

**Efecto de la temperatura de calcinación de nanotubos de TiO₂ sobre su actividad
fotocatalítica y sus propiedades fotoelectroquímicas**

Mauricio José Sánchez Rodríguez

Trabajo de grado para obtener el título de Ingeniero Químico

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Dr. En Química

Codirectores

Kevin Leandro Rosas Barrera

MSc. en Ingeniería Química

Célia de Fraga Malfatti

Dra. Ingeniería de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

A mis padres, Fernando Antonio Sánchez Castellón y Rossana Elena Rodríguez Santana, quienes me han inculcado el amor por el estudio y por alcanzar todo aquello que me he propuesto en la vida.

A mi hermana Fátima María Sánchez, quien ha sido mi motor para salir adelante, mi motivación más grande y que orgullo me da poder compartir este logro de tu mano.

A mi hermano Salvador, quien ha sido luz en el camino para una familia que tanto te ama.

A mi mamá Deya, quién con su amor y dedicación me enseñó a leer, escribir y hasta las tablas de multiplicar sentados por la tarde en su mecedora, a usted le debo fuerza y valentía para salir y lograrlo.

A mi novia Clara, gracias por el apoyo incondicional en cada proceso que vivimos y darme esas palabras de aliento para conseguir este título.

A mi abuela Midia por su legado de enseñanza que ha trascendido generaciones.

A mi tía Emilse Sánchez a quién le debo ese primer paso para conseguir esta meta, gracias por entregarme su confianza y darme autonomía para escoger el camino que me dictaba mi corazón.

A mis tíos Jesús Sánchez, Jorge Sánchez, Ligia Sánchez e Iveth Sánchez quienes a través de los años han educado a miles de niños, siempre con un mensaje de esperanza.

A mis Tíos Rafael Rodríguez, Fernando Clavijo y Erika Rodríguez por ser unos padres y una madre para mí, incondicionales y dispuestos a darlo todo por su familia, les agradecemos demasiado.

A la familia López Roa, mis agradecimientos y respeto por ser ejemplo de superación y unión familiar. ¡Gracias!

Mauricio Sánchez

Agradecimientos

A Dios y al doctor José Gregorio Hernández, por iluminar cada una de mis decisiones y haberme brindado la oportunidad de culminar con excelencia mis estudios de pregrado como Ingeniero Químico.

A mi familia, por ser el soporte para cada sueño y cada oportunidad que me brinda la vida y enseñarme desde el ejemplo que debemos luchar por lo que vale la pena.

A mi director, el Dr Julio Andrés Pedraza Avella, quien me ha brindado la oportunidad junto al grupo de investigación GIMBA-UIS de hacer parte de sus investigaciones y su asesoramiento en el manejo de sus equipos.

A mi codirector el profesor Kevin Leandro Rosas Barrera por la confianza y disposición de enseñar y contribuir positivamente en el proceso de construcción de este proyecto.

A la escuela de ingeniería química, por brindar una educación de excelencia, para ser profesionales destacados y a la Universidad Industrial de Santander y el apoyo de Relaciones exteriores por las ayudas para acceder a la pasantía de investigación, realizada en Brasil.

A la Dra Célia de Fraga Malfatti, por su confianza y ayuda al momento de realizar la pasantía de investigación en su laboratorio de investigación en corrosión -LAPEC y a todos los estudiantes que hacían parte de diferentes proyectos dentro del laboratorio, quienes aportaron conocimiento al momento de la experimentación, en especial Louise Brasil, Janice Adamski, Alexander Bervian y Leonardo Marasca.

Tabla de Contenido

	pág.
Introducción	14
1. Objetivos	16
1.1 Objetivo General	16
1.2 Objetivos Específicos.....	16
2. Marco Teórico y Estado del Arte.....	17
2.1 Fotocatálisis y TiO ₂	17
2.1.1 Ventajas de la fotocatálisis.....	18
2.2 Tratamiento Térmico	19
2.3 Fotocatálisis y fotoelectrocatalisis en la oxidación del metanol sobre nanotubos de TiO ₂	20
3. Metodología Experimental.....	22
3.1 Síntesis de nanotubos de TiO ₂	22
3.3 Caracterización morfológica y óptica	24
3.5 Evaluación Fotocatalítica.....	25
4. Resultados y Discusiones.....	26
4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (<i>SEM</i>).....	26
4.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	28
4.3 Espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa	29

4.4 Potencial de Circuito Abierto (<i>OCP</i>).....	30
4.5 Voltimetría Lineal De Barrido (<i>LSV</i>).....	33
4.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (<i>EIS</i>).....	35
4.7 Cronoamperometría (<i>CA</i>).....	37
4.8 Evaluación de la actividad fotocatalítica	39
5. Conclusiones.....	42
6. Recomendaciones	43
Referencias Bibliográficas	44
Apéndices.....	50

Lista de Figuras

<i>Figura 1.</i> Principio básico de fotocatalisis (Bora & Mewada, 2017)	19
<i>Figura 2.</i> Diagrama de la transformación de la fase anatasa a rutilo y la evolución morfológica de las muestras (Yu & Wang, 2010).	20
<i>Figura 3.</i> Esquema representativo al proceso fotocatalítico del metanol. Fotooxidación en la superficie de monocristales de anatasa TiO ₂ (101) (Ahmed, Kandiel, & Bahnemann, 2011)	22
<i>Figura 4.</i> Esquema de la metodología experimental	22
<i>Figura 5.</i> Imágenes con vista superior SEM de nanotubos de TiO ₂ a) Sin tratamiento térmico, b) 400°C, c) 500°C, d) 600°C	27
<i>Figura 6.</i> Patrones XRD de nanotubos de TiO ₂ tratados térmicamente con temperaturas de 400, 500 y 600°C.	28
<i>Figura 7.</i> Mediciones de reflectancia mostrando la respuesta óptica de los nanotubos de TiO ₂ .	30
<i>Figura 8.</i> Variación del potencial de circuito abierto (OCP) de los nanotubos sintetizados y calcinados a diferentes temperaturas bajo iluminación UV-vis de 3 diferentes muestras en a) 0.1 M de Na ₂ SO ₄ y b) 0.1 M NaSO ₄ + 1 M metanol como electrolitos.....	32
<i>Figura 9.</i> Voltametría lineal de barrido (LSV) registrados a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ de 3 diferentes muestras en a) 0.1 M de Na ₂ SO ₄ y b) 0.1 M NaSO ₄ + 1 M metanol como electrolitos.....	34
<i>Figura 10.</i> Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) gráfico de Nyquist de 3 diferentes muestras en a) 0.1 M de Na ₂ SO ₄ y b) 0.1 M NaSO ₄ + 1 M metanol como electrolitos.....	35

Figura 11. Densidades de corriente 3 diferentes muestras en a) 0.1 M de Na₂SO₄ y b) 0.1 M NaSO₄ + 1 M metanol como electrolitos 38

Figura 12. Efecto del tiempo de irradiación en la concentración de formaldehído 40

Figura 13. Variación de la constante cinética con respecto a la temperatura de calcinación..... 41

Lista de Tablas

	pág.
Tabla 1. <i>Valores del band gap de las muestras a diferentes temperaturas</i>	30
Tabla 2. <i>Datos tomados de la prueba de Potencial de Circuito Abierto (OCP)</i>	32
Tabla 3. <i>Datos tomados de la prueba de Voltametría Lineal de Barrido (LSV)</i>	35
Tabla 4. <i>Parámetros obtenidos en base al análisis de EIS</i>	36
Tabla 5. <i>Constantes cinéticas en la formación de formaldehído luego de 60 min de actividad fotocatalítica</i>	41

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Correlación de los modelos Kubelka-Munk y Tauc para determinar el band gap de los nanotubos de TiO ₂	50
Apéndice B. Montaje del proceso de anodización electroquímico.....	52
Apéndice C. Metodología del método del reactivo de Nash para la degradación de metanol	53
Apéndice D. Curva de calibración para la formación de formaldehído a partir de la oxidación de metanol.....	54
Apéndice E. Ajuste de regresión lineal para la fotooxidación de metanol	56

Resumen

Título: EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO₂ SOBRE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA Y SUS PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS¹

Autor: MAURICIO JOSÉ SÁNCHEZ RODRÍGUEZ²

Palabras Clave: TiO₂, nanotubos, anodización, fotocátalisis, fotoelectroquímica.

Descripción

Los nanotubos de TiO₂ desarrollados por el método de anodización a partir de un sustrato metálico de Ti han atraído un amplio interés científico debido a una diversa gama de aplicaciones. En este trabajo se estudia la influencia de la temperatura de calcinación de los nanotubos de TiO₂ sobre las propiedades morfológicas, fotoelectroquímicas y la actividad fotocatalítica. Estos nanotubos fueron preparados mediante la técnica de anodización electroquímica, a partir de una lámina de titanio en una solución compuesta por 0.2 M NH₄F, 10% H₂O y etilenglicol como solvente. El potencial aplicado y el tiempo de anodización fueron 30 V y 120 min, respectivamente. Los nanotubos fueron calcinados a tres temperaturas: 400°C, 500°C y 600°C. Las propiedades morfológicas como el diámetro interno y el grosor de la pared se determinaron mediante *SEM*. Se estudió el efecto de la temperatura sobre las propiedades fotoelectroquímicas de los nanotubos de TiO₂ utilizando pruebas de *OCP*, *LSV*, *EIS* y *CA*, llevadas a cabo bajo radiación UV en dos electrolitos: 0.1 M Na₂SO₄ y 0.1 M Na₂SO₄ + 1 M de Metanol. La actividad fotocatalítica se evaluó mediante la degradación en solución acuosa de metanol bajo irradiación con luz ultravioleta (en experimentos de 1 h). Los resultados muestran la máxima formación de formaldehído a una velocidad de reacción mayor con los nanotubos calcinados a 500°C. La adición de metanol al electrolito se obtuvo una menor resistencia a la transferencia de carga, una duplicación en la generación de fotocorriente y un mejor transporte de pares electrón-hueco, lo cual está relacionado directamente con la oxidación de moléculas de metanol en la superficie de los nanotubos de TiO₂.

¹ Trabajo de grado

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Codirectores: MSc. Kevin Leandro Rosas Barrera, Dra. Célia de Fraga Malfatti.

Abstract

Title: EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE ON NANOTUBES OF TiO₂ ON ITS PHOTOCATALYTIC ACTIVITY AND ITS PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES.¹

Authors: MAURICIO JOSÉ SÁNCHEZ RODRÍGUEZ²

Keywords: TiO₂, nanotubes, anodization, photocatalysis, photoelectrochemistry.

Description

TiO₂ nanotubes developed by anodization method from a metallic Ti substrate have attracted scientific interest due to a wide range of application. In this work we study the influence of calcination temperature on the morphological, photoelectrochemical properties