainless steel, and it's an undesirable effect on N-TiO₂/OGr deposited films. Open circuit potential measurements show the photoresponse of the thin films showing an improvement in photoresponse for N-TiO₂/OGr films. Linear voltammetry experiment allow us to compare the performance of the thin films with 304 stainless steel and annealed 304 stainless steel, showing a protection effect on deposited TiO₂ plates. Phenol was used as an oxidation model molecule, linear sweep voltammetry showed the characteristic peaks for this reaction in all the films studied. The TiO₂ thin films show an efficient performance as photoanodes during the oxidation of phenol with visible light, with a degradation of 45% for N-TiO₂/3Ogr films, the best case of study.

^{*} Graduate research work to obtain the degree of Master in Chemical Engineering.

^{**} Physical-chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Departament. Advisor: Martha Eugenia Niño Gómez, Ph. D. Advisor: Julio Andrés Pedraza Avella, Ph.D

INTRODUCCIÓN

La preparación es, sino el más, uno de los pasos más importantes en el desarrollo de nuevos materiales. En este paso se realizan variaciones en las relaciones molares de los componentes, así como el orden y la forma en la cual estos son agregados, cada una de las variaciones puede causar modificaciones en las propiedades de los materiales preparados, y el conocimiento de estas permite su uso en una gran diversidad de aplicaciones.

El método sol-gel es uno de los métodos más conocidos para la preparación de óxidos metálicos, se basa en reacciones de hidrólisis y condensación. Este método consiste en mezclar precursores organometálicos, generalmente alcóxidos con solventes afines para formar una solución homogénea o sol, a partir del cual, por medio de las reacciones anteriormente mencionadas, se forma la red macromolecular del óxido, diversos óxidos se pueden sintetizar utilizando este método [1,2].

Existen diversos métodos para la preparación del óxido de titanio [3], el método más conocido y empleado ha sido el método sol-gel, el interés en este óxido se debe a que posee propiedades ópticas que le permiten ser fotoactivo [4,5], a su vez es bien conocida su estabilidad térmica y química [6], además de su baja toxicidad y bajo costo de adquisición.

La habilidad del óxido de titanio para ser fotoactivo se debe a su característica de semiconductor, lo cual indica la existencia de una banda de conducción y una banda de valencia separadas por lo que es comúnmente llamado el ancho de banda prohibida o *band gap* el cual puede permitir el paso de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (generación del par hueco-electrón), si el semiconductor es excitado con una radiación con la energía suficiente para que el electrón sobrepase el espacio entre las dos bandas [4,5]. Sin embargo en

este ámbito el óxido de titanio presenta una limitación, la energía necesaria que debe incidir en este semiconductor es de alrededor de 3.2 eV para la fase anatasa y de 3.0 para la fase rutilo [4-7], esta energía es asociada a una radiación ultravioleta, lo cual reduce la posibilidad de uso de luz solar, la cual en dado caso solo podría contribuir con una pequeña fracción (< 5%) [8].

El uso de la luz solar, la cual está compuesta en su mayor parte de luz visible, como fuente de energía para cualquier proceso es una de las metas en el desarrollo de los materiales fotoactivos. Gran diversidad de modificaciones se han llevado a cabo en el TiO_2 con el fin de permitir su uso en este tipo de radiación, el empleo de dopantes en la red de TiO_2 , ya sea de forma intersticial o sustitucional permite estados intermedios de energía que generan una disminución en el ancho de banda prohibida [10-12], convirtiéndolo en un material fotoactivo en la región visible del espectro electromagnético.

A partir de la publicación de Asahi, *et al.* [13] ha aumentado el interés por el dopado de TiO_2 con nitrógeno (N- TiO_2) ya que este material muestra una alta fotoactividad en presencia de luz visible[14,15]; diversas técnicas se han empleado para la obtención de N- TiO_2 , el uso de tratamientos hidrotérmicos [8], la oxidación de nitruro de titanio [16], procesos solvotérmicos [17], deposición química de vapor[18], así como el método sol-gel [19-20] reportan resultados positivos de la presencia de nitrógeno en el material así como un aumento de su fotoactividad en presencia de luz visible.

El uso del óxido de titanio como semiconductor para la eliminación de contaminantes orgánicos en procesos fotoelectroquímicos ha reportado resultados interesantes, lo cual permite identificar la posibilidad de aplicación de este material como fotoánodo, sin embargo existe otra limitante en este proceso, se ha reportado un camino tortuoso entre la generación del par hueco-electrón y la llegada del electrón al circuito externo, generando una acumulación de electrones y por ende procesos de recombinación de las especies fotogeneradas [21].

La inclusión de compuestos con propiedades electrónicas mejoradas a la red de TiO_2 con el fin de incrementar el transporte electrónico ha centrado su atención en carbonos conductores [22-24], uno de los materiales a base de carbono más llamativo es el grafeno, también llamado óxido de grafeno reducido, la atención sobre este material se debe a sus características estructurales, que lo hacen único, su forma planar con híbridos sp^2 y su estructura similar a la de un panel de abejas permiten buen acoplamiento con nanopartículas soportadas, debido a su estructura, presenta una alta área superficial específica ($2630 \text{ cm}^2/\text{g}$ aproximadamente) y además una excelente conductividad electrónica debido a la conjugación de su estructura [25-27].

Diversos autores han incluido al grafeno en compuestos con TiO_2 , obteniendo incrementos en la fotoactividad del material, así como en sus propiedades fotoelectroquímicas[28-31].

Este trabajo de investigación presenta el desarrollo de un material compuesto de $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$ depositado en forma de película delgada sobre un sustrato conductor, el acero inoxidable 304, así como la identificación de sus propiedades fotoelectroquímicas y la evaluación de su desempeño en la oxidación fotoelectroquímica de fenol.

Los objetivos propuestos fueron los siguientes:

Objetivo General

Evaluar la actividad de películas de $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$ soportadas en acero inoxidable como fotoánodo en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol en soluciones acuosas.

Objetivos Específicos

Preparar películas de TiO_2/OGr y evaluar su desempeño en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol.

Evaluar el efecto del dopado con nitrógeno en las películas de TiO_2/OGr en la oxidación fotoelectrocatalítica del fenol.

Analizar el efecto de las modificaciones en las propiedades fotoelectroquímicas de las películas preparadas.

Los resultados se presentan en 4 capítulos, en el primer capítulo, *Preparación de películas de TiO_2 , N-TiO_2 , TiO_2/OGr y $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$* , se presenta el proceso de preparación de las películas, así como las variaciones llevadas a cabo para la obtención del material final.

En el capítulo 2, *Influencia de la capa pasiva de óxidos de hierro y cromo del acero inoxidable AISI 304 en el comportamiento semiconductor de las películas de TiO_2* , se presenta el análisis del comportamiento fotoelectroquímico observado en las películas y como este se relaciona con el comportamiento que presenta el soporte empleado en estas películas.



El capítulo 3, *Caracterización fotoelectroquímica de las películas de TiO_2 , N-TiO_2 , TiO_2/OGr y $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$* , presenta las propiedades fotoelectroquímicas obtenidas para las películas compuestas y su comportamiento frente al fenol.

Finalmente en el capítulo 4, *Caracterización fisicoquímica de las películas de TiO_2 , N-TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-OGr}$ y $\text{N-TiO}_2\text{-OGr}$ y su aplicación en la oxidación fotoelectroquímica de fenol*, se presenta la caracterización de las propiedades estructurales de las películas empleando técnicas de caracterización fisicoquímica y por último la evaluación de las películas en la oxidación fotoelectroquímica de fenol.

Referencias

- [1] Brinker, C.J., Scherer, G.W. Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. (1990). Academic Press, Elsevier. (1-59).
- [2] Sakka, S. Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processin, characterization and Applications. Volume I Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers. (1-57).
- [3] Chen, X. And Mao, S.S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. Chemical Reviews, 107(7), 2891-2959.
- [4] Linsebigler, A.L., Lu, g. And Yates, J.T.Jr. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. Chemical Reviews, 95(3), 735-758.
- [5] Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A. (2008). TiO₂ Photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports, 63, 515-582.
- [6] Carp, O., Huisman, C.L. and Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry, 32, 33-177.
- [7] Henderson, M.A. (2011). A Surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. Surface Science Reports, 66, 185-297.
- [8] Peng, F., Cai, L., Huang, L, Yu, H. and Wang, H. (2008). Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, 1657-1664.
- [9] Matsumoto, T., Iyi, N., Kaneko, Y., Kitamura, K., Ishihara, S., Takasu, Y. and Murakami, Y. (2007). High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostearate nanocomposite. Catalysis Today, 120, 226-232.
- [10] Shah, S.I., Li, W., Huang, C.-P., Jung, O. and Ni, C. (2002). Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺, and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 99(9), 6482-6486.
- [11] Han, F., Kambala, V.S.R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D. and Naidu, R. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. Applied Catalysis A: General, 359, 25-40.

- [12] Zaleska, A. (2008). Doped TiO₂: A review. *Recent Patents on Engineering*, 2(3), 157-164.
- [13] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, T. (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293, 269-271.
- [14] Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M.C. and Giamello, E. (2007). N-doped TiO₂: Theory and experiment. *Chemical Physics*, 339, 44-56.
- [15] Silveyra, R., De La Torre, L., Antúnez, W., Collins, V. and Elgézabal, A.A. (2005). Doping of TiO₂ with nitrogen to modify the interval of photocatalytic activation towards visible radiation. *Catalysis Today*, 100-108, 602-605.
- [16] Wu, Z., Dong F., Zhao Weirong, *et al.* (2008). Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO₂ nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 57-63.
- [17] Yin S., Aita Y., Komatsu M., *et al.* (2006). Visible-light induced photocatalytic activity of TiO_{2-n}N_y prepared by solvothermal process in urea-alcohol system. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2735-2742.
- [18] Sarantopoulos, C., Gleizes, A.N. and Maury, F. (2009). Chemical vapor deposition and characterization of nitrogen doped TiO₂ thin films on glass substrates. *Thin Solid Films*, 518, 1299-1303.
- [19] Nishikiori, H., Fukusawa, Y., Yokosuka, Y. and Fujii, T. (2011). Nitrogen doping into titanium dioxide by the sol-gel method using nitric acid. *Research on Chemical Intermediates*, 37(8), 869-881.
- [20] Jagadale, T.C., Takale, S.P., Sonawane, R.S., Joshi, H.M., Patil, S.I., Kale, B.B. and Ogale, S.B. (2008). N-Doped TiO₂ Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method. *Journal of Physical Chemistry*, 112(37), 14595-14602.
- [21] KAMAT Prashant V., TVRDY Kevin, BAKER David R., *et al.* Beyond Photovoltaics: Semiconductor Nanoarchitectures for Liquid-Junction Solar Cells. *Chemical Reviews* 110 (2010) 6664-6688.
- [22] Chen, L.-C., Ho, Y.-C., Guo, W.-S., Huang, C.-M. and Pan, T.-C. (2009). Enhanced visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of phenol by carbon nanotube-doped TiO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 54, 3884-3891.

- [23] Wang, F. and Zhang, K. (2012). Physicochemical and photocatalytic activities of self-assembling TiO₂ nanoparticles on nanocarbons surface. *Current Applied Physics*, 12, 346-352.
- [24] Leary, R. and Westwood A. (2011). Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, 49, 741-772.
- [25] Krishnamoorthya, K., Veerapandianb, M., Kima G.-S. and Kim S.J.(2012). A One Step Hydrothermal Approach for the Improved Synthesis of Graphene Nanosheets. *Current Nanoscience*, 8, 934-938.
- [26] Iwase, A., Ng, Y.H., Ishiguro, Y., Kudo, A. and Amal, R. (2011). Reduced Graphene Oxide as a Solid-State Electron Mediator in Z-Scheme Photocatalytic Water Splitting under Visible Light. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 11054-11057.
- [27] Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W. and Ruoff R.S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39, 228-240.
- [28] Lambert, T.N., Chavez, C.A., Hernandez-Sanchez, B., Lu, P.,  Bell, N.S., Ambrosini, A., Friedman, T., Boyle, T.J., Wheeler, D.R. and Huber, D.L. (2009). Synthesis and Characterization of Titania-Graphene Nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 19812-19823.
- [29] Fan, W., Lai, Q., Zhang, Q. and Wang, Y. (2011). Nanocomposites of TiO₂ and Reduced Graphene Oxide as Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 10694-10701.
- [30] Yang, H.B., Guo, C.X., Guai, G.H., Song, Q.L., Jiang, S.P. and Li, C.M. (2011). Reduction of Charge Recombination by an Amorphous Titanium Oxide Interlayer in Layered Graphene/Quantum  Dots Photochemical Cells. *Applied Materials and Interfaces*, 3, 1940-1945.
- [31] Nguyen-Phan, T.-D., Pham, V.H., Shin, E.W., Pham, H.-D., Kim, S., Chung, J.S., Kim, E.J. and Hur, S.H. (2011). The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, 170, 226-232.

Capítulo I. Preparación de películas de TiO₂, N-TiO₂, TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr

Resumen

Este capítulo presenta la preparación de películas de nuevos materiales compuestos combinando las propiedades de un semiconductor (TiO₂), un conductor óxido de grafeno reducido (OGr) y un sustrato conductor (acero inoxidable 304). La observación de las propiedades eléctricas y fotoelectroquímicas de las películas TiO₂ y N-TiO₂ permitieron establecer nuevas relaciones entre los componentes y las modificaciones del material produjeron cambios en la composición del sol, los cuales permitieron preparar películas con propiedades fotoelectroquímicas. Durante el desarrollo de las películas compuestas se establecieron las relaciones de sus componentes de acuerdo al efecto de estos en la actividad electroquímica y foto-electroquímica de las películas de TiO₂ y N-TiO₂. La comparación de diferentes tipos de materiales como: TiO₂ y N-TiO₂ depositados sobre un sustrato conductor mostró cambios en sus propiedades y el análisis de las mismas permitió hacer el seguimiento a la preparación para el material.

1.1 Introducción

El método sol-gel es uno de los métodos más utilizados para la síntesis de óxidos metálicos, este método se basa en la formación de una red macromolecular a partir de reacciones de hidrólisis y condensación, donde un alcóxido metálico es parcialmente hidrolizado y polimerizado hasta formar una red tridimensional en la cual, átomos multivalentes se unen unos a otros por átomos de oxígeno [1].

Cuando la polimerización se hace extensiva, el sistema se gelifica, antes de la gelificación el sistema se encuentra diluido formando una solución, la cual permite el recubrimiento de diferentes sustratos, empleando técnicas como el *dip-coating* [2,3].

La formación de la red polimérica puede ser modificada controlando variables como el contenido de agua, pH, temperatura, dilución y envejecimiento [4]. Estas modificaciones permiten generar cambios en las propiedades de estos materiales.

El TiO_2 es uno de los materiales que se sintetiza comúnmente por el método sol-gel, ya que permite variaciones e inclusiones de dopantes como el nitrógeno [5] o materiales como el grafeno [6], con el fin de mejorar sus propiedades fotocatalíticas y fotoelectroquímicas para su posterior aplicación en procesos que van desde degradación de contaminantes orgánicos [7] a la producción de hidrógeno [8].

En este capítulo se presentan las variaciones llevadas a cabo en el proceso de síntesis de películas de N- TiO_2 /OGr y como estas variaciones permitieron establecer la preparación final para las películas analizadas en este libro.

1.2 Parte experimental

1.2.1 Preparación de Óxido de grafeno reducido (OGr) El óxido de grafeno (OG) se preparó a partir de grafito en polvo (Sigma-Aldrich) empleando el método Hummers [9], siguiendo el procedimiento llevado a cabo por Martínez-Orozco R.D *et al.* [10]. El OGr fue sintetizado en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT- México),

En una reacción típica de este material, 3 g de grafito, 1.5 g de NaNO_3 , y 69 mL de H_2SO_4 fueron agitados en un baño de hielo. Se adicionaron a esta mezcla 9 g de KMnO_4 lentamente.

La solución obtenida fue transferida a un baño de agua a 35°C y agitado durante 30 minutos después de los cuales se obtuvo una pasta gruesa de color verdoso.

A la pasta obtenida en el paso anterior, se le adicionó 138mL de agua desionizada muy lentamente, seguido de una agitación durante 1 h mientras la temperatura se elevaba aproximadamente a 98 °C.

Por último para la obtención del óxido de grafeno se adicionaron 420 mL de agua desionizada caliente con 3% de H₂O₂ (30%), la solución en este punto pasa de una coloración marrón oscuro a marrón claro.

La solución aún caliente es filtrada al vacío, usando una membrana de nylon (0.45 µm) y lavada con agua desionizada en este sistema hasta obtener un nivel de pH neutral de aproximadamente 6.5. El óxido de grafeno es filtrado hasta quedar lo más seco posible.

La reducción del OG se llevó a cabo teniendo en cuenta el procedimiento planteado por Li D. *et al.* [11] partiendo de una dispersión de 0.05 % en peso de óxido de grafito en agua desionizada, se llevó a cabo la exfoliación con ultrasonido para obtener OG, esta exfoliación se llevó a cabo en un baño de ultrasonido durante 30 minutos, posteriormente la dispersión resultante se centrifugó con el fin de descartar óxido de grafito de la dispersión.

Una pequeña porción de la dispersión resultante del paso anterior (5 mL) se mezcló en un vaso de precipitado, bajo agitación vigorosa, con 5 mL de agua desionizada y 5 µL de una solución de hidracina (35% en agua, Aldrich) y 35 µL de solución de amoniaco (28% en agua). La mezcla pasó a un baño de agua caliente a 98 °C aproximadamente durante 1 hora.

El exceso de hidracina fue retirado con un lavado exhaustivo con agua desionizada en un sistema de vacío con una membrana de nylon (0.45 µm).

El material obtenido se secó en una estufa a 100 °C durante 4 horas y posteriormente se utilizó en dispersiones de diversas concentraciones (0.01, 0.03, 0.05 y 0.1 mg/mL) en butanol y etanol y se sonificaron durante 30 minutos para usos posteriores.

La caracterización del OG y del OGr obtenido en las anteriores preparaciones se realizó mediante espectroscopia Raman, se empleó un Micro-Raman Horiba Jobin Yvon iHR 320, que cuenta con una fuente de excitación de 532 nm a una potencia de >50 mW fija y un detector CCD. Las medidas fueron realizadas usando un objetivo Olympus de 50x, el tiempo de adquisición fue de 5 s y el número de ciclos fue de 10 (Repeticiones o acumulaciones).

1.2.2 Preparación de soles estables de TiO_2 , N-TiO_2 , TiO_2/OGr y $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$

Para la preparación de los soles se emplearon los reactivos que se encuentran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Reactivos empleados para la preparación de soles estables

| Reactivos | Marca | Pureza (%) |
|---------------------------|---------|------------|
| Butóxido de titanio (IV) | Aldrich | 97% |
| Hidróxido de amonio | Aldrich | 28-30% |
| Acetilacetato | Aldrich | 99% |
| Butanol | Merck | 99.9% |
| Etanol | Merck | 99.9% |
| Agua desionizada | | — |
| Óxido de grafeno reducido | Autor | — |

Los soles fueron preparados siguiendo el método sol-gel, por ello inicialmente se analizó el efecto del alcohol (butanol o etanol) en las propiedades fotoelectroquímicas de las películas. Los soles sin agente dopante fueron preparados empleando la relación molar butóxido:acac:alcohol:agua de 1:1.5:17:XX, donde XX tomó valores de 3, 4, 17, 20 y 23. Inicialmente se mezcló el alcohol con acetilacetona durante 15 minutos, posteriormente se adicionó el butóxido de titanio (IV), la mezcla se mantuvo en agitación durante una hora, finalmente se adicionó gota a gota el agua desionizada. Las películas preparadas a partir de estos soles se identificaron como TiO_2 .

Los soles con agente dopante se prepararon siguiendo los pasos anteriormente descritos, en este caso la relación molar butóxido:hidróxido de amonio fue de 1:XX, donde XX puede tomar valores de 0.5, 1 y 1.5. Las películas se identificaron como N- TiO_2 .

En el caso de los soles con óxido de grafeno reducido (OGr) se prepararon a partir de los soles de los incisos anteriores, utilizando las dispersiones de 1%, 3% y 5% de OGr, finalmente la suspensión se sometió a sonificación durante 30 minutos, las películas se identificaron como TiO_2/XOGr , y N- TiO_2/XOGr donde X= 1, 3 y 5.

1.2.3 Preparación de las películas de N- TiO_2 , TiO_2/OGr y N- TiO_2/OGr En todos los casos, las películas se prepararon empleando como sustrato láminas de acero inoxidable AISI 304 de dimensiones 2 x 4cm, las cuales fueron sometidas a un proceso de pulido manual, empleando lija de SiC de tamaño de grano decreciente (120, 280, 340, 400, 600 y 1200) en presencia de agua, posteriormente estas láminas se sumergieron en un baño de ultrasonido, Elma E 30H durante 30 minutos en agua desionizada, etanol y posteriormente acetona, por último, se secaron al aire.

Las películas de TiO_2 se prepararon utilizando los soles con 24 h de envejecimiento, realizando 2, 3 y 4 recubrimientos por inmersión-extracción con la técnica de *dip-coating* a una velocidad de 5 cm/min.

Por último estas películas fueron sometidas a un tratamiento térmico en una mufla, iniciando el proceso con una velocidad de 3 °C/min hasta 100 °C durante una hora y luego se incrementó la temperatura con la misma velocidad hasta una temperatura de 400 °C en la cual se mantuvo durante una hora.

1.2.4 Caracterización fotoelectroquímica de las películas de TiO_2 y N- TiO_2

Las medidas electroquímicas y foto-electroquímicas se realizaron en un potencióstato/galvanostato modular de alta potencia Autolab/PGSTAT302N mediante las técnicas de potencial a circuito abierto y voltamperometría de barrido lineal. Una celda de 3 electrodos se empleó con un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M de KCl/metrohm, además una barra de grafito de alta pureza (Alfa Aesar) como contraelectrodo y las películas preparadas como electrodos de trabajo. El área activa para cada uno de los recubrimientos fue de 4 cm². La distancia entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo fue de 2 cm mientras que para el electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia fue de aproximadamente 0.3 cm. Para medidas con irradiación de luz visible se utilizó una lámpara Philips MHN-TD 150W, el espectro perteneciente a la luz emitida por la lámpara se puede observar en el Anexo 1. Finalmente, se preparó una solución de concentración 0.5 mM de fenol (50 ppm) en agua desionizada y 0.1M de HClO_4 como electrolito.

1.3 Resultados y Discusión

1.3.1 Preparación de Óxido de grafeno reducido (OGr) El grafeno, así como otros compuestos alotrópicos del carbono (fulerenos, nanotubos), posee propiedades electrónicas y catalíticas únicas, debido a que este compuesto es idealmente una red de carbono con configuración sp^2 , una lámina de grafeno independiente presenta una excelente conductividad [12].

El óxido de grafeno es un material relativamente nuevo, aunque el método más comúnmente utilizado para llegar a este no lo sea, el método de Hummers [9] permite la oxidación de grafito para separar las capas ordenadas de láminas de carbono de 1 átomo de espesor, la razón por la cual este material resulta ser tan atractivo deriva en las posibilidades que presenta la inclusión de este compuesto en diversos materiales nanoestructurados y que propiedades le puede brindar su estructura atómica.

Se ha planteado la síntesis de nanocompuestos de TiO_2 -grafeno debido a que se ha reportado que las nanoestructuras de carbono tienen la habilidad de aceptar electrones y pueden ser usados para mejorar las propiedades de transporte de electrones en electrodos semiconductores y fotocatalizadores [13-15].

Una de las pruebas más importantes para confirmar la presencia de óxido de grafeno así como óxido de grafeno reducido es la espectroscopia Raman. La Figura 1.1 muestra el espectro Raman correspondiente al OG (Figura 1.1a) y OGr (Figura 1.1b) obtenido después de la reducción química utilizando hidrazina.

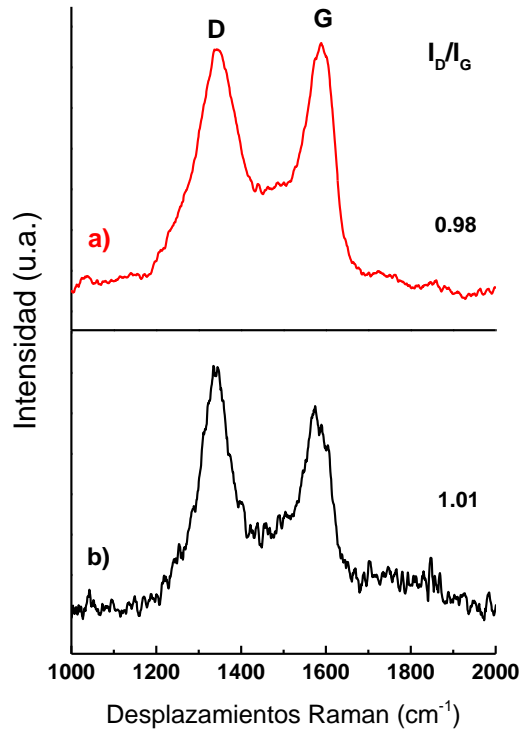


Figura 1.1 Espectroscopia Raman de a) óxido de grafeno y b) óxido de grafeno reducido

Típicamente los espectros de materiales basados en grafeno presentan dos bandas principales, la banda G asignada a la presencia de carbonos con estructura sp^2 y la banda D resultado de las imperfecciones estructurales creadas sobre los grupos que contienen oxígeno sobre carbonos en el plano basal [10,16]. De forma general, la espectroscopia Raman permite identificar las bandas G y D del grafito en 1580 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} , respectivamente. Las posición de la banda G del OG es desplazada a números de onda mayores debido a la oxigenación del grafito, lo cual resulta en la formación de átomos de carbono con hibridación sp^3 . El ensanchamiento y crecimiento de la banda D, comparada con el grafito normalmente reportado, se ocasiona por la reducción en tamaño de los dominios del plano sp^2 durante la oxidación [17].

Las bandas G se encuentran entre 1592 cm^{-1} y 1583 cm^{-1} en el OG y en el OGr, respectivamente. Este desplazamiento hacia el rojo puede ser atribuido a la de-oxigenación en el OG después de la reducción, el cual resulta en la formación de átomos de carbón con híbridos sp^2 , este proceso es denominado re-grafitización. Por su parte la banda D se ve más definida y su intensidad aumenta sugiriendo a modificación de la estructura de OGr [8].

La intensidad de la banda G (IG) y la banda D (ID) se usa para medir el tamaño de cristalito medio de los dominios sp^2 . La ecuación empleada es la siguiente:

$$L_{\alpha}(nm) = [(2.4 * 10^{-10})(\lambda_1)^2] / [I_D / I_G]$$

Donde, L_{α} es el tamaño medio del cristalito de los dominios sp^2 , λ_1 es la energía del laser utilizado en el experimento, I_D es la intensidad de la banda D, y I_G es la intensidad de la banda G. El tamaño medio del cristalito de los dominios sp^2 en el OG y el OGr es de 19.62 y 19.03, respectivamente. El tamaño del cristalito disminuye en el OGr comparado con el del OG. Esto indica que la formación de los nuevos dominios sp^2 después de la reducción permite la formación de dominios más pequeños [16,18].

1.3.2 Preparación de soles estables de TiO_2 , N- TiO_2 , TiO_2/OGr y N- TiO_2/OGr

El método sol-gel para la preparación de materiales, en este caso películas delgadas depende de variables que pueden afectar considerablemente la reacción de formación de la red de óxidos deseada, en este caso es necesario obtener soles estables que permitan el recubrimiento del soporte, esto se debe a que en este proceso, las reacciones de hidrólisis y policondensación de los alcóxidos metálicos son difíciles de controlar [1].

Los alcóxidos metálicos son los compuestos más ampliamente utilizados en la preparación de materiales a partir del método sol-gel, esto se debe a que estos compuestos son derivados de alcoholes, ROM, los cuales son compuestos orgánicos usualmente de fácil acceso y de costo moderado, a su vez, son ácidos débiles y se hidrolizan fácilmente por tratamiento térmico formando óxidos hidratados de alta pureza [2,3]

En este caso, se empleó el butóxido de titanio (IV) como precursor metálico dada su fácil manipulación y a su moderada velocidad de hidrólisis comparada con alcóxidos de cadenas más cortas como el etóxido o el isopropóxido de titanio, los cuales suelen hidrolizarse al contacto con la humedad del ambiente.

Para la formación de soles estables, la etapa de hidrólisis del alcóxido es de suma importancia y el butóxido de titanio permite un mayor control de este proceso, a su vez, con el fin de disminuir la velocidad de reacción de hidrólisis se adicionó un agente quelante, el acetilacetonato (acac) el cual permite por impedimento estérico que esta etapa se extienda mucho más, permitiendo la adición de agua al proceso.

Una de las variables más importantes es la forma de adición y la cantidad de agua en la reacción de formación de la red de TiO_2 , las variaciones de cantidad de agua en la estabilidad del sol de TiO_2 se pueden observar en la tabla 2 en soles con butanol como solvente.

En este caso fue posible establecer cómo el sol se mantuvo estable con la adición de diferentes cantidades de agua, el empleo de mezclas y tiempos de homogenización en la adición de cada uno de los reactivos durante el tiempo de reacción permitieron obtener este tipo de soles.

Tabla 1.2 Estabilidad de soles de TiO₂ con la relación molar alcóxido:agua

| Relaciones molares | Estabilidad (sol/gel) | Tiempo de estabilidad (mes) |
|--------------------------------------|----------------------------------|--|
| Butóxido de titanio (IV):Agua | | |
| 1:0 | Sol | > 12 |
| 1:3 | Sol | 12 |
| 1:4 | Sol | 12 |
| 1:17 | Sol | 12 |
| 1:20 | Sol | 12 |
| 1:23 | Sol | 12 |

Para el caso de soles de TiO₂ con etanol como solvente, se observó el mismo comportamiento de estabilidad frente a diferentes relaciones molares alcóxido:agua, por esta razón, se llevó a cabo la caracterización foto-electroquímica de estos para definir cuál solvente sería el más indicado.

En los soles dopados, la adición del precursor de nitrógeno varió de forma significativa el comportamiento de la estabilidad de los soles reportada anteriormente, en tabla 3 es posible observar cómo la relación alcóxido:hidróxido de amonio afecta la estabilidad de los soles preparados.

Tabla 1.1 Estabilidad de soles de N-TiO₂ con la relación molar alcóxido:dopante

| Relaciones molares | | Estabilidad (sol/gel) | Tiempo de gelificación |
|--------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Butóxido:Agua | Butóxido:hidróxido de amonio | | |
| 1:3 | 1:0.5 | Sol | 12 meses |
| 1:4 | 1:1 | Sol | 12 meses |
| 1:7 | 1:1.5 | Sol | 12 meses |
| 1:17 | 1:0.5 | Sol | 12 meses |
| 1:17 | 1:1 | Gel | 1 semana |
| 1:17 | 1:1.5 | Gel | 1 día |
| 1:20 | 1:0.5 | Sol | 12 meses |
| 1:20 | 1:1 | Gel | 5 días |
| 1:20 | 1:1.5 | Gel | Inmediata |
| 1:23 | 1:0.5 | Sol | 12 meses |
| 1:23 | 1:1 | Gel | Inmediata |
| 1:23 | 1:1.5 | Gel | Inmediata |

Estos resultados establecieron la relación molar butóxido:hidróxido de amonio a utilizar durante la preparación de soles dopados, la cual es de 1:0.5, garantizando así la estabilidad del sol para su posterior uso en la formación de películas.

Dado que la relación molar del butóxido de titanio con el agua no se esclareció por gelificación del sol en todos los casos, se llevó a cabo la caracterización

fotoelectroquímica de estos para definir la cantidad de agua más favorable en la síntesis del material.

1.3.3 Preparación de las películas de N-TiO₂, TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr Las películas preparadas presentaron una coloración transparente con reflejos azules y magenta después de llevar a cabo el proceso de *dip-coating*; posterior al tratamiento térmico se pudo observar diferencias en la coloración de los diversos tipos de películas de la siguiente manera.

Las películas de TiO₂ presentaron una coloración azul, al incluir nitrógeno la coloración de la película se tornó de color amarillo con pequeñas tonalidades magenta.

Para las películas de TiO₂/OGr se evidenciaron cambios en la coloración con el contenido de OGr, las películas con 1 % presentaron un color amarillo con tonalidades azules, al aumentar el contenido a 3 % la coloración obtenida fue de amarillo sobre toda la película, mientras que al tener 5 % de OGr la película se tornó azul.

Las películas de N-TiO₂/OGr presentaron a su vez cambios en la coloración con respecto al contenido de OGr, para la película con 1 % la coloración obtenida fue similar a la película de N-TiO₂ de color amarillo con tonos magenta, la película con 3 % por su parte resultó similar a la película TiO₂/OGr con 1 % de OGr y por último, para la película con 5 % de OGr el color predominante fue el magenta, con tonos turquesa en su interior.

1.3.4. Caracterización fotoelectroquímica de las películas de TiO₂ y N-TiO₂ con las variaciones de número de capas, solvente y relación molar alcóxido:agua Las figuras 1.2 y 1.3 muestran la voltamperometría de barrido lineal (LSV) de las películas de TiO₂ y N-TiO₂, respectivamente, variando el número de capas de cada tipo de película.

Para las películas de TiO₂ (figura 1.2) se observan dos picos de corriente anódica a valores más positivos, el primero de los picos en 1.2 V corresponde a la electro-oxidación fotoasistida de fenol, este pico se ha visto en trabajos previos llevados a cabo en el centro de investigaciones en catálisis, CICAT, [19-22] y por otros autores [23-25], el segundo pico se asocia a una contribución del sustrato, la cual es analizada con más detenimiento en el segundo capítulo de este libro.

Como se puede observar en las curvas de LSV de la figura 1.2, el incremento del número de capas genera una respuesta positiva en la densidad de fotocorriente reportada para la reacción de oxidación de fenol, sin embargo no existe una diferencia clara entre la tercera y la cuarta capa del material.

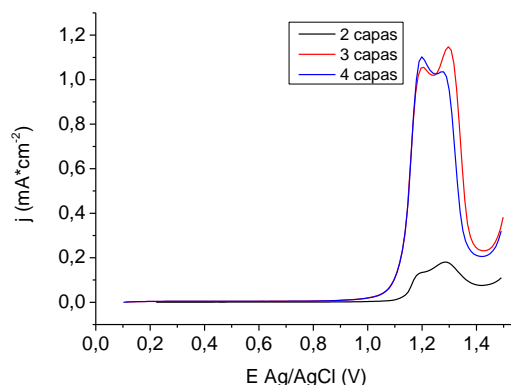


Figura 1.2 LSV de las películas de TiO₂ de 2,3 y 4 capas.

Para las películas de N-TiO₂ se reportan los dos picos de corriente anódica, mencionados anteriormente, cuando la película presenta 2 y 4 capas, para la película con 3 capas solo es posible observar un máximo, esto no indica que la contribución por parte del sustrato no exista, de hecho el pico observado no es totalmente simétrico, lo cual corresponde a más de un proceso. Por otra parte, se puede observar que la densidad de fotocorriente en estas películas se ve favorecida al incrementar de 2 a 3 el número de capas, pero cuando se incrementa una capa más el comportamiento tiende de nuevo a valores menores.

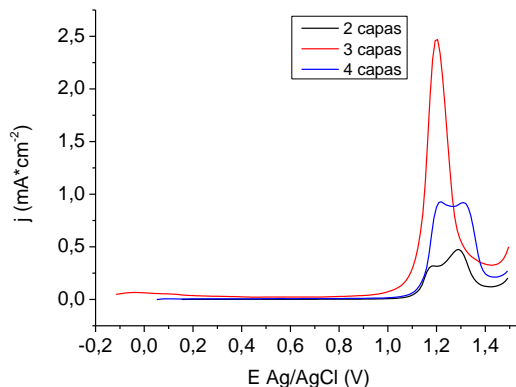


Figura 1.3 LSV de las películas de N-TiO₂ de 2,3 y 4 capas.

Con estos resultados fue posible establecer a 3, el número de capas más indicado para llevar a cabo el proceso de oxidación, la contribución por parte del soporte se evidencia en todos los números de capas, aun así es posible diferenciar el efecto producido por esta variable en la respuesta estudiada.

Después de elegir el número de capas a emplear, se analizó el comportamiento de las películas al cambiar el solvente usado durante la preparación.

Las figuras 1.4 y 1.5 presentan el comportamiento fotoelectroquímico de las películas de TiO₂ y N-TiO₂, respectivamente, al variar entre butanol y etanol como

solvente en la preparación; como se puede observar para las películas de TiO_2 (figura 1.4) existe una diferencia significativa al cambiar el tipo de solvente, para el caso del butanol se obtiene una densidad de fotocorriente 5 veces mayor que la obtenida al emplear etanol.

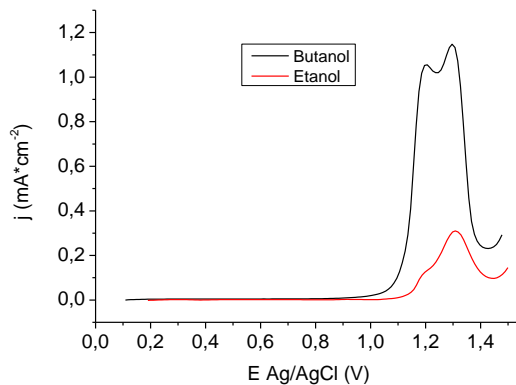


Figura 1.4 LSV de las películas de TiO_2 preparadas con butanol y etanol.

Para la película de N- TiO_2 (figura 1.5) la diferencia no es tan marcada, sin embargo es posible observar una tendencia hacia el uso de butanol, con base en estos resultados se determinó al butanol como el mejor solvente para la preparación de los soles; a partir de este punto todas las películas analizadas incluirán en su preparación butanol como solvente.

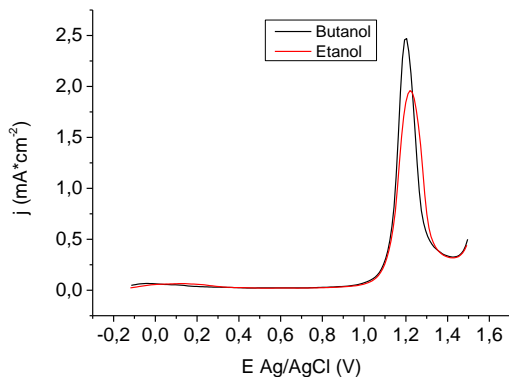


Figura 1.5 LSV de las películas de N- TiO_2 preparadas con butanol y etanol.

La respuesta a la variación de la relación molar alcóxido:agua se puede observar en las figuras 1.6 y 1.7.

La figura 1.6 presenta la respuesta de las películas de TiO_2 con la variación de la cantidad de agua en la preparación de los soles, se puede observar como un incremento en la cantidad de agua permite obtener mejores resultados, reportando mayores densidades de fotocorriente para las relaciones 1:17, 1:20 y 1:23, la diferencia entre estas relaciones no es significativa, aunque se observa que la película de TiO_2 con relación 1:20 presenta la mayor respuesta.

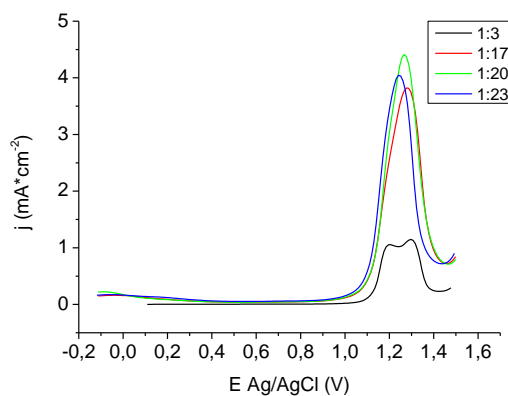


Figura 1.6 LSV de las películas de TiO_2 con variaciones de la relación alcóxido:agua.

Las películas de N- TiO_2 , por su parte no presentan una tendencia de acuerdo a la relación molar, sin embargo se observa como la relación molar alcóxido:agua de 1:20 presenta una densidad de fotocorriente mayor con respecto a las otras relaciones.

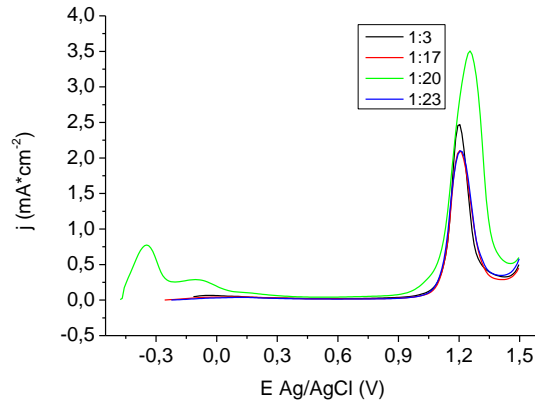


Figura 1.7 LSV de las películas de N-TiO₂ con variaciones de la relación molar alcóxido:agua.

Estas fotorespuestas permitieron establecer la relación molar alcóxido:agua, encontrando la mejor respuesta con la relación 1:20, con la cual se llevaron a cabo todos los soles en la preparación de las películas de TiO₂, N-TiO₂, TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr que se analizarán más adelante.

1.4 Conclusiones

El efecto del número de capas, así como del solvente en la densidad de fotocorriente durante la oxidación de fenol, se vio reflejado en variaciones que mostraron una mayor fotorespueta con tres capas y butanol.

Películas de TiO₂, N-TiO₂, TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr se obtuvieron a partir de soles estables, determinando para estas la relación molar butóxido:agua de 1:20 y butóxido:dopante de 1:0.5 adecuadas para el recubrimiento de las láminas de acero inoxidable.

1.5 Referencias

- [1] Petit, R.B. and Brinker, C.J. (1986). Use of Sol-Gel Thin Films in Solar Energy Applications. *Solar energy Materials*, 14, 269-287.
- [2] Brinker, C.J., Scherer, G.W. *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (1990). Academic Press, Elsevier. (1-59).
- [3] Sakka, S. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processin, characterization and Applications. Volume I Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers. (1-57).
- [4] Brinker, C.J., Keefer, K.D., Scafer, D.W. and Ashley, C.S. (1982). Sol-Gel Transitions in simple Silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, 47-64.
- [5] Akpan, U.G. and Hameed, B.H. (2010). The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 375, 1-11.
- [6] Chen, X. And Mao, S.S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891-2959.
- [7] Han, F., Kambala, V.S.R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D. and Naidu, R. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, 359, 25-40.
- [8] Streethawong, T., Laehsalee, S. and Chavadej, S. (2008). Comparative investigation of mesoporous-and-non-mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystals for photocatalytic H₂ production over N-doped TiO₂ under visible light irradiation. *international Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5947-5957.
- [9] Hummers, W.S. and Offeman, R.E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of The American Chemical Society*, 80 (6), 1339-1339.
- [10] Martínez-Orozco, R.D., Rosu, H.C., Lee S-W. and Rodríguez-González, V. (2013). Understanding the adsorptive and photoactivity properties of Ag-graphene oxide nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 263P, 52-60.
- [11] Li, D., Müller, M.B., Gilje, S., Kaner, R.B. and Wallace, G.G. (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3, 101-105.
- [12] Ng, Y.H., Lightcap, I.V., Goodwin, K., Matsumura, M. and Kamat, P.V. (2010). To What Extent Do Graphene Scaffolds Improve the Photovoltaic and

Photocatalytic Response of TiO₂ Nanostructured Films?, Journal of Physical Chemistry Letters, 1, 2222-2227.

[13] Muthirulan, P., Devi, C.N. and Sundaram, M.M. (2013). A green approach to the fabrication of titania-graphene nanocomposites: Insights relevant to efficient photodegradation of Acid Orang 7 dye under solar irradiation, Article in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.11.036>.

[14] Wang, P., Ao, Y., Wang, C., hou, J. and Qian, J. (2012). Enhanced photoelectrocatalytic activity for dye degradation by graphene-titania composite film electrodes, 223-224, 79-83.

[15] Cong, Y., Long, M., Cui, Z., Li, X., Dong, Z., Yuan, G. and Zhang, J. (2013). Anchoring a uniform TiO₂ layer on graphene oxide sheets as an efficient visible light photocatalyst. Applied surface Science, 282, 400-407.

[16] Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Kim, G.-S. and Kim, S.J. (2012). A One Step Hydrothermal Approach for the Improved Synthesis of Graphene Nanosheets. Current Nanoscience, 8, 934-938.

[17] Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.B.T. and Ruoff, R.S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Carbon, 45, 1558-1565.

[18] Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Mohan, R. and Kim, S.-J. (2012). Investigation of Raman and photoluminescence studies of reduced graphene oxide sheets. Applied Physics A, 106, 501-506.

[19] Celis, Erika y Suesca, Julieth. Evaluación de la Etilendiamina y la Etanolamina como materiales dopantes en la preparación de películas de N-TiO₂ para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2012.

[20] Rey, Diana y Valenzuela, Eduard. Evaluación de películas semiconductoras de N-TiO₂ preparadas por el método sol-gel usando etóxido e isopropóxido de titanio (IV) en la oxidación de fenol por fotoelectrocatalisis. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2013.

- [21] Archila, Katherin y Manosalva, Sergio. Preparación de películas semiconductoras de N-TiO₂ utilizando como precursores butóxido de titanio (IV) polímero, butóxido de titanio (IV) y etilenodiamina para la oxidación del fenol en soluciones acuosas. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2013.
- [22] Joya, Laura y Sequeda, Ingrid. Evaluación de películas semiconductoras de TiO₂ dopadas con amoníaco en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol con luz visible. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2014.
- [23] Xavier, J.L.N., Ortega, E., Ferreira, J. Z., Bernardes, A. M. and Pérez-Herranz, V. (2011). An electrochemical Study of Phenol Oxidation in Acidic Medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 622-636.
- [24] Alencar de Souza, R. B. and Martins, L. A. (2013). Phenol Electrooxidation in Different Supporting Electrolytes Using Boron-Doped Diamond Anodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 643-657.
- [25] Enache, T. A. and Oliveira-Brett, A. M. (2011). Phenol and Para-Substituted Phenols Electrochemical Oxidation Pathways. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655(1), 9-16.

Capítulo 2. Influencia de la capa pasiva de óxidos de hierro y cromo del acero inoxidable AISI 304 en el comportamiento semiconductor de las películas de TiO₂

Resumen

En este capítulo se presenta la influencia de la capa pasiva de los óxidos de hierro y cromo del acero inoxidable AISI 304 en el comportamiento electroquímico y fotoelectroquímico del recubrimiento de óxido de titanio. El acero inoxidable AISI 304 es una aleación con un alto contenido de hierro (57%), y otros metales como el cromo (17%) y el níquel (6%). Se muestra la respuesta del AISI 304 calcinado y sin calcinar frente a la radiación visible, así como a perturbaciones de diferencia de potencial y se compara su comportamiento electroquímico y fotoelectroquímico con el recubrimiento de óxido de titanio (TiO₂). Al emplear este material como soporte en la preparación de películas delgadas es posible observar como la capa pasiva de los metales que lo conforman pasa a contribuir en la caracterización del recubrimiento, además que este último puede llegar a brindarle una protección contra procesos de corrosión que se puedan llegar a dar.

2.1 Introducción

La electroquímica es una ciencia dedicada a estudiar la transferencia de electrones en una interfase solución/electrodo. Sus diversas técnicas permiten conocer el comportamiento de diversos materiales en una reacción determinada y conocer las principales características de este [1].

Una de las técnicas fundamentales en la electroquímica es la voltamperometría, esta técnica permite medir la corriente que fluye en un electrodo, como función del potencial aplicado a este. Las curvas obtenidas pueden usarse en determinaciones tanto cualitativas como cuantitativas [2-4].

La información obtenida a partir de estos barridos lineales o cíclicos puede ofrecer un mayor conocimiento de los procesos que se llevan a cabo en la interfase de un material.

El TiO_2 es un semiconductor que ha sido estudiado empleando diversas técnicas electroquímicas y fisicoquímicas con el fin de comprender sus propiedades [5-7]. Este material se puede soportar sobre un sustrato mediante técnicas como el *dip-coating* a partir de un sol estable [8,9]. Los sustratos empleados normalmente suelen ser de alto costo, limitando la aplicación de este semiconductor a procesos a mayores escalas. El uso del acero inoxidable AISI 304 es entonces llamativo y se tiene información electroquímica acerca de sus características [10,11].

En este capítulo se emplean barridos voltamperométricos cíclicos y lineales, así como medidas de potencial a circuito abierto con el fin de analizar los posibles procesos que se llevan a cabo en las películas de TiO_2 y como el sustrato de AISI 304 sobre el cual se encuentran soportadas influye en el comportamiento de este material.

2.2 Parte experimental

2.2.1 Preparación de los electrodos de AISI 304 y las películas de TiO_2 Las láminas de acero inoxidable AISI 304 fueron tratadas de la forma descrita en el capítulo I en el numeral 1.2.3. En este caso las láminas se dividieron en tres grupos, un grupo de láminas tratadas de la forma anteriormente descrita, denominadas AISI304, el segundo grupo de láminas además del tratamiento de pulido mecánico y lavado, fueron tratadas térmicamente en una mufla, siguiendo un calcinado con dos rampas de temperatura, la primera de 100 °C a una velocidad de 3°C/min durante una hora y una posterior de 400 °C a la misma velocidad, durante una hora, estas láminas se denominaron AISI304 calcinado; el

tercer grupo se empleó para el crecimiento de películas de TiO_2 y se identifican como TiO_2 .

Las películas de TiO_2 se prepararon con el sol que presentó las mejores propiedades fotoelectroquímicas, preparado con butanol y una relación molar butóxido:agua:hidróxido de amonio de 1:20:0.5. Las láminas de acero AISI 304 fueron recubiertas por la técnica *dip-coating* con el sol a una velocidad de 5 cm/min y posteriormente se sometieron al tratamiento térmico.

2.2.2 Caracterización de las películas de TiO_2 Las películas de TiO_2 fueron caracterizadas por difracción de rayos X empleando la técnica de haz rasante (GIXRD), las cuales fueron ajustadas sobre la plataforma de la cuna Euleriana del difractómetro BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría Da Vinci. El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se llevó a cabo mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Center for Diffraction Data* (ICDD) [12].

La morfología de las películas fue analizada por microscopía electrónica de barrido en un equipo Jeol modelo Quanta FEG 650, utilizando un haz de emisión campo. El análisis elemental se llevó a cabo utilizando espectroscopia de energía dispersiva (EDS), el modo electrón secundario con un detector EDAX APOLO X, la resolución fue de 126.1 eV.

2.2.3 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los electrodos de Acero AISI 304 y la película de TiO_2 Las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de las películas fueron medidas empleando un potenciostato AUTOLAB PGSTAT100N de METROHM usando una celda de tres electrodos convencional. Un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3M) (Ag/AgCl , 0.209 V vs. SHE) como

electrodo de referencia, una barra de grafito como contraelectrodo y los electrodos de AISI 304 y las películas de TiO_2 como electrodo de trabajo.

El área geométrica del electrodo de trabajo fue de 4.0 cm^2 . El comportamiento electroquímico de las películas fue estudiado empleando medidas de voltamperometría cíclica (CV) en una solución acuosa de HClO_4 (0.1 M) a pH 1, con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La foto-respuesta de las películas fue determinada utilizando medidas de potencial a circuito abierto (OCP) y voltamperometría de barrido lineal (LSV) con luz visible, en una solución acuosa 0.1 M de HClO_4 a pH 1, en presencia y ausencia de fenol, con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En todos los casos, el sistema fue burbujeado con nitrógeno y agitado durante 20 minutos para retirar el oxígeno disuelto en la solución. Una lámpara de halogenuros metálicos (Philips MHN-TD, 150 W) fue usada como fuente de radiación de luz visible. El espectro de emisión de la lámpara se puede observar en el Anexo 1. Todos los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Caracterización de las películas de TiO_2 El perfil de difracción de rayos-X obtenido de la película de TiO_2 se muestra en la Figura 2.1, al compararlo con el perfil de difracción del acero es posible identificar uno de los picos correspondientes a la fase cristalina anatasa del TiO_2 ($2\theta \approx 25.5^\circ$) [12,13], el acero por su parte presenta picos en ($2\theta \approx 44.1, 51.4$ y 65.2°), los picos en $2\theta \approx 44.1$ y 51.4° son característicos de la fase $\text{Ni}_{2.9}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.36}$ reportado para el acero AISI 304, mientras el pico a $2\theta: 65.2^\circ$ puede corresponder a Chromferide común para aceros de tipo 430 [14], la difícil identificación de los picos indican que la película

preparada es muy delgada o una baja cristalinidad que puede estar asociada con la temperatura de calcinado de las muestras.

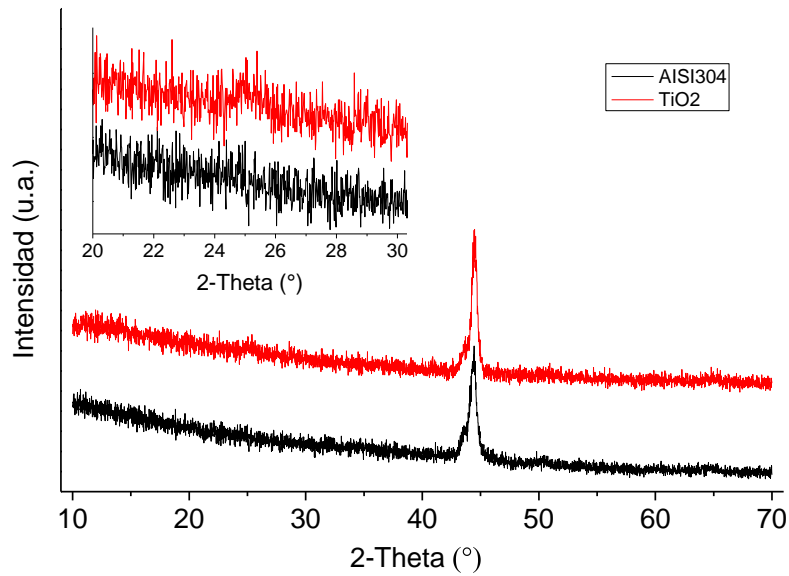


Figura 2 .1 Perfiles de difracción de a) TiO₂ y b) AISI304

En la figura 2.2 se encuentra la micrografía del acero inoxidable AISI304 sin recubrimiento (a) y la micrografía de la película de TiO₂ (b), así como un acercamiento de esta última. En la figura 2.2a se observa una tendencia de líneas paralelas, estas líneas son causadas por el proceso de pulido mecánico al cual se somete cada una de las láminas antes de cada prueba. En la figura 2.2b además de las líneas causadas por el lijado, es posible identificar algunas grietas que se presentan en la película, estas grietas son el resultado del tratamiento térmico al cual se somete el material. Durante el tratamiento térmico el solvente y la materia orgánica utilizada en la preparación se eliminan del material, dando lugar a la formación de la red cristalina de TiO₂. Las grietas se forman debido a la diferencia de los coeficientes de expansión térmica del TiO₂ y el soporte de acero inoxidable

[15], además las líneas generadas durante el lijado del material son para este caso concentradores de estrés mecánico en la película, formando las grietas del TiO_2 con una tendencia marcada en la dirección de las líneas [14]. En el acercamiento de una de las grietas es posible observar una medida promedio del grosor de la película de 136 nm.

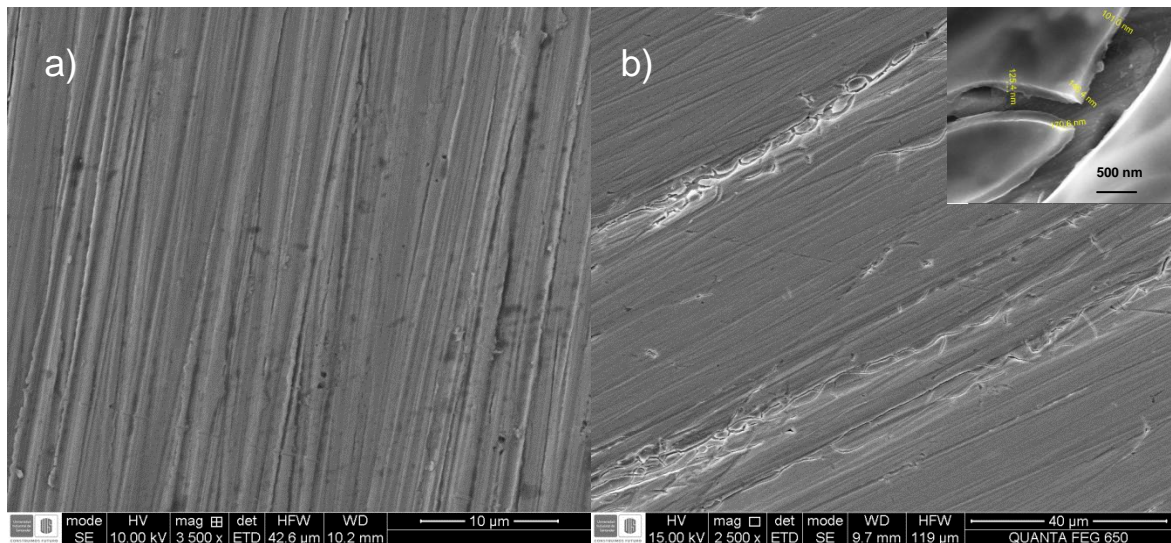


Figura 2.2 Micrografías de a) AISI304 a 3500 X y b) TiO_2 a 2500 X

En la figura 2. 3 se presenta el mapeo de la película de TiO_2 , en donde se puede observar que los átomos que se presentan en mayor proporción son aquellos que conforman la lámina de acero inoxidable, elementos como el hierro, el cromo y el níquel sobresalen con porcentajes atómicos de 57%, 17% y 6% en el análisis elemental, respectivamente, mientras elementos como el titanio y oxígeno se encuentran en porcentajes atómicos de 1% y 10%, respectivamente. Por otra parte, se puede evidenciar el grado de recubrimiento de la película de TiO_2 sobre el acero, podría decirse que la capa de TiO_2 es homogénea a lo largo del área de estudio; los elemento de oxígeno y titanio se encuentran formando una capa homogénea de TiO_2 , además se observan sombras tenues correspondientes a las grietas de la película.

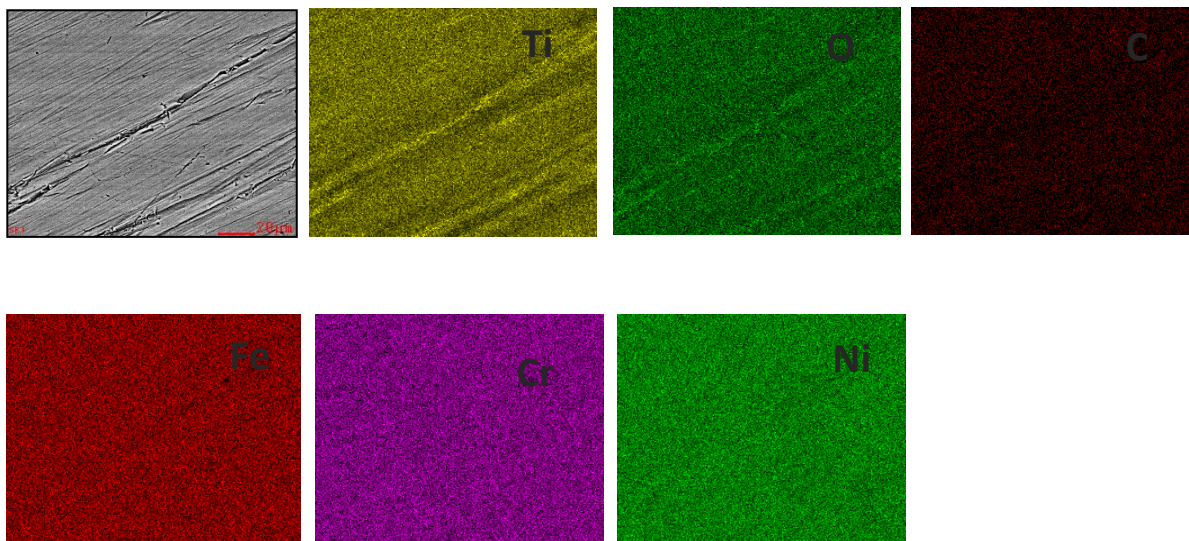


Figura 2.3 Mapeo EDS de la película de TiO_2

2.3.2 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los electrodos de Acero AISI 304 y la película de TiO_2

2.3.2.1 Voltamperometría cíclica En la figura 2.4 se presenta la voltamperometría cíclica de la lámina de AISI304 (a), AISI304 calcinado (b) y la película de TiO_2 (c). En la figura 2.4a y 2.4c se observa un cambio en la corriente en la dirección anódica a valores menos positivos. En la película de TiO_2 este pico se da en -0.07 V (A1), y posee un par en la corriente catódica en -0.15 (C3), este par de corrientes anódica y catódica es similar al observado por Zoppi *et al.* en películas delgadas de TiO_2 sobre sustratos de platino y asociado a procesos redox sobre el electrodo [5], y por otros autores [6,7].

Para el caso del AISI304 el cambio en la corriente anódica en valores de -0.13 V (A2) aproximadamente, puede asociarse a la formación de una capa pasiva, común en los aceros inoxidable por la oxidación del $\text{Fe}(0)$ a hidróxido de $\text{Fe}(\text{II})$

[16,17]. Es de resaltar que en el acero inoxidable 304 calcinado no se observa la oxidación del hierro, debido posiblemente a la formación de estos óxidos durante el proceso de calcinado.

En las tres curvas presentadas se observa un fuerte incremento de la corriente anódica hacia potenciales más positivos, debido a la oxidación del Cr(III) a Cr(VI) (A3) a potenciales de 1.1 V para el AISI304, 1.3 V para AISI304 calcinado y 1.35 V para la película de TiO₂. Potenciales similares para la oxidación de cromo han sido observados por Kocijan *et al.* [9]. En la dirección catódica se observa el potencial de reducción del Fe-OOH a Fe(II) en -0.3V (C1) y en 0.15 V (C4) y del Cr (VI) a Cr(III) en 0.05V (C2) en el AISI304 calcinado Kocijan *et al.* [17]. La presencia de estos cambios en la corriente en estos materiales se debe principalmente a la doble capa pasiva que se presenta en los aceros inoxidables, la doble capa está compuesta por óxidos e hidróxidos de hierro en su parte más externa, mientras al interior de la capa se encuentran óxidos de cromo (Cr(III)) [10].

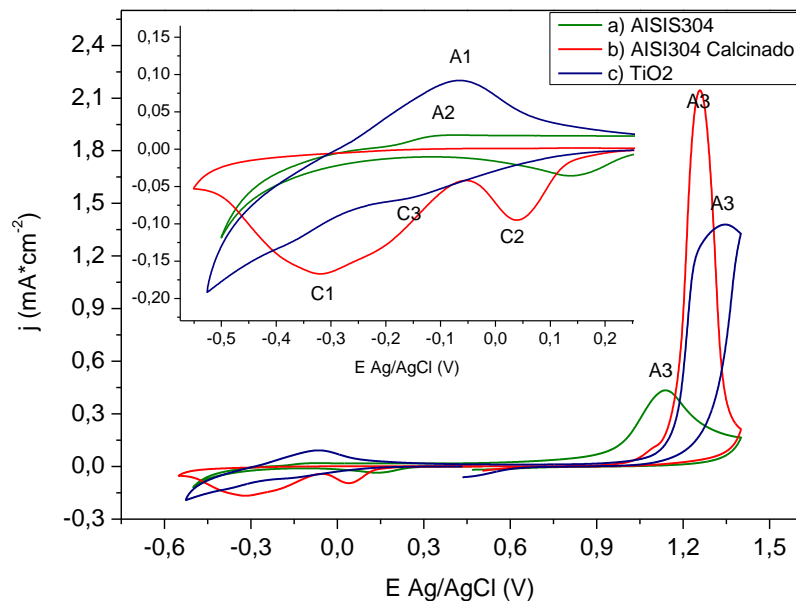


Figura 2.4 CV de a) AISI304, b) AISI304 calcinado y c) TiO₂, HClO₄ =0.1, pH 1, ausencia de luz.

2.3.2.2 Medidas de Potencial a Circuito Abierto (OCP) En la figura 2.5 se presentan las medidas de OCP del AISI304 calcinado y sin fenol (a); AISI304 sin fenol (b); AISI304 calcinado y con fenol (c); TiO₂ con fenol (d) y TiO₂ sin fenol (e); en cada caso la flecha hacia abajo indica el momento en el cual se permitió el paso de la radiación visible a cada uno de los electrodos. En la película de TiO₂ se observa que al encender la luz hay una fotorespuesta por la generación de los pares hueco-electrón tanto en presencia como en ausencia de fenol, en donde se evidencia el comportamiento de un semiconductor tipo n al reportar valores menos positivos con la incidencia de la luz sobre el semiconductor. La magnitud del fotovoltaje (cambio en el OCP) depende directamente de la acumulación de electrones fotogenerados y representa la diferencia de energía entre el nivel de Fermi aparente de la película de TiO₂ y el potencial de la pareja redox en el electrolito. El mayor fotovoltaje en este caso se presentó en la película de TiO₂ en presencia de fenol debido a reacciones de oxidación y reducción del fenol por interacción con los huecos generados en la superficie de la película, este fotopotencial a circuito abierto presenta un valor menor al reportado por Ohko *et al.* [18] y Straka *et al.* [19]

En la figura 2.5 se observa que el AISI304 así como el AISI304 calcinado no presentan fotorespuesta, se evidencia una pequeña alteración en el momento en el que se enciende la lámpara pero rápidamente vuelve a su estado de equilibrio con la solución, es decir, que la capa pasiva de óxidos formados normalmente en este tipo de aceros, a pesar de ser semiconductores, no son fotocatalizadores en presencia de luz visible. Un comportamiento similar ha sido observado por Straka *et al.* [19].

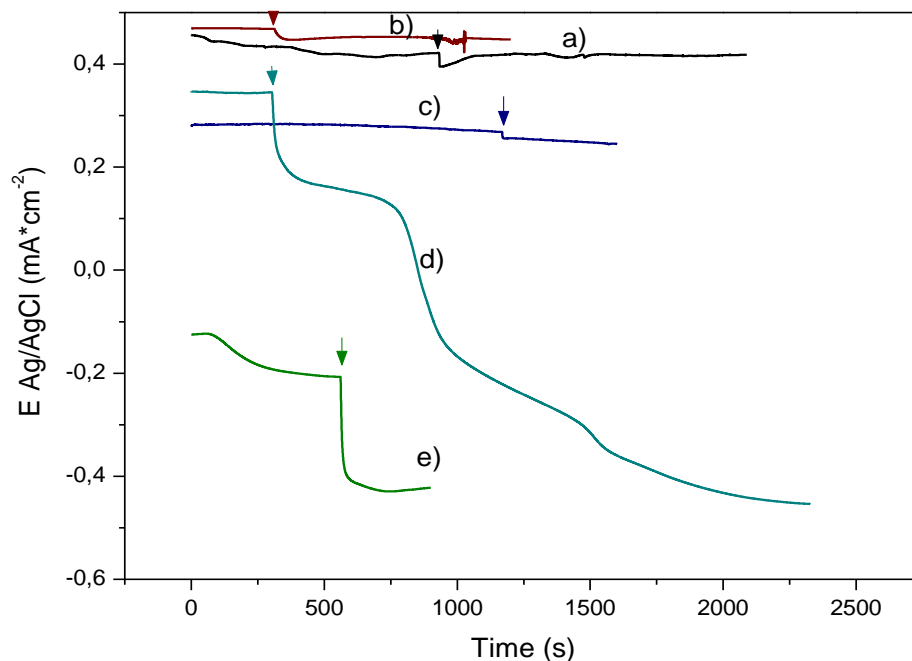


Figura 2.5 Medida de OCP en una solución acuosa de pH 1, 0.1M de HClO₄ y en los casos indicados 0.5 mM de fenol. a) AISI304 calcinado sin fenol, b) AISI304 sin fenol, c) AISI304 calcinado y con fenol, d) TiO₂ con fenol y e) TiO₂ sin fenol.

2.3.2.3 Voltamperometría de barrido lineal (LSV) En la figura 2.6 se presentan los voltamperogramas de barrido lineal correspondientes al AISI304 calcinado (a), el AISI304 (b) y la película TiO₂ (c). En el voltamperograma de la lámina de AISI304 calcinado, figura 2.6a, se observa un proceso de pasivación, como se analizó anteriormente, este proceso se evidencia con el cambio en la densidad de corriente anódica que corresponde a la oxidación del hierro (A1,A2). Se puede observar que el pico presenta una forma asimétrica con más de un proceso involucrado, la oxidación del hierro en este caso puede ser de Fe (0) a hidróxido de Fe(II) (A1) en -0.3 V y una posterior oxidación del Fe(OH)₂ a (FeOOH) que se da a un a un potencial de -0.15V (A2). Un fuerte incremento en la densidad de corriente se observa a potenciales más positivos, este incremento es asignado a la zona de oxidación de cromo, (Cr(III) a Cr(VI)), a un potencial de 1.2 V (A3). Un

comportamiento similar ha sido observado por Kocijan *et al.* en un acero inoxidable dúplex [16]. En muchos estudios de la estructura de la capa pasiva de acero inoxidable y aleaciones muestran la disolución del cromo y hierro y la formación de Cr_2O_3 y Fe_2O_3 en la superficie de este [11,20]. En la Fig. 2.6b se presenta el comportamiento del AISI304 sin calcinar en donde se observa un proceso de oxidación del Cr(III) al Cr(VI) (A3) mostrando una menor densidad de corriente que el AISI304 calcinado. En la Fig. 2.6c se presenta el comportamiento de la película de TiO_2 , en donde se muestra la ausencia de procesos de oxidación de hierro y cromo, el incremento en la densidad de corriente que se observa a valores más positivos corresponde a procesos de evolución del medio, este comportamiento indica que la película de TiO_2 protege el AISI304 de la formación de estos óxidos.

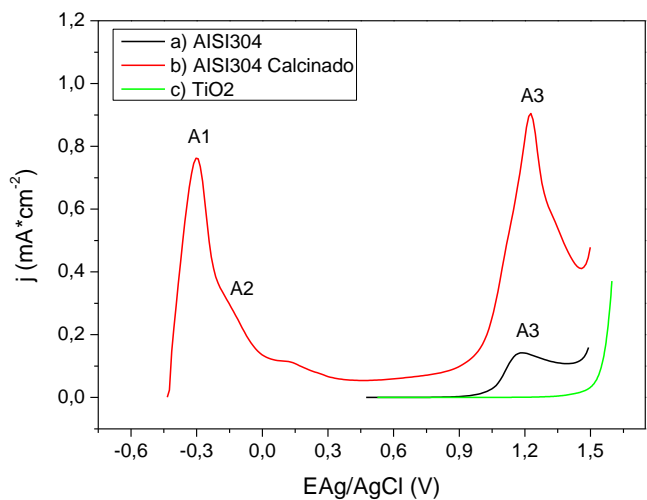


Figura 2.6 LSV de a) AISI304 calcinado, b) AISI304 y c) TiO_2 . pH=1, 0.1 M de HClO_4 .

En la Figura 2.7 se presenta el comportamiento fotoelectroquímico y electroquímico de la película de TiO_2 con luz a) y sin luz b) en presencia de fenol

(0.5 mM). En la Fig. 2.7a se reportan dos máximos, a valores menos positivos se puede observar un máximo en 1.2 V, este máximo corresponde al límite por transferencia de masa de la electrooxidación fotoasistida de fenol reportado por Xavier *et al.* [21] y otros autores [22-27]; una menor densidad de corriente se reporta a valores más positivos para el segundo máximo, que se ve como un hombro en la curva, ubicado en 1.35 V y correspondiente a la oxidación de cromo, como se identificó en la gráfica 2.4, lo cual se puede tomar como evidencia de la protección a la corrosión del AISI304 con el recubrimiento de TiO₂.

En la Fig. 2.7d se presenta un máximo en 1.35 V, este máximo podría asociarse a la electrooxidación del fenol. Como era de esperarse, la baja densidad de corriente observada indica que la película no fue activada, haciendo necesaria la fuente de radiación para llevar a cabo la oxidación de fenol por medio de la generación de las especies par hueco-electrón.

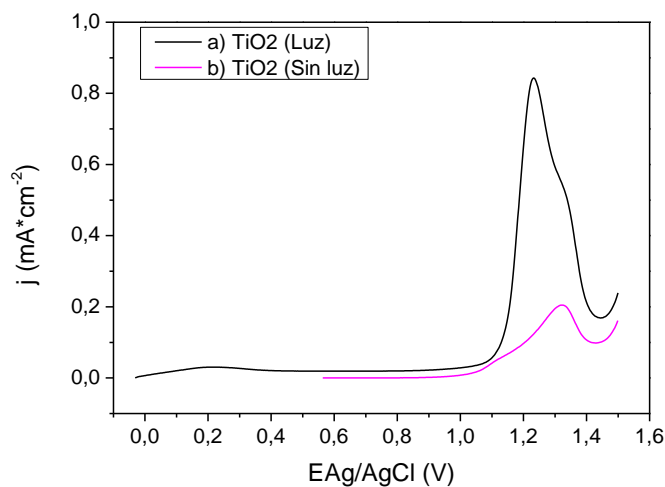


Figura 2 7 LSV a pH 1 con 0.5mM de fenol y 0.1 M de HClO₄. a) TiO₂ con luz y b) TiO₂ sin luz.

En la Fig. 2.8 se presenta el efecto de la concentración de fenol en el comportamiento fotoelectroquímico de la película de TiO_2 , a) 100 mM; b) 50 mM y c) 5 mM al ser irradiada con luz visible. Al incrementar la concentración de fenol en el medio se incrementa a su vez la densidad de corriente, observando un desplazamiento del máximo correspondiente a la electrooxidación fotoasistida de fenol hacia valores menos positivos. Un comportamiento similar fue observado por Xavier *et al.* [16] al aumentar la concentración de fenol, este comportamiento puede deberse a una mayor disponibilidad de radicales fenoxi asociados a una mayor concentración de fenol lo cual favorece reacciones de oxidación que ocurren a potenciales menos anódicos. En las curvas también es posible observar la aparición de dos picos a mayores concentraciones, estos picos están asociados a la electropolimerización de fenol debido a la gran cantidad de radicales fenoxi, generados en el proceso de electrooxidación fotoasistida de fenol, a altas concentraciones, estos radicales han sido reportados en la electropolimerización de fenol [19]. Es de resaltar que durante los experimentos no se observó la tonalidad amarillenta de la solución para indicar efectivamente la polimerización de fenol.

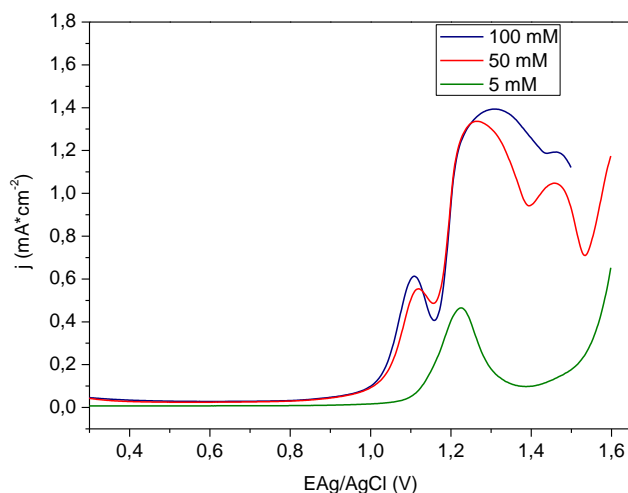


Figura 2.8 LSV de la película de TiO_2 con diferentes concentraciones de fenol, 0.1 M de HClO_4 a pH 1.

2.4 Conclusiones

La película de TiO₂ protege efectivamente a la lámina de acero AISI304 de la formación de óxidos de hierro y cromo en soluciones acuosas.

La lámina de acero AISI304 calcinada y sin calcinar no presenta fotorespuesta a la luz visible. La película de TiO₂ es fotoactiva, siendo más fotoactiva en presencia de fenol.

2.5 Referencias

- [1] Ciobanu, M., Wilburn, J.P., Krim, M.L. and Cliffler, D.E. (2007). Handbook of Electrochemistry. Elsevier.
- [2] Maloy, J.T. (1983). Factors Affecting the Shape of current-Potential Curve. Journal of Chemical Education, 60(4), 285-289.
- [3] Mabbott, G.A. (1983). An Introduction to Cyclic Voltammetry. Journal of Chemical Education, 60(9), 697-701.
- [4] Van Benschoten, J.J., Lewis, J.Y., Heineman, W.R., Rostom, D.A. and Kissinger, P.T. (1983). Cyclic Voltammetry Experiment. Journal of Chemical Education, 60(9), 772-776.
- [5] Zoppi, R.A., Trasferetti, B.C. and Davanzo C.U. (2003). Sol-gel titanium dioxide thin films on platinum substrates: preparation and characterization. Journal of Electroanalytical Chemistry, 544, 47-57.
- [6] Lana-Villarreal, T., Mao, Y., Wong, S.S. and Gómez, R. (2010). Photoelectrochemical behaviour of anatase nanoporous films: effect of the nanoparticle organization. Nanoscale, 2, 1690-1698.
- [7] Berger, T., Lana-Villarreal, T., Monllor-Satoca, D. and Gómez, R. (2007). An Electrochemical Study on the Nature of Trap States in Nanocrystalline Rutile Thin Films. Journal of Physical Chemistry C, 111(27), 9936-9942.

- [8] Brinker, C.J., Scherer, G.W. Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. (1990). Academic Press, Elsevier. (1-59).
- [9] Sakka, S. Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processin, characterization and Applications. Volume I Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers. (1-57).
- [10] Ferreira, M. G. S., Belo, M. Da C., Hakiki, N. E., Goodlet, G., Montemor, M. F. and Simões, A. M. P. (2002). Semiconducting Properties of Oxide and Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel and Alloy 600. Journal of the Brazilian Chemical Society, 13(4), 433-440.
- [11] Jegdic, B., Drazic, D. M. and Popic, J. P. (2006). Corrosion potential of 304 stainless steel in sulfuric acid. Journal of the Serbian Chemical Society, 71(5), 543-551.
- [12] Power Diffraction File. International Centre for Diffraction Data. Database.
- [13] Guo, J., Zhu, S., Chen, Z., Li, Y., Yu, Z., Liu, Q., Li, J., Feng, C. and Zhang, C. (2011). Sonochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles on graphene for use as photocatalyst. Ultrasonics Sonochemistry, 18, 1082-1090.
- [14] Sokolov, S., Ortel, E., Radnik, J., and Kraehnert, R. (2009). Influence of steel composition and pre-treatment conditions on morphology and microstructure of TiO₂ mesoporous layers produced by dip coating on steel substrates. Thin Solid Films, 518, 27–35.
- [15] Jagtap, N., Bhagwat, M., Awati, P. and Ramaswamy, V. (2005). Characterization of nanocrystalline anatase titania: an in situ HTXRD study. Thermochemica Acta, 427(1-2), 37–41.
- [16] Díaz, B., Freire, L., Montemor, M. F. and Nóvoa, X. R. (2013). Oxide Film Growth by CSV on AISI 316L: a Combined Electrochemical and Analytical Characterization. Journal of the Brazilian Chemical Society, 24(8), 1246-1258.
- [17] Kocijan, A., Crtomir, D. and Jenko, M. (2009). The electrochemical study of duplex stainless steel in chloride solutions. Materials and Tecnology ,43(1), 39-42.

- [18] Ohko, Y., Saitoh, S., Tatsuma, T. and Fujishima, A. (2001). Photoelectrochemical Anticorrosion and Self-Cleaning Effect on TiO₂ Coating for type 304 Stainless Steel. *Journal of the electrochemical Society*, 148(1), B24-B28.
- [19] Straka, L., Yagodzinskyy, Y., Kawakami, H., Romu, J., Iloa, R. and Hänninen, H. (2008). Open-circuit potentials as an indicator of damage of atomic layer deposited TiO₂ on AISI 304 stainless steel. *Thin Solid Films*, 517, 641-647.
- [20] Haupt, S. and Strehblow, H.-H. (1995). A Combined Surface Analytical and Electrochemical study of the Formation of Passive Layers on Fe/Cr Alloys in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science*, 37(1), 43-54.
- [21] Xavier, J.L.N., Ortega, E., Ferreira, J. Z., Bernardes, A. M. and Pérez-Herranz, V. (2011). An electrochemical Study of Phenol Oxidation in Acidic Medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 622-636.
- [22] Alencar de Souza, R. B. and Martins, L. A. (2013). Phenol Electrooxidation in Different Supporting Electrolytes Using Boron-Doped Diamond Anodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 643-657.
- [23] Enache, T. A. and Oliveira-Brett, A. M. (2011). Phenol And Para-Substituted Phenols Electrochemical Oxidation Pathways. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655(1), 9-16.
- [24] Celis, Erika y Suesca, Julieth. Evaluación de la Etilendiamina y la Etanolamina como materiales dopantes en la preparación de películas de N-TiO₂ para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2012.
- [25] Rey, Diana y Valenzuela, Eduard. Evaluación de películas semiconductoras de N-TiO₂ preparadas por el metodo sol-gel usando etóxido e isopropóxido de titanio (IV) en la oxidación de fenol por fotoelectrocatalisis. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2013.
- [26] Archila, Katherin y Manosalva, Sergio. Preparación de películas semiconductoras de N-TiO₂ utilizando como precursores butóxido de titanio (IV) polímero, butóxido de titanio (IV) y etilendiamina para la oxidación del fenol en soluciones acuosas. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad

Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2013.

[27] Joya, Laura y Sequeda, Ingrid. Evaluación de películas semiconductoras de TiO_2 dopadas con amoníaco en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol con luz visible. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2014.

Capítulo 3. Caracterización fotoelectroquímica de las películas de TiO₂, N-TiO₂, TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr

Resumen

En este capítulo se presenta la caracterización fotoelectroquímica de las películas de TiO₂, N-TiO₂ y las películas compuestas TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr, analizando la influencia que tiene la adición del agente dopante en las propiedades fotoelectroquímicas del TiO₂, así como la inclusión del óxido de grafeno reducido (OGr) en este tipo de material. La caracterización fotoelectroquímica es esencial para los posteriores procesos de oxidación o reducción que se lleven a cabo con un material determinado y permite establecer condiciones de trabajo.

3.1 Introducción

El TiO₂ es un semiconductor ampliamente conocido en fotocatalisis. En 1972, cuando Fujishima y Honda reportaron el rompimiento fotocatalítico del agua empleando electrodos de este material [1], generó un gran interés por comprender los procesos que este lleva a cabo y mejorar su eficiencia fotocatalítica.

Este semiconductor presenta una alta estabilidad térmica y química, no toxicidad y relativo bajo costo, algunas de las propiedades que lo hacen llamativo para una gran diversidad de aplicaciones [2,3]. Sin embargo posee una limitación, el ancho de banda prohibido, conocido también como *band gap*, es de 3.2 eV para la fase anatasa y de 3.0 eV para la fase rutilo, es decir, lo cual limita su uso a radiaciones de igual o mayor energía que la ultravioleta [4,5]. Por lo tanto solo una pequeña fracción de la energía solar puede utilizarse en aplicaciones de este material.

Un gran esfuerzo se ha llevado a cabo en el desarrollo de TiO₂ dopado con el fin de desplazar su absorción al rango visible del espectro electromagnético, o en otras palabras reducir el *band gap* [6]. El dopaje con no metales ha reportado

resultados exitosos, mejorando las propiedades fotocatalíticas de este material. En 1986, Sato reportó por primera vez el dopado de TiO_2 con nitrógeno, logrando desarrollar un fotocatalizador con actividad fotocatalítica en luz visible [7]. Posterior a esto, Asahi et al. [8] en el 2001 logró obtener películas de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, atrayendo de nuevo la atención al dopaje con este átomo no metálico. Diferentes autores han reportado el dopaje de TiO_2 con nitrógeno a partir de diversos precursores, el uso de amoníaco ha sido reportado por varios autores con buenos resultados [9,10].

Por otra parte, el uso de materiales basados en carbono ha reportado a su vez resultados llamativos en el desarrollo de semiconductores fotoactivos en luz visible [11], materiales como el grafeno resultan ser de un interés especial debido a su alta conductividad, siendo reportado como un transportador efectivo de electrones, facilitando el camino de los electrones a través de la red, que suele ser tortuoso [12].

Este capítulo presenta la caracterización fotoelectroquímica de películas de N- TiO_2/OGr , para identificar las modificaciones llevadas a cabo al dopar con nitrógeno e incluir óxido de grafeno reducido en el desarrollo de estas películas.

3.2. Parte experimental

3.2.1 Propiedades fotoelectroquímica de las películas TiO_2 , N- TiO_2 , TiO_2/OGr y N- TiO_2/OGr Las propiedades fotoelectroquímicas de las películas se caracterizaron a partir de mediciones de potencial de circuito abierto (OCP) y voltamperometría de barrido lineal (LSV), en presencia y ausencia de luz, en un potenciostato/galvanostato marca Autolab/PGSTAT302N. Las medidas fotoelectroquímicas de las películas fueron llevadas a cabo empleando una celda de tres electrodos convencional, con un electrodo de Ag/AgCl KCl (3M) como electrodo de referencia y una barra de grafito como contraelectrodo. La distancia

entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo fue de 2 cm mientras que para el electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia esta distancia fue aproximadamente de 0.3 cm. El área geométrica del electrodo de trabajo fue de 4.0 cm^2 , delimitándolo al emplear cinta de teflón y una capa de esmalte por una de las caras de la lámina con el fin de aislarla del sistema en estudio.

El comportamiento fotoelectroquímico de las películas fue estudiado empleando medidas de voltamperometría de barrido lineal en 60 mL de una solución acuosa de HClO_4 (0.1 M) a pH 1, con luz y en presencia de fenol (50 ppm) a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La fotorespuesta de las películas fue evaluada utilizando medidas de potencial a circuito abierto (OCP) con radiación visible. En todos los casos, el sistema fue burbujeado con nitrógeno y agitado durante 20 minutos antes de las pruebas para retirar el oxígeno disuelto en la solución. Una lámpara de halogenuros metálicos (Philips MHN-TD, 150 W) fue usada como fuente de radiación de luz visible. El espectro de emisión de la lámpara se muestra en el Anexo 1. Todos los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.3. Resultados y discusión

3.3.1 Propiedades fotoelectroquímicas de las películas de TiO_2 y N- TiO_2 La fotorespuesta de las películas de TiO_2 y N- TiO_2 a la iluminación con radiación visible se presenta en la figura 3.1 con la medida del OCP, en donde se evidencia el comportamiento de un semiconductor tipo n. Al encender la luz se observa como el potencial presenta un cambio muy marcado hacia valores de potencial menos positivos para las dos películas, este cambio se debe al proceso de formación de pares electrón-hueco e^-h^+ sobre la superficie del material y a su interacción con el electrolito y analito, en este caso fenol [13,14].

En el caso de la película de TiO_2 es posible observar como se establece el equilibrio en un tiempo aproximado de 1200 s, para la película de N-TiO_2 el proceso de equilibrio fue diferente, mostrando en esta película un tiempo mucho mayor de estabilización, 2700 s, con presencia de estados de equilibrio intermedios, que corresponden a procesos de formación de pares e^-h^+ y su recombinación y las diversas reacciones de oxidación y reducción que estas especies llevan a cabo en la interface semiconductor-electrolito.

Una de las medidas más frecuentes para determinar la fotorespuesta de un material a determinada radiación, es la diferencia entre el potencial a circuito abierto de este en ausencia de radiación y el potencial a circuito abierto que se observa al final del equilibrio después de encender la luz, en este caso es posible observar una diferencia significativa en la respuesta de estos materiales a la luz visible, mostrando valores de ΔOCP de 0.25 para la película de TiO_2 y de 0.54 para la película de N-TiO_2 , la diferencia entre estos dos valores refleja una mayor sensibilidad a la radiación visible por parte de la película dopada con nitrógeno, presentando una mayor formación de pares e^-h^+ , evidenciando la efectividad en el dopaje del material. Es de resaltar que la película de TiO_2 sin dopar con nitrógeno también es activa a la luz visible, lo cual indica que probablemente ha ocurrido un dopaje con carbono proveniente de los solventes y alcóxido utilizado en la preparación.

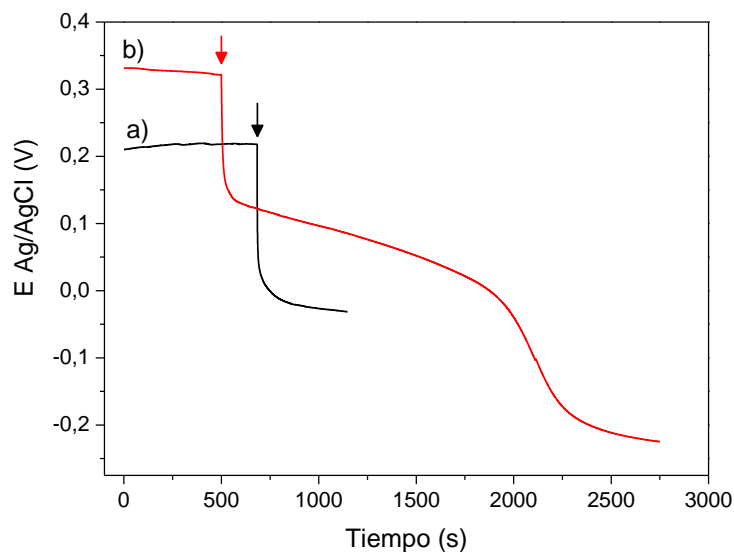


Figura 3.1 Medidas de OCP de las películas de a) TiO_2 y b) N-TiO_2 (0.1M HClO_4 , 50 ppm fenol, $\text{pH}=1$)

La voltamperometría de barrido lineal de las películas de TiO_2 y N-TiO_2 se muestra en la figura 3.2, en donde se observa para las dos películas un pico de corriente anódica alrededor de 1.25 V, este máximo ha sido asociado a la electrooxidación fotoasistida de fenol y se ha observado en trabajos previos realizados en el centro de investigaciones en catálisis (CICAT) [15-18], así como en trabajos de otros autores [19-21]. La existencia del pico de oxidación del fenol establece el límite por transferencia de masa en el proceso oxidativo del fenol sobre el semiconductor. Después del pico de oxidación el aumento en la densidad de corriente corresponde a la evolución de del medio. La diferencia en la densidad de fotocorriente de las películas TiO_2 y N-TiO_2 , en el pico de oxidación de fenol evidencia una mayor capacidad de oxidación por parte de la película dopada con nitrógeno.

En la película de N-TiO_2 es posible observar cómo se presenta a valores menos positivos un pico de corriente anódica correspondiente a la capa pasiva presente en el acero inoxidable, el proceso que se lleva a cabo en este máximo es la oxidación de $\text{Fe}(0)$ a hidróxido de $\text{Fe}(\text{II})$ [22, 23], a su vez la contribución de esta

capa pasiva también se identifica a valores más positivos, cercanos a la oxidación de fenol, presentando la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) [22] con un hombro a 1.33 V en la película de TiO₂ y una asimetría levemente marcada en el pico de oxidación de fenol en la película de N-TiO₂.

La presencia de estos procesos oxidativos por parte del sustrato durante la caracterización del material contribuye con densidades de corriente altas que dificultan el análisis de las variaciones de la densidad de corriente debida a la película.

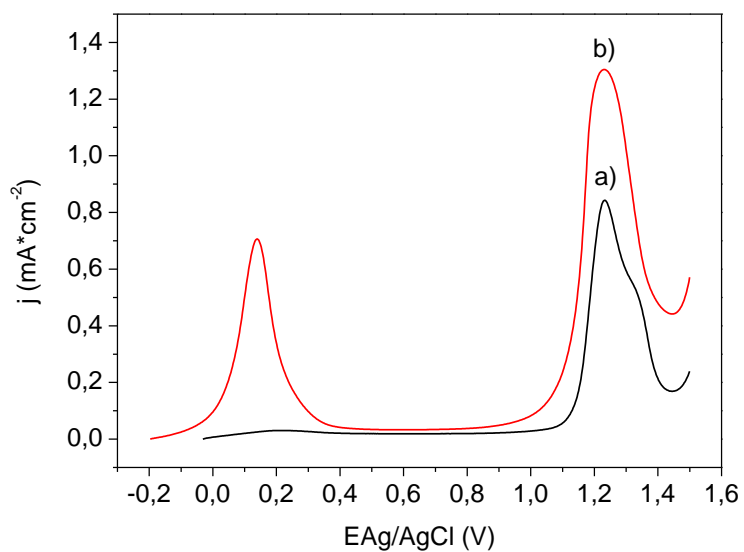


Figura 3.2 LSV de las películas de a) TiO₂ y b) N-TiO₂ (0.1M HClO₄, 50 ppm fenol, pH=1)

3.3.2 Propiedades fotoelectroquímicas de las películas compuestas TiO₂/OGr con la variación en el contenido de OGr El potencial a circuito abierto de las películas compuestas TiO₂/OGr se puede observar en la figura 3.3. Así como en el caso anterior, estas películas presentan el comportamiento típico de un semiconductor tipo n al disminuir su potencial a circuito abierto al encender la lámpara de radiación visible.

El proceso de estabilización del OCP de las películas con 1% y 3% de OGr presenta largos períodos de tiempo, entre 2500 s y 3000 s, con estados intermedios de equilibrio, por su parte la película con 5% de OGr presentó un tiempo de estabilización de 1300 s sin estados intermedios, comportándose de forma similar a la película de TiO_2 analizada anteriormente. La diferencia de OCP para las películas de 1%, 3% y 5 % de OGr fue de 0.65, 0.68 y 0.14 V, respectivamente, indicando un orden de fotorespuesta de la siguiente manera $\text{TiO}_2/3\text{OGr} > \text{TiO}_2/1\text{OGr} > \text{TiO}_2/5\text{OGr}$.

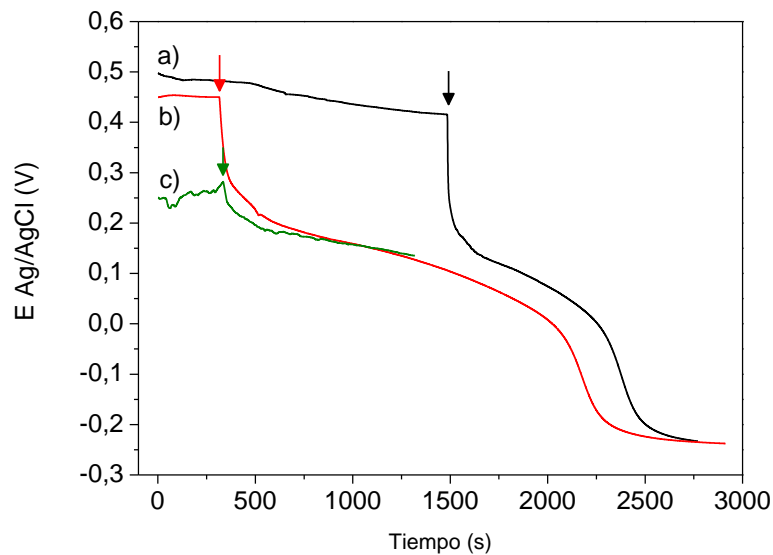


Figura 3. 3 Medidas de OCP de las películas de a) $\text{TiO}_2/1\text{OGr}$, b) $\text{TiO}_2/3\text{OGr}$ y c) $\text{TiO}_2/5\text{OGr}$ (0.1M HClO_4 , 50 ppm fenol, $\text{pH}=1$)

La figura 3.4 muestra las propiedades fotoelectroquímicas y el efecto del contenido de OGr de las películas compuestas TiO_2/OGr . En las curvas de LSV se puede observar un incremento en la fotocorriente a partir de 1.0 V, este aumento es debido a la oxidación de fenol que culmina con un máximo alrededor de 1.2 V para las tres películas, el máximo reportado es el límite por transferencia de masa del proceso de oxidación de fenol sobre los semiconductores.

Cuando el contenido de OGr en la película es menor que 3 %, se obtiene una densidad de fotocorriente baja, al introducir 3 % a la película la densidad de fotocorriente aumenta considerablemente, esto indica que el comportamiento fotoelectroquímico se mejora y la corriente de la electrooxidación fotoasistida de fenol es 6 veces mayor que la obtenida por la película $\text{TiO}_2/1\text{OGr}$. El mejoramiento de las propiedades fotoelectroquímicas de la película compuesta puede deberse a una unión entre el TiO_2 y el OGr, el OGr es un material aceptor de electrones y debido a su estructura de conjugación π puede transportar electrones fotoexcitados de la superficie de la película al sustrato.

Cuando el contenido de OGr sobrepasa el 3 %, el OGr, el exceso actúa como un centro de recombinación en la película de $\text{TiO}_2/5\text{OGr}$ y por lo tanto el comportamiento fotoelectroquímico se ve afectado obteniendo una menor densidad de fotocorriente, un comportamiento similar ha sido observado por Tang *et al.* [24].

Como en el caso anterior, las curvas de LSV de las tres películas analizadas permite identificar la contribución de la capa pasiva del AISI 304 en la cual se llevan a cabo procesos de oxidación de $\text{Fe}(0)$ a hidróxido de $\text{Fe}(\text{II})$, con un máximo para la película de $\text{TiO}_2/3\text{OGr}$ en valores de potencial menos positivos 0.15 V, y de oxidación de $\text{Cr}(\text{II})$ a $\text{Cr}(\text{VI})$ en valores más positivos y cercanos a la oxidación fotoasistida del fenol, con picos asimétricos cercanos a 1.3 V.

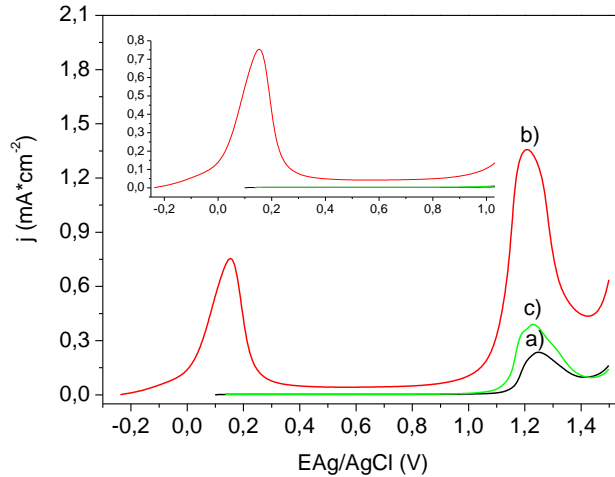


Figura 3. 4 LSV de las películas de a) $\text{TiO}_2/1\text{OGr}$, b) $\text{TiO}_2/3\text{OGr}$ y c) $\text{TiO}_2/5\text{OGr}$ (0.1M HClO_4 , 50 ppm fenol, $\text{pH}=1$)

El acercamiento que aparece en la figura como un incierto permite observar como la densidad de fotocorriente es mayor para la película de $\text{TiO}_2/3\text{OGr}$ desde valores muy cercanos al OCP, esta mayor fotocorriente insinúa que la fotogeneración del par e^-h^+ se facilita al introducir 3% de OGr, no es posible establecer una tendencia marcada de este comportamiento con respecto al contenido de OGr debido el comportamiento similar de las películas con 1 y 5 % de OGr.

3.3.3 Propiedades fotoelectroquímicas de las películas de $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$ con la variación en el contenido de OGr El potencial a circuito abierto de las películas compuestas $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$ se muestra en la figura 3.5, como se puede observar, el proceso de estabilización de las películas $\text{N-TiO}_2/1\text{OGr}$ y $\text{N-TiO}_2/5\text{OGr}$ es más rápido que el de la película $\text{N-TiO}_2/3\text{OGr}$, llegando a tardar entre 1200 s a 1400 s para las películas con 1 y 5 % de OGr mientras la película con 3 % llega a estabilizarse en 1700 s, además del tiempo de estabilización también se evidencia en esta última película la existencia de un estado intermedio de equilibrio.

La diferencia entre los OCP sin luz y al ser iluminados de cada película proporciona el Δ OCP, que en este caso presenta valores de 0.33, 0.62 y 0.17 para las películas de N-TiO₂/1OGr, N-TiO₂/3OGr y N-TiO₂/5OGr, respectivamente. Con esta información y la figura anteriormente comentada es posible establecer la fotorespuesta de las películas a la radiación visible, evidenciando una mayor fotorespuesta por parte de la película con 3 % de OGr, comportamiento similar al observado en el caso anterior con las películas de TiO₂/OGr.

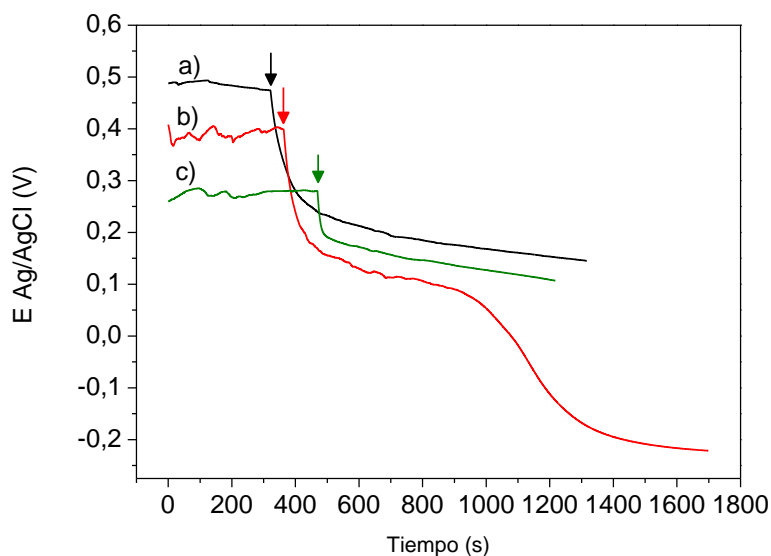


Figura 3. 5 Medidas de OCP de las películas de a) N-TiO₂/1OGr, b) N-TiO₂/3OGr y c) N-TiO₂/5OGr (0.1M HClO₄, 50 ppm fenol, pH=1)

La voltamperometría de barrido lineal de las películas de N-TiO₂/OGr se puede observar en la figura 3.6, en esta es posible observar la respuesta de estas películas compuestas al ser sometidas a un barrido de potencial.

Inicialmente se evidencia la presencia de un cambio en la densidad de corriente anódica hacia valores menos positivos para la película N-TiO₂/3OGr, este pico está asociado a la pasivación del sustrato mediante procesos de oxidación del

hierro (Fe(0) a Fe(II)) [22,23] que forma parte del sustrato como se ha podido observar en las secciones anteriores.

Hacia valores más positivos se presenta un máximo en la densidad de fotocorriente anódica para las tres películas, en 1.22 V para las películas N-TiO₂/1OGr y N-TiO₂/5OGr y de 1.24 V para la película N-TiO₂/3OGr, este máximo, como se ha visto anteriormente, presenta el límite por transferencia de masa de la electrooxidación fotoasistida de fenol. En estas películas la diferencia entre la densidad de fotocorriente obtenida al aumentar el contenido de OGr no es significativo, sin embargo se mantiene una preferencia por un 3 % ya que presenta un ligero aumento.

El proceso de pasivación del sustrato sobre el cual se deposita la película se evidencia también a valores más positivos de potencial, reportando un máximo para la película N-TiO₂/5OGr en 1.33 V y un ligero hombro en la película N-TiO₂/3OGr en el mismo valor, el proceso que ocurre en este punto ha sido reportado por otros autores, como la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) [22].

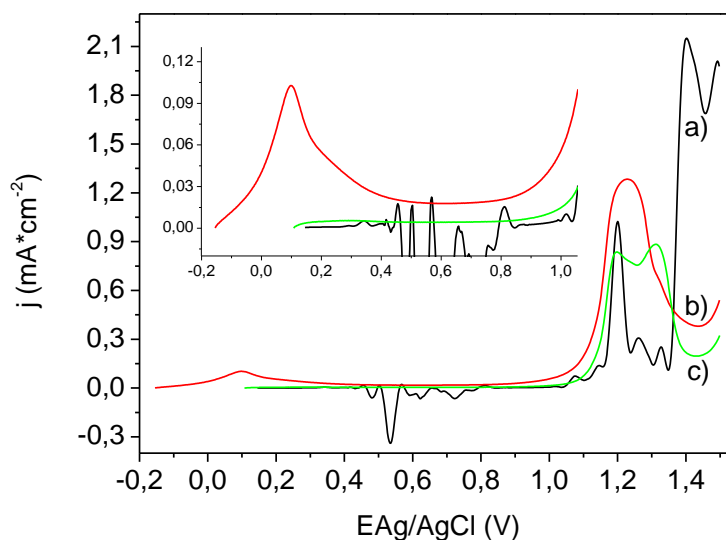


Figura 3. 6 LSV de las películas de a) N-TiO₂/1OGr, b) N-TiO₂/3OGr y c) N-TiO₂/5OGr (0.1M HClO₄, 50 ppm fenol, pH=1)

El incierto que se encuentra al interior de la figura 3.5 presenta la contribución de la formación de pares e^-h^+ a la fotocorriente de las tres películas desde el OCP hasta 1V, en este acercamiento se puede observar como la película con 1% de OGr presenta una baja densidad de fotocorriente, obviando las contribuciones por parte del ruido en el equipo en la toma de esta medida, al introducir 3% de OGr la densidad de fotocorriente aumenta, siendo 3 veces mayor que en la película de N-TiO₂/1OGr, en el material se promueve el transporte electrónico mejorado por el posible acople existente entre el TiO₂ y el OGr [25], en estas condiciones la recombinación de los pares electrón-hueco es inhibida de forma eficiente, lo cual resulta en más portadores de carga para formar especies oxidantes y promover la oxidación de fenol [26]. Sin embargo, al aumentar a 5% el contenido de OGr la densidad de fotocorriente disminuye de nuevo debido posiblemente a la acción de recombinación de los pares electrón-hueco promovida por el exceso de OGr. El efecto del contenido de OGr en las propiedades fotoelectroquímicas de materiales compuestos ha sido observada por Tang *et al.* [24].

3. 4 Conclusiones

Las películas delgadas de TiO₂, N-TiO₂, TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr depositadas sobre acero inoxidable 304 fueron satisfactoriamente prepradas. Las películas mostraron un comportamiento de semiconductor tipo n, la fotorespuesta en las películas compuestas fue mejorada debido el dopaje con nitrógeno del óxido de titanio y a la incorporación de grafeno. La fotorespuesta de las películas compuestas N-TiO₂/OGr fue mayor que las películas de TiO₂ bajo iluminación con luz visible.

La alta fotocorriente generada por la película compuesta se atribuye a una mejora en el transporte de electrones. La incorporación del OGr acoplado con el TiO₂, el OGr actúa como un eficiente aceptor y transportador de electrones fotogenerados, inhibiendo la recombinación de los pares e^-h^+ .

La película compuesta TiO_2/OGr con un 3% de grafeno mostró el mejor comportamiento fotoelectroquímico para llevar a cabo la oxidación de fenol. La electrolisis fotoasistida de fenol generó una mayor densidad de corriente debido a que el transporte electrónico fue más eficiente en la película de $\text{TiO}_2/3\text{OGr}$ que en la película de TiO_2 .

La mayor contribución en la formación de pares e^-h^+ se presentó al introducir 3% de OGr en la película compuesta de $\text{N-TiO}_2/3\text{OGr}$ generando una fotocorriente 3 veces mayor que en la película de $\text{N-TiO}_2/1\text{OGr}$, debido al incremento de especies oxidantes y a un eficiente transporte de electrones.

3.5 Referencias

- [1] Fujishima, A., and Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- [2] Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A. (2008). TiO_2 Photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63, 515-582.
- [3] Linsebigler, A.L., Lu, g. And Yates, J.T.Jr. (1995). Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735-758.
- [4] Matsumoto, T., Iyi, N., Kaneko, Y., Kitamura, K., Ishihara, S., Takasu, Y. and Murakami, Y. (2007). High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostearate nanocomposite. *Catalysis Today*, 120, 226-232.
- [5] Shah, S.I., Li, W., Huang, C.-P., Jung, O. and Ni, C. (2002). Study of Nd^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{4+} , and Fe^{3+} dopant effect on photoreactivity of TiO_2 nanoparticles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99(9), 6482-6486.
- [6] Wang, Y., Feng, C., Jin, Z., Zhang, J., Yang, j. and zhang, S. (2006). A novel N-

doped TiO₂ with High Visible Light photocatalytic Activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 260, 1-3.


[7] Sato, S. (1986). Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. *Chemical Physics Letters*, 123(1-2), 126-128.

[8] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, T. (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293, 269-271.

[9] Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O. and 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.

[10] Wang, Z.P., Cai, W.M., Hong, X.T., Zhao, X.L., Xu, F. and Cai, C.G. (2005). Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped TiO₂ suspensions with various light sources. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57(3), 223-231.

[11] Leary, R. and Westwood A. (2011). Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, 49, 741-772.

[12] Lambert, T.N., Chavez, C.A., Hernandez-Sanchez, B., Lu, P.,  Bell, N.S., Ambrosini, A., Friedman, T., Boyle, T.J., Wheeler, D.R. and Huber, D.L. (2009). Synthesis and Characterization of Titania-Graphene Nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 19812-19823.

[13] Straka, L., Yagodzinsky, Y., Kawakami, H., Romu, J., Ilola, R. and Hänninen, H. (2008). Open-circuit potentials as an indicator of damage of atomic layer deposited TiO₂ on AISI 304 stainless steel. *Thin Solid Films*, 517, 641-647.

[14] Lana-Villarreal, T., Mao, Y., Wong, S.S. and Gómez, R. (2010). Photoelectrochemical behaviour of anatase nanoporous films: effect of the nanoparticle organization. *Nanoscale*, 2, 1690-1698.

[15] Celis, Erika y Suesca, Julieth. Evaluación de la Etilendiamina y la Etanolamina como materiales dopantes en la preparación de películas de N-TiO₂ para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de

Química, 2012.

[16] Rey, Diana y Valenzuela, Eduard. Evaluación de películas semiconductoras de N-TiO₂ preparadas por el método sol-gel usando etóxido e isopropóxido de titanio (IV) en la oxidación de fenol por fotoelectrocatalisis. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2013.

[17] Archila, Katherin y Manosalva, Sergio. Preparación de películas semiconductoras de N-TiO₂ utilizando como precursores butóxido de titanio (IV) polímero, butóxido de titanio (IV) y etilendiamina para la oxidación del fenol en soluciones acuosas. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2013.

[18] Joya, Laura y Sequeda, Ingrid. Evaluación de películas semiconductoras de TiO₂ dopadas con amoniaco en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol con luz visible. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2014.

[19] Xavier, J.L.N., Ortega, E., Ferreira, J. Z., Bernardes, A. M. and Pérez-Herranz, V. (2011). An electrochemical Study of Phenol Oxidation in Acidic Medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 622-636.

[20] Alencar de Souza, R. B. and Martins, L. A. (2013). Phenol Electrooxidation in Different Supporting Electrolytes Using Boron-Doped Diamond Anodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 643-657.

[21] Enache, T. A. and Oliveira-Brett, A. M. (2011). Phenol And Para-Substituted Phenols Electrochemical Oxidation Pathways. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655(1), 9-16.

[22] Kocijan, A., Crtomir, D. and Jenko, M. (2009). The electrochemical study of duplex stainless steel in chloride solutions. *Materials and Technology*, 43(1), 39-42.

[23] Hrnčířaríková, L., Kerekeš, K., Híveš, J. and Gál, M. (2013). The Influence of Anode Composition on the Electrochemical Ferrate (VI) Production in Molten KOH. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 7768-7778.

[24] Tang, Y.B., Lee, C.S., Zeng-Tao Liu, J. X., Chen, Z. H., He, Z., Cao, Y. L., Yuan, G., Song, H., Chen, L., Luo, L., Cheng, H. L., Zhang, W. J., Bello, I. and Lee, S. T. (2010). Incorporation of Graphenes in Nanostructured TiO₂ Films via

Molecular Grafting for Dye-Sensitized Solar Cell Application. ACS Nano, 4, 3482–3488.

[25] Chen, L. C., Ho, Y. C., Guo, W. S., Huang, C. M. and Pan, T. C. (2009). Enhanced visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of phenol by carbon nanotube-doped TiO₂ electrodes. Electrochimica Acta, 54(15), 3884–3891.

[26] Khalid, N.R., Honga, Z., Ahmed, E., Zhang, Y., Chan, H. and Ahmad, M. (2012). Synergistic effects of Fe and graphene on photocatalytic activity enhancement of TiO₂ under visible light. Applied Surface Science, 258, 5827–5834.

Capítulo 4. Caracterización fisicoquímica de las películas de TiO₂, N-TiO₂, TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr y su aplicación en la oxidación fotoelectroquímica de fenol

Resumen

En este capítulo se analiza la caracterización fisicoquímica de las películas de de TiO₂, N-TiO₂, TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr empleando la técnica de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de reflectancia difusa (DRS). El comportamiento de las películas se analizó durante la electrolisis fotoasistida de fenol como molécula modelo.

4.1 Introducción

El fenol es ampliamente utilizado en diversas actividades como la producción de desinfectantes, fármacos, pesticidas, estabilizantes, antioxidantes [1], a su vez se encuentra en las corrientes de desecho de diversas industrias como las refinerías de petróleo, producción de resinas fenólicas, entre otras [2], el interés en la reducción de desechos así como la conservación del agua han ocasionado corrientes de desecho mucho más concentradas y tóxicas, causando un grave problema de contaminación ambiental ya que no es eliminado con los tratamientos biológicos convencionales debido a su característica recalcitrante y tóxica [3,4]. Es de suma importancia entonces la búsqueda de nuevos métodos que degraden estos compuestos tóxicos, recalcitrantes y no biodegradables.

Para eliminar la presencia de fenol se emplean diversas técnicas como la adsorción [5], destilación [3], la biodegradación [6] y la oxidación, este último proceso permite la degradación de fenol en compuestos más sencillos, las técnicas para llevar a cabo este proceso son diversas, destacándose entre ellas la

ozonación [9], la electroquímica[2,8] y la fotocátalisis[9,10] siendo estas últimas altamente estudiadas debido a la posibilidad de llevarlas a cabo en condiciones atmosféricas y a su alta eficiencia [8,11].

La fotoelectroquímica se propone como el método para llevar a cabo la oxidación del fenol, esta técnica presenta un mayor rendimiento en la oxidación de fenol que la fotocátalisis, ya que se eliminan los problemas de recombinación de los pares electrón/hueco (e^-/h^+) creando una sinergia con los procesos electroquímicos [12].

En este capítulo se presenta la caracterización fisicoquímica de las películas de N-TiO₂/OGr preparadas y analizadas en los capítulos anteriores y su evaluación en la oxidación fotoelectroquímica de fenol.

4.2. Parte experimental

4.2.1 Caracterización por difracción de rayos-X Las películas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, empleando la técnica de haz rasante (GIXRD), ajustando las muestras sobre la plataforma de la cuna de Euler del difractómetro BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría Da Vinci equipado con una radiación CuK α . El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se llevó a cabo mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Center for Diffraction Data* (ICDD) [13].

4.2.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) La morfología de las películas fue obtenida utilizando microscopía electrónica de barrido en un equipo Joel modelo Quanta FEG 650, utilizando un haz de campo de emisión de Schottky. El análisis elemental se llevó a cabo utilizando

espectroscopia de energía dispersiva (EDS), el modo electrón secundario con un detector EDAX APOLO X, la resolución fue de 126.1 eV.

4.2.3 Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa – UV-Vis (DRS) La determinación del ancho de banda del material preparado se llevó a cabo empleando espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) con la aproximación de Kubelka-Monk. La toma de datos se efectuó en el equipo UV-VIS Shimadzu PC 2401, equipado con una esfera de integración y BaSO₄ como referencia, realizando un barrido espectral de 200 a 800 nm.

4.2.4 Oxidación fotoelectroquímica de fenol en solución acuosa La evaluación de las películas de TiO₂, N-TiO₂, TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr se realizó en la reacción de oxidación fotoelectroquímica de fenol (50 ppm) en solución acuosa, en una celda de dos electrodos, utilizando como electrodo de trabajo la película y una lámina de acero AISI 304 totalmente limpia como contraelectrodo. La diferencia de potencial se estableció empleando una fuente de poder Agilent 08001, como fuente de radiación se utilizó una lámpara de halogenuros metálicos (Philips MHN-TD, 150 W) y el seguimiento de la corriente generada durante el proceso se llevó a cabo empleando un multímetro.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1 Caracterización por difracción de rayos-X Los perfiles de difracción de rayos X de las películas de TiO₂, N-TiO₂, TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr, se compararon con la lámina de acero inoxidable AISI 304 en la figura 4.1, para las películas de TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr se tomaron las de 3% de OGr para llevar a cabo las mediciones de DRX.

En el perfil de la película de TiO_2 es posible observar un pequeño pico en $2\theta \approx 25.5^\circ$, este pico aparece nuevamente en el perfil de la película de N-TiO_2 , este pico corresponde a la fase anatasa del TiO_2 [13,14], no es posible identificar otros picos correspondientes al TiO_2 en estas películas, las películas con OGr, por su parte, no presentan los picos representativos de ninguna de las fases del TiO_2 . La ausencia de estos picos se debe principalmente al grosor de la película, un respuesta similar ha sido reportada por Kääriäinen *et al.* [15], evidenciando como la intensidad de los picos de difracción son más claros a medida que las películas aumentan su grosor.

Los picos reportados en todos los perfiles en $2\theta = 44.1$ y 51.4 son característicos de la fase $\text{Ni}_{2.9}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.36}$ reportado para el acero AISI 304, mientras el pico a $2\theta = 65.2$ puede corresponder a Chromferide común para aceros de tipo 430 [16]

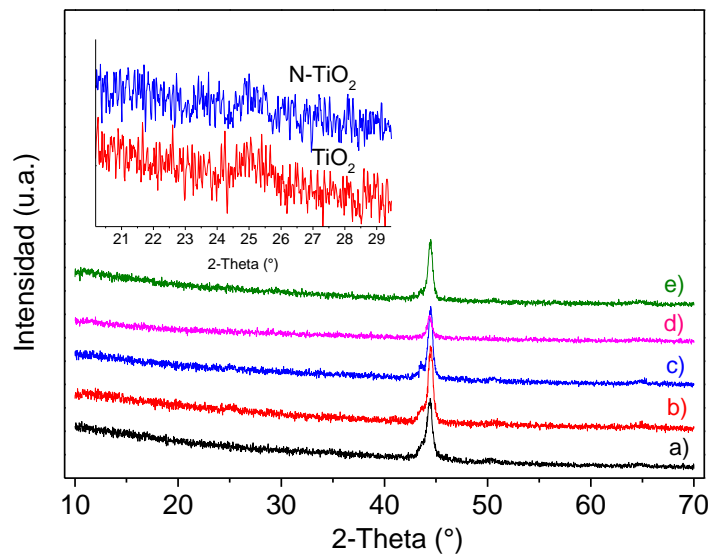


Figura 4. 1 Perfiles de difracción de a) AISI 304, b) TiO_2 , c) N-TiO_2 , d) TiO_2/OGr y e) $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$

4.3.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) En la figura 4.2 se encuentran las micrográficas de las películas de TiO_2 , N-TiO_2 ,

TiO₂/OGr y N-TiO₂/OGr, para las dos últimas se tomaron las películas con contenido de 3% de OGr.

Las películas analizadas se caracterizan por presentar un recubrimiento homogéneo, con algunas grietas, las cuales en su mayoría presentan una orientación preferencial debido a las líneas generadas durante el pretratamiento de la lámina de AISI 304, una superficie similar ha sido observada por otros autores, con grietas siguiendo la orientación de rayaduras procedentes de tratamientos mecánicos realizados sobre el soporte [16]. La existencia de esta orientación en las grietas indica que las líneas generadas durante el lijado son concentradores de estrés mecánico de las películas, facilitando la formación de estos defectos.

La morfología agrietada puede asociarse también a la contracción durante el tratamiento térmico, debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la película y el sustrato [17], el coeficiente para el TiO₂ en su fase anatasa suele reportarse con un valor de $10.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, cercano al correspondiente del AISI 304, el cual tiene un valor de $12.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, esto indica que la película de TiO₂ presenta probabilidad pequeña de presentar grandes grietas, lo cual se observa en la figura 4.2 a y 4.2c, una mayor cantidad de grietas se observa en las películas con contenido de nitrógeno, 4.2b y 4.2d, lo cual puede deberse a la inclusión de este dopante en la red cristalina de TiO₂, modificando los procesos de formación de la película.

En los insertos de las micrografías se muestra un acercamiento de cada película, en estos se tomaron medidas aproximadas del espesor de las películas, encontrando que las películas con nitrógeno, N-TiO₂ y N-TiO₂/OGr, presentan un mayor espesor que las películas de TiO₂ y TiO₂/OGr, con promedios de espesor

de 173, 160, 135 y 114 nm de la siguiente manera: N-TiO₂/OGr > N-TiO₂ > TiO₂ > TiO₂/OGr.

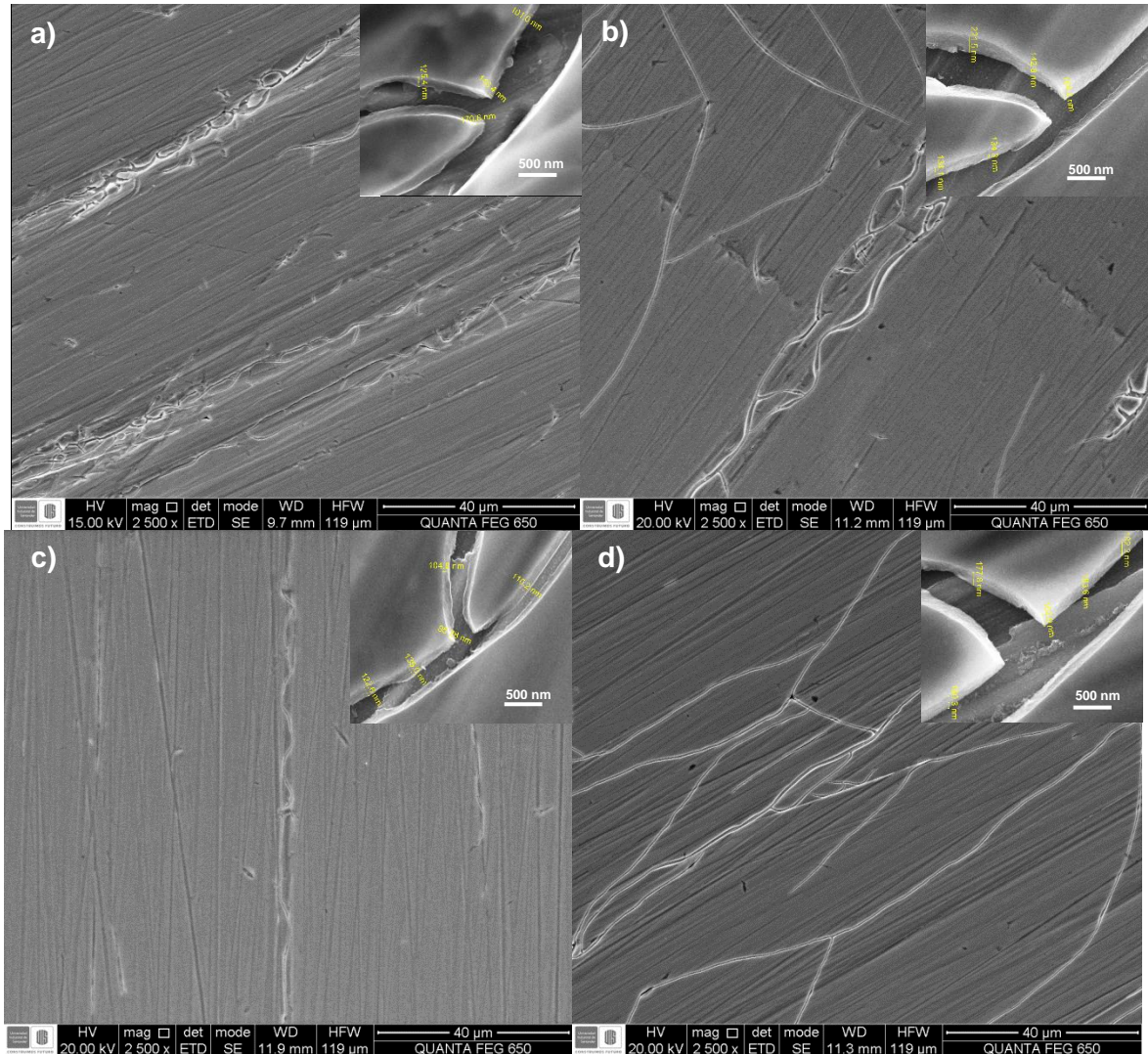


Figura 4. 2 Micrografías a 2500X de a) TiO₂, b) N-TiO₂, c) TiO₂/3OGr y d) N-TiO₂/3OGr

El mapeo por EDS de la película de N-TiO₂/3OGr se encuentra en la figura 4.3, en este se muestra que la dispersión de los átomos de titanio, oxígeno y carbono se encuentra homogénea a través de toda la muestra, con porcentajes de 3, 14 y 9 %, respectivamente. Por otra parte se observan grandes contribuciones en el

mapeo por parte de los átomos de Fe, Cr y Ni, los cuales hacen parte del sustrato de AISI 304.

La ausencia de nitrógeno en el mapeo de esta película puede ser consecuencia de que su señal es muy débil, debido a su tamaño y la cantidad que se agrega en la preparación del sol, por otro lado, esta señal suele ser solapada por la señal emitida por el titanio, haciendo muy difícil su identificación.

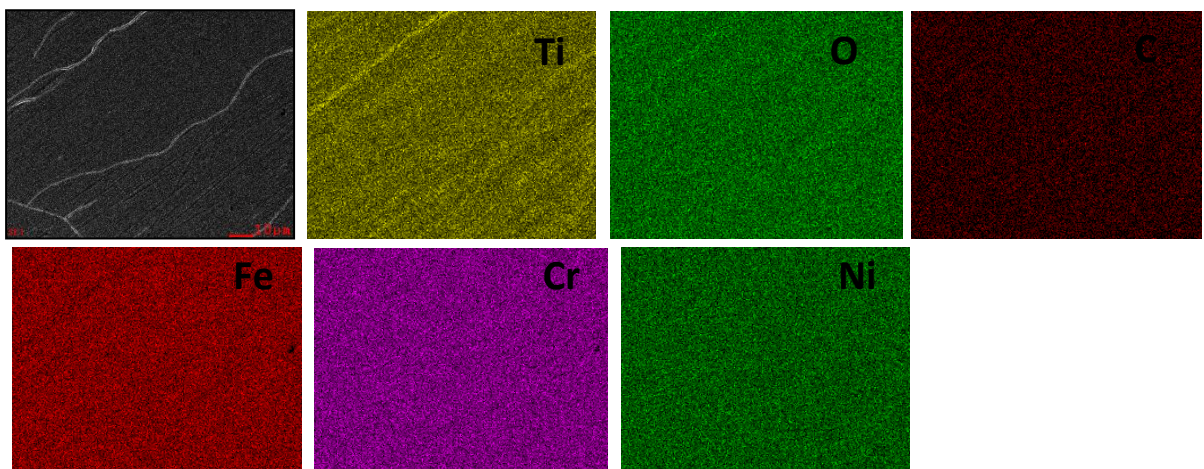


Figura 4. 3 Mapeo EDS de la película de N-TiO₂/3OGr

4.3.3 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa – UV-Vis

(DRS) La figura 4.4 muestra el espectro de reflectancia difusa de las películas de TiO₂, N-TiO₂, TiO₂/3OGr y N-TiO₂/3OGr, en ella se observa como es modificada la reflectancia del material al incluir nitrógeno en las películas de N-TiO₂ y N-TiO₂/OGr y al incluir OGr en la película de TiO₂/OGr, la cual presentó un comportamiento muy diferente a las otras películas.

La función de Kubelka-Munk se utilizó para estimar la energía del ancho de banda prohibida de las películas, graficando $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$ en el eje de las ordenadas y la energía de fotones (hv) en el eje de abscisas [18]. Los valores obtenidos son 3.27,

2.83 y 3.14 eV para las películas TiO_2 , N- TiO_2 y N- $\text{TiO}_2/3\text{OGr}$, respectivamente, debido al comportamiento inusual de la película de $\text{TiO}_2/3\text{OGr}$ no fue posible estimar este valor para este material.

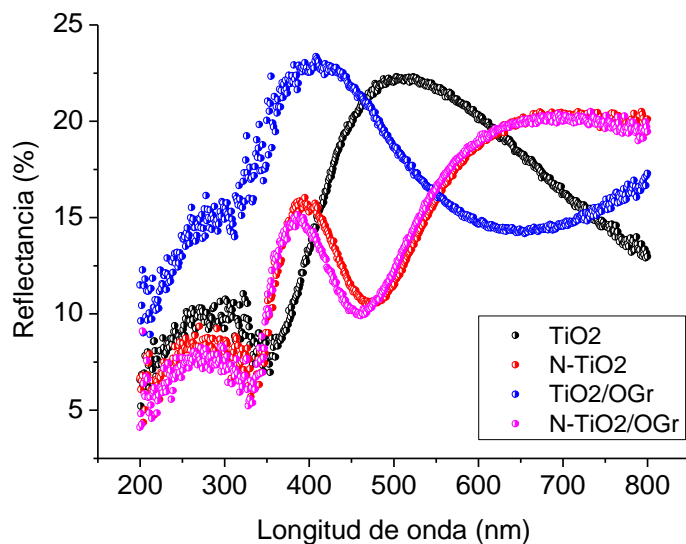


Figura 4. 4 DRS de las películas de TiO_2 , N- TiO_2 , $\text{TiO}_2/3\text{OGr}$ y N- $\text{TiO}_2/3\text{OGr}$

4.3.4 Oxidación fotoelectroquímica de fenol en solución acuosa La figura 4.5 presenta la degradación de fenol (50 ppm) llevada a cabo por los procesos de fotólisis, fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis, empleando una película de TiO_2 , en la gráfica se evidencia que no existe una contribución significativa por parte de la luz en la oxidación de fenol, por su parte la electrocatalisis y la fotocatalisis presentan un comportamiento similar, alcanzando una degradación de 24.28 y 21.08 % respectivamente, el proceso de fotoelectrocatalisis presentó una mayor degradación, corroborando la sinergia existente entre la actividad fotocatalítica del semiconductor y el paso efectivo de electrones a través del circuito externo gracias a la aplicación de la diferencia de potencial.

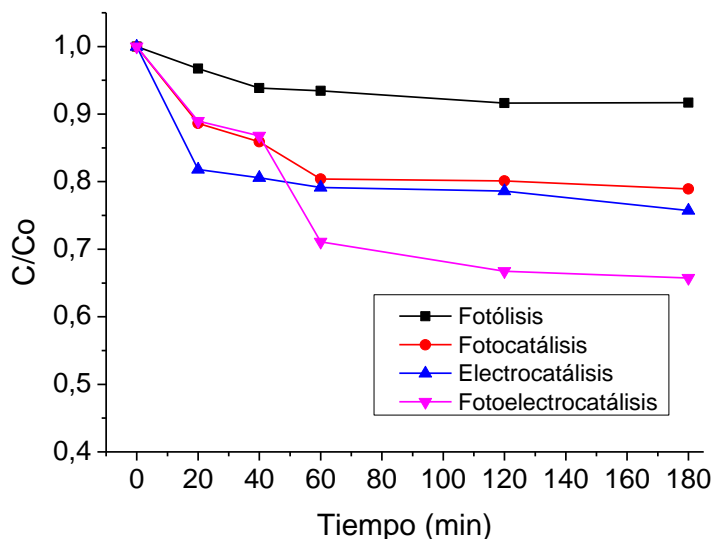


Figura 4. 5 Degradación de fenol comparativa de los procesos de fotólisis, fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis.

El cambio en la concentración de fenol con respecto al tiempo del proceso de oxidación llevado a cabo por las películas de TiO_2 , N-TiO_2 , $\text{TiO}_2/5\text{OGr}$ y $\text{N-TiO}_2/3\text{OGr}$ se muestra en la figura 4.6. Las películas modificadas con nitrógeno y OGr presentaron una mayor degradación que la película de TiO_2 , evidenciando una modificación en la sensibilidad del material compuesto para realizar este proceso, la película que mostró una mayor capacidad para oxidar el fenol fue la película de $\text{N-TiO}_2/3\text{OGr}$ con una degradación del 45 %, seguida por la película de $\text{TiO}_2/5\text{OGr}$ con 42 %. El comportamiento de las películas de TiO_2/OGr y $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$ con 1, 3 y 5 % de OGr se pueden observar en el Anexo 2.

En la tendencia de las curvas mostradas en la figura 4.6 es posible notar cómo, para las películas N-TiO_2 , $\text{TiO}_2/5\text{OGr}$ y $\text{N-TiO}_2/3\text{OGr}$ se alcanza la mayor degradación a los 20 minutos de reacción y a partir de este tiempo sigue una

estabilización, mientras el punto de mayor degradación se alcanza para la película de TiO_2 a los 60 minutos de iniciada la reacción.

Aunque la degradación de fenol no se ve significativamente favorecida por la inclusión de dopantes y transportadores de electrones como se esperaba, es posible evidenciar cambios en el comportamiento catalítico del material al incluir estos componentes en la red del TiO_2 .

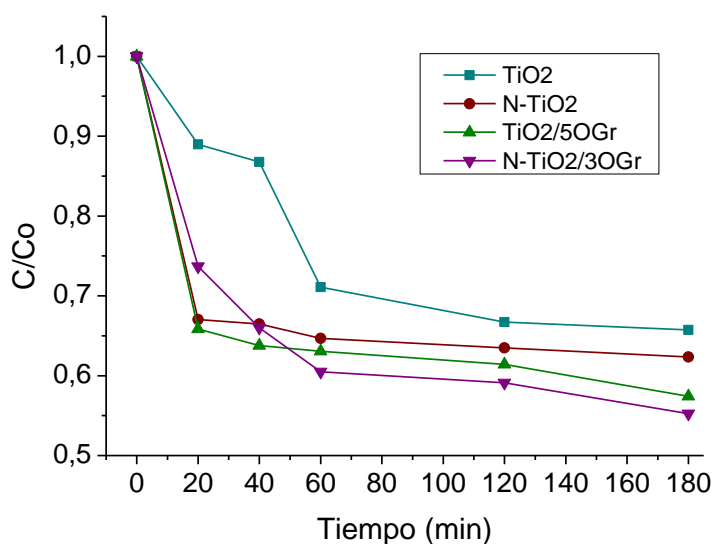


Figura 4. 6 Degradación de fenol de las películas de TiO_2 , N-TiO_2 , $\text{TiO}_2/5\text{OGr}$ y $\text{N-TiO}_2/3\text{OGr}$

4.4 Conclusiones

Las películas TiO_2 , N-TiO_2 , TiO_2/OGr y $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$ son delgadas y presentan un recubrimiento homogéneo con algunas grietas.

El band gap de las películas N-TiO_2 mostró que era posible su activación con luz visible, sin embargo en el caso de las películas de TiO_2 y $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$ aunque la energía del band gap corresponde a la luz ultravioleta las películas mostraron

activad durante la oxidación fotoelectroquímica de fenol bajo iluminación con luz visible.

El comportamiento fotoelectroquímico de las películas TiO_2 , N-TiO_2 , TiO_2/OGr y $\text{N-TiO}_2/\text{OGr}$ durante la oxidación de fenol en solución acuosa mostró que existente una sinergia entre la fotocatalisis y la electroquímica.

El dopaje con nitrógeno del óxido de titanio y la inclusión de OGr permitió un incremento en la degradación fotoelectroquímica de fenol en solución acuosa, evidenciando un mejor transporte de electrones a través de la red de TiO_2 y haciendo más efectivo el proceso de oxidación.

4.5 Referencias

[1] Bing, N., Yuhuan, J., Wengcong, L. and Guozhenh, L. (2009). Predicting toxic action mechanisms of phenols using AdaBoost Learner. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 96, 43-48.

[2] Wang, Y.-Q, Bin, G. and Xu, W.-L. (2009). Electro-catalytic degradation of phenol on several metal-oxide anodes. *Journal of Hazardous Materials* 162 1159-1164.

[3] Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C. and Arrighi, L. (2008). Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 265-288.

[4] Guan, Q., Wei, C., Shi, H., Wu, C. and Chai, X.-S. (2011). Partial oxidative gasification of phenol for hydrogen in supercritical water. *Applied Energy* 88 2612-2616.

[5] Soto, M.L., Moure, A., Domínguez, H. and Parajó, J.C. (2011). Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering* 105 (2011) 1-27.

- [6] Mordocco, A., Kuek, C. and Jenkins, R. (1999). Continuous degradation of phenol at low concentration using immobilized *Pseudomonas putida*. *Enzyme and Microbial Technology* 25 530-536.
- [7] Chedeville, O., Debacq, M., Ferrante, M. and Porte, C. (2007). Use of an ejector for phenol containing water treatment by ozonation. *Separation and Purification Technology*, 57, 201-208.
- [8] Feng, Y.J. and Li, X.Y. (2003). Electrocatalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. *Water Research*, 37, 2399-2407.
- [9] Gomes, S.C. and Luís, F.J. (2009). Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol-gel TiO₂ under UV irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 305, 147-154.
- [10] Ahmed, S., Rasul, M.G. and Martens, W.N. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, 261, 3–18.
- [11] Parag, R.G. and Aniruddha, B.P. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501–55.
- [12] Park, H., Bak, A., Ahn, Y.Y., Choi, J. and Hoffmann, M.R. (2012.) Photoelectrochemical performance of multi-layered BiO_x-TiO₂/Ti electrodes for degradation of phenol and production of molecular hydrogen in water. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 47-54.
- [13] Power Diffraction File. International Centre for Diffraction Data. Database.
- [14] Guo, J., Zhu, S., Chen, Z., Li, Y., Yu, Z., Liu, Q., Li, J., Feng, C. and Zhang, C. (2011). Sonochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles on graphene for use as photocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 1082-1090.
- [15] Kääriäinen, M.-L., Kääriäinen, T.O. and Cameron, D.C. (2009). Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties. *Thin solid Films*, 517, 6666-6670.
- [16] Sokolov, S., Ortel, E., Radnik, J., and Kraehnert, R. (2009). Influence of steel composition and pre-treatment conditions on morphology and microstructure of

TiO₂ mesoporous layers produced by dip coating on steel substrates. *Thin Solid Films*, 518, 27–35.

[17] Jagtap, N., Bhagwat, M., Awati, P. and Ramaswamy, V. (2005). Characterization of nanocrystalline anatase titania: an in situ HTXRD study. *Thermochimica Acta*, 427(1-2), 37–41.

[18] López, R. and Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel and Technology*, 61, 1-7.

CONCLUSIONES GENERALES

Las películas de N-TiO₂/OGr preparadas por el método sol-gel y la técnica *dip-coating* presentan propiedades fotoelectroquímicas llamativas en la electrooxidación fotoasistida de fenol, siendo N-TiO₂/3OGr la película que genera las mayores fotocorrientes en este proceso, la cual es 3 veces la obtenida por la película de TiO₂.

Las contribuciones, por parte de los procesos de pasivación que ocurren en el sustrato, a las densidades de corriente reportadas, no permiten establecer de una forma clara todas las propiedades fotoelectroquímicas de las películas al incluir elementos dopantes a la red de TiO₂. Los óxidos que se forman sobre la superficie del AISI 304 impiden el paso libre de los electrones fotogenerados al circuito externo generando trampas de electrones indeseadas en el sistema.

BIBLIOGRAFÍA

Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, T. (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293, 269-271.

Ahmed, S., Rasul, M.G. and Martens, W.N. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, 261, 3-18.

Akpan, U.G. and Hameed, B.H. (2010). The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 375, 1-11.

Alencar de Souza, R. B. and Martins, L. A. (2013). Phenol Electrooxidation in Different Supporting Electrolytes Using Boron-Doped Diamond Anodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 643-657.

Archila, Katherin y Manosalva, Sergio. Preparación de películas semiconductoras de N-TiO₂ utilizando como precursores butóxido de titanio (IV) polímero, butóxido de titanio (IV) y etilenodiamina para la oxidación del fenol en soluciones acuosas. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2013.

Berger, T., Lana-Villarreal, T., Monllor-Satoca, D. and Gómez, R. (2007). An Electrochemical Study on the Nature of Trap States in Nanocrystalline Rutile Thin Films. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(27), 9936-9942.

Bing, N., Yuhuan, J., Wengcong, L. and Guozhenh, L. (2009). Predicting toxic action mechanisms of phenols using AdaBoost Learner. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 96, 43-48.

Brinker, C.J., Keefer, K.D., Scafer, D.W. and Ashley, C.S. (1982). Sol-Gel Transitions in simple Silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, 47-64.

Brinker, C.J., Scherer, G.W. *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (1990). Academic Press, Elsevier. (1-59).

Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C. and Arrighi, L. (2008). Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 265-288.

Carp, O., Huisman, C.L. and Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177.

Celis, Erika y Suesca, Julieth. Evaluación de la Etilendiamina y la Etanolamina como materiales dopantes en la preparación de películas de N-TiO₂ para la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2012.

Chedeville, O., Debaq, M., Ferrante, M. and Porte, C. (2007). Use of an ejector for phenol containing water treatment by ozonation. *Separation and Purification Technology*, 57, 201-208.

Chen, L. C., Ho, Y. C., Guo, W. S., Huang, C. M. and 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. And Mao, S.S. (2007). *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891-2959.

Ciobanu, M., Wilburn, J.P., Krim, M.L. and Cliffl, D.E. (2007). Handbook of Electrochemistry. Elsevier.

Cong, Y., Long, M., Cui, Z., Li, X., Dong, Z., Yuan, G. and Zhang, J. (2013). Anchoring a uniform TiO₂ layer on graphene oxide sheets as an efficient visible light photocatalyst. Applied surface Science, 282, 400-407.

Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M.C. and Giamello, E. (2007). N-doped TiO₂: Theory and experiment. Chemical Physics, 339, 44-56.

Díaz, B., Freire, L., Montemor, M. F. and Nóvoa, X. R. (2013). Oxide Film Growth by CSV on AISI 316L: a Combined Electrochemical and Analytical Characterization. Journal of the Brazilian Chemical Society, 24(8), 1246-1258.

Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W. and Ruoff R.S. (2010). The chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews, 39, 228-240.

Enache, T. A. and Oliveira-Brett, A. M. (2011). Phenol and Para-Substituted Phenols Electrochemical Oxidation Pathways. Journal of Electroanalytical Chemistry, 655(1), 9-16.

Fan, W., Lai, Q., Zhang, Q. and Wang, Y. (2011). Nanocomposites of TiO₂ and Reduced Graphene Oxide as Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution. Journal of Physical Chemistry C, 115, 10694-10701.

Feng, Y.J. and Li, X.Y. (2003). Electrocatalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. Water Research, 37, 2399-2407.

Ferreira, M. G. S., Belo, M. Da C., Hakiki, N. E., Goodlet, G., Montemor, M. F. and Simões, A. M. P. (2002). Semiconducting Properties of Oxide and Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel and Alloy 600. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13(4), 433-440.

Fujishima, A., and Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38.

Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A. (2008). TiO₂ Photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63, 515-582.

Gomes, S.C. and Luís, F.J. (2009). Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol-gel TiO₂ under UV irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 305, 147-154.

Guan, Q., Wei, C., Shi, H., Wu, C. and Chai, X.-S. (2011). Partial oxidative gasification of phenol for hydrogen in supercritical water. *Applied Energy* 88 2612-2616.

Guo, J., Zhu, S., Chen, Z., Li, Y., Yu, Z., Liu, Q., Li, J., Feng, C. and Zhang, C. (2011). Sonochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles on graphene for use as photocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 1082-1090.

Han, F., Kambala, V.S.R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D. and Naidu, R. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, 359, 25-40.

Haupt, S. and Strehblow, H.-H. (1995). A Combined Surface Analytical and Electrochemical study of the Formation of Passive Layers on Fe/Cr Alloys in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science*, 37(1), 43-54.

Henderson, M.A. (2011). A Surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*, 66, 185-297.

Hrnčířová, L., Kerekeš, K., Híveš, J. and Gál, M. (2013). The Influence of Anode Composition on the Electrochemical Ferrate (VI) Production in Molten KOH. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 7768-7778.

Hummers, W.S. and Offeman, R.E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of The American Chemical Society*, 80 (6), 1339-1339.

Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O. and 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.

Iwase, A., Ng, Y.H., Ishiguro, Y., Kudo, A. and Amal, R. (2011). Reduced Graphene Oxide as a Solid-State Electron Mediator in Z-Scheme Photocatalytic Water Splitting under Visible Light. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 11054-11057.

Jagadale, T.C., Takale, S.P., Sonawane, R.S., Joshi, H.M., Patil, S.I., Kale, B.B. and Ogale, S.B. (2008). N-Doped TiO₂ Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method. *Journal of Physical Chemistry*, 112(37), 14595-14602.

Jagtap, N., Bhagwat, M., Awati, P. and Ramaswamy, V. (2005). Characterization of nanocrystalline anatase titania: an in situ HTXRD study. *Thermochimica Acta*, 427(1-2), 37-41.

Jegdic, B., Drazic, D. M. and Popic, J. P. (2006). Corrosion potential of 304 stainless steel in sulfuric acid. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 71(5), 543-551.

Joya, Laura y Sequeda, Ingrid. Evaluación de películas semiconductoras de TiO₂ dopadas con amoníaco en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol con luz visible. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2014.

Kääriäinen, M.-L., Kääriäinen, T.O. and Cameron, D.C. (2009). Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties. *Thin solid Films*, 517, 6666-6670.

Kamat, P.V., Tvrdy, K., Baker, D.R., et al. (2010). Beyond Photovoltaics: Semiconductor Nanoarchitectures for Liquid-Junction Solar Cells. *Chemical Reviews*, 110, 6664-6688.

Khalid, N.R., Honga, Z., Ahmed, E., Zhang, Y., Chan, H. and Ahmad, M. (2012). Synergistic effects of Fe and graphene on photocatalytic activity enhancement of TiO₂ under visible light. *Applied Surface Science*, 258, 5827-5834.

Kocijan, A., Crtomir, D. and Jenko, M. (2009). The electrochemical study of duplex stainless steel in chloride solutions. *Materials and Technology*, 43(1), 39-42.

Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Mohan, R. and Kim, S.-J. (2012). Investigation of Raman and photoluminescence studies of reduced graphene oxide sheets. *Applied Physics A*, 106, 501-506.

Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Kim, G.-S. and Kim, S.J. (2012). A One Step Hydrothermal Approach for the Improved Synthesis of Graphene Nanosheets. *Current Nanoscience*, 8, 934-938.

Lambert, T.N., Chavez, C.A., Hernandez-Sanchez, B., Lu, P., Bell, N.S., Ambrosini, A., Friedman, T., Boyle, T.J., Wheeler, D.R. and Huber, D.L. (2009). Synthesis and Characterization of Titania-Graphene Nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 19812-19823.

Lana-Villarreal, T., Mao, Y., Wong, S.S. and Gómez, R. (2010). Photoelectrochemical behaviour of anatase nanoporous films: effect of the nanoparticle organization. *Nanoscale*, 2, 1690-1698.

Leary, R. and Westwood A. (2011). Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, 49, 741-772.

Li, D., Müller, M.B., Gilje, S., Kaner, R.B. and Wallace, G.G. (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3, 101-105.

Linsebigler, A.L., Lu, g. And Yates, J.T.Jr. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735-758.

López, R. and Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel and Technology*, 61, 1-7.

Mabbott, G.A. (1983). An Introduction to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 697-701.

Maloy, J.T. (1983). Factors Affecting the Shape of current-Potential Curve. *Journal of Chemical Education*, 60(4), 285-289.

Martínez-Orozco, R.D., Rosu, H.C., Lee S-W. and Rodríguez-González, V. (2013). Understanding the adsorptive and photoactivity properties of Ag-graphene oxide nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 263P, 52-60.

Matsumoto, T., Iyi, N., Kaneko, Y., Kitamura, K., Ishihara, S., Takasu, Y. and Murakami, Y. (2007). High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostearate nanocomposite. *Catalysis Today*, 120, 226-232.

Mordocco, A., Kuek, C. and Jenkins, R. (1999). Continuous degradation of phenol at low concentration using immobilized *Pseudomonas putida*. *Enzyme and Microbial Technology* 25 530-536.

Muthirulan, P., Devi, C.N. and Sundaram, M.M. (2013). A green approach to the fabrication of titania-graphene nanocomposites: Insights relevant to efficient photodegradation of Acid Orang 7 dye under solar irradiation, Article in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.11.036>.

Ng, Y.H., Lightcap, I.V., Goodwin, K., Matsumura, M. and Kamat, P.V. (2010). To What Extent Do Graphene Scaffolds Improve the Photovoltaic and Photocatalytic Response of TiO₂ Nanostructured Films?, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 2222-2227.

Nguyen-Phan, T.-D., Pham, V.H., Shin, E.W., Pham, H.-D., Kim, S., Chung, J.S., Kim, E.J. and Hur, S.H. (2011). The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, 170, 226-232.

Nishikiori, H., Fukusawa, Y., Yokosuka, Y. and Fujii, T. (2011). Nitrogen doping into titanium dioxide by the sol-gel method using nitric acid. *Research on Chemical Intermediates*, 37(8), 869-881.

Ohko, Y., Saitoh, S., Tatsuma, T. and Fujishima, A. (2001). Photoelectrochemical Anticorrosion and Self-Cleaning Effect on TiO₂ Coating for type 304 Stainless Steel. *Journal of the electrochemical Society*, 148(1), B24-B28.

Parag, R.G. and Aniruddha, B.P. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-55.

Park, H., Bak, A., Ahn, Y.Y., Choi, J. and Hoffmann, M.R. (2012.) Photoelectrochemical performance of multi-layered BiO_x-TiO₂/Ti electrodes for degradation of phenol and production of molecular hydrogen in water. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 47-54.

Peng, F., Cai, L., Huang, L, Yu, H. and Wang, H. (2008). Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1657-1664.

Petit, R.B. and Brinker, C.J. (1986). Use of Sol-Gel Thin Films in Solar Energy Applications. *Solar energy Materials*, 14, 269-287.

Power Diffraction File. International Centre for Diffraction Data. Database.

Rey, Diana y Valenzuela, Eduard. Evaluación de películas semiconductoras de N-TiO₂ preparadas por el metodo sol-gel usando etóxido e isopropóxido de titanio (IV) en la oxidación de fenol por fotoelectrocatalisis. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química, 2013.

Sakka, S. Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing, characterization and Applications. Volume I Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers. (1-57).

Sarantopoulos, C., Gleizes, A.N. and Maury, F. (2009). Chemical vapor deposition and characterization of nitrogen doped TiO₂ thin films on glass substrates. Thin Solid Films, 518, 1299-1303.

Sato, S. (1986). Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. Chemical Physics Letters, 123(1-2), 126-128.

Shah, S.I., Li, W., Huang, C.-P., Jung, O. and Ni, C. (2002). Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺, and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 99(9), 6482-6486.

Shah, S.I., Li, W., Huang, C.-P., Jung, O. and Ni, C. (2002). Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺, and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 99(9), 6482-6486.

Silveyra, R., De La Torre, L., Antúnez, W., Collins, V. and Elgézabal, A.A. (2005). Doping of TiO₂ with nitrogen to modify the interval of photocatalytic activation towards visible radiation. Catalysis Today, 100-108, 602-605.

Sokolov, S., Ortel, E., Radnik, J., and Kraehnert, R. (2009). Influence of steel composition and pre-treatment conditions on morphology and microstructure of TiO₂ mesoporous layers produced by dip coating on steel substrates. Thin Solid Films, 518, 27-35.

Soto, M.L., Moure, A., Domínguez, H. and Parajó, J.C. (2011). Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering* 105 (2011) 1-27.

Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.B.T. and Ruoff, R.S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 1558-1565.

Straka, L., Yagodzinsky, Y., Kawakami, H., Romu, J., Ilola, R. and Hänninen, H. (2008). Open-circuit potentials as an indicator of damage of atomic layer deposited TiO₂ on AISI 304 stainless steel. *Thin Solid Films*, 517, 641-647.

Streethawong, T., Laehsalee, S. and Chavadej, S. (2008). Comparative investigation of mesoporous-and-non-mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystals for photocatalytic H₂ production over N-doped TiO₂ under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5947-5957.

Tang, Y.B., Lee, C.S., Zeng-Tao Liu, J. X., Chen, Z. H., He, Z., Cao, Y. L., Yuan, G., Song, H., Chen, L., Luo, L., Cheng, H. L., Zhang, W. J., Bello, I. and Lee, S. T. (2010). Incorporation of Graphenes in Nanostructured TiO₂ Films via Molecular Grafting for Dye-Sensitized Solar Cell Application. *ACS Nano*, 4, 3482-3488.

Van Benschoten, J.J., Lewis, J.Y., Heineman, W.R., Rostom, D.A. and Kissinger, P.T. (1983). Cyclic Voltammetry Experiment. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 772-776.

Wang, F. and Zhang, K. (2012). Physicochemical and photocatalytic activities of self-assembling TiO₂ nanoparticles on nanocarbons surface. *Current Applied Physics*, 12, 346-352.

Wang, P., Ao, Y., Wang, C., hou, J. and Qian, J. (2012). Enhanced photoelectrocatalytic activity for dye degradation by graphene-titania composite film electrodes, 223-224, 79-83.

Wang, Y.-Q, Bin, G. and Xu, W.-L. (2009). Electro-catalytic degradation of phenol on several metal-oxide anodes. *Journal of Hazardous Materials* 162 1159-1164.

Wang, Y., Feng, C., Jin, Z., Zhang, J., Yang, j. and zhang, S. (2006). A novel N-doped TiO₂ with High Visible Light photocatalytic Activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 260, 1-3.

Wang, Z.P., Cai, W.M., Hong, X.T., Zhao, X.L., Xu, F. and Cai, C.G. (2005). Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped TiO₂ suspensions with various light sources. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57(3), 223-231.

Wu, Z., Dong F., Zhao Weirong, et al. (2008). Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO₂ nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 57-63.

Xavier, J.L.N., Ortega, E., Ferreira, J. Z., Bernardes, A. M. and Pérez-Herranz, V. (2011). An electrochemical Study of Phenol Oxidation in Acidic Medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 622-636.

Yang, H.B., Guo, C.X., Guai, G.H., Song, Q.L., Jiang, S.P. and Li, C.M. (2011). Reduction of Charge Recombination by an Amorphous Titanium Oxide Interlayer in Layered Graphene/Quantum_Dots Photochemical Cells. *Applied Materials and Interfaces*, 3, 1940-1945.

Yin S., Aita Y., Komatsu M., et al. (2006). Visible-light induced photocatalytic activity of TiO₂-nNy prepared by solvothermal process in urea-alcohol system. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2735-2742.

Zaleska, A. (2008). Doped TiO₂: A review. *Recent Patents on Engineering*, 2(3), 157-164.

Zoppi, R.A., Trasferetti, B.C. and Davanzo C.U. (2003). Sol-gel titanium dioxide thin films on platinum substrates: preparation and characterization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 544, 47-57.

ANEXOS
Anexo A

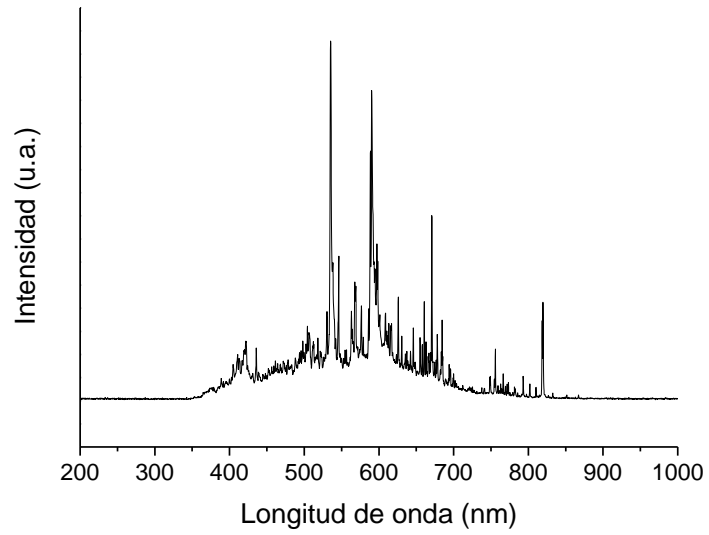


Figura A1 Espectro de emisión de la fuente de luz visible

Anexo B

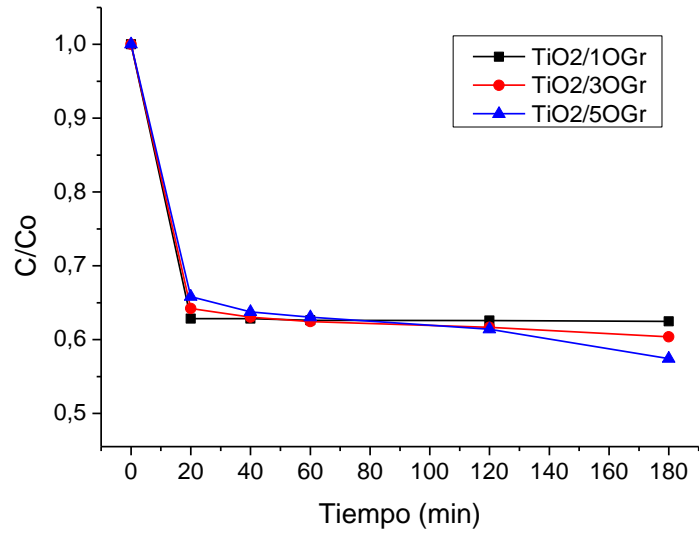


Figura B1 Degradación de fenol de las películas de TiO₂/10Gr, TiO₂/30Gr y TiO₂/50Gr

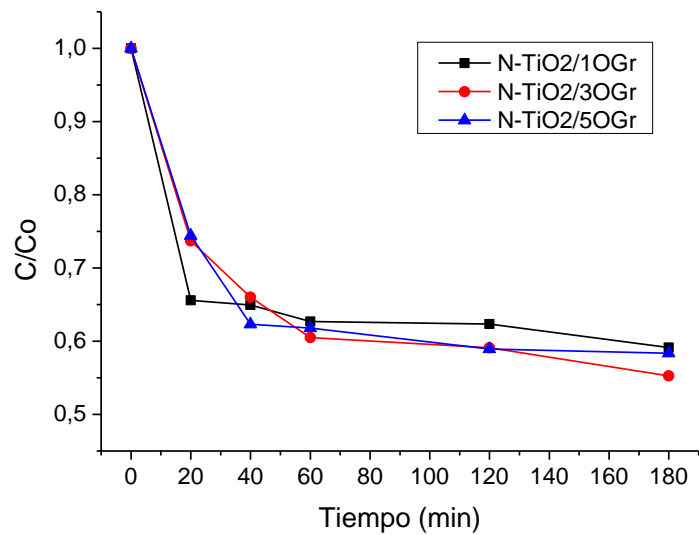


Figura B2 Degradación de fenol de las películas de N-TiO₂/10Gr, N-TiO₂/30Gr y N-TiO₂/50Gr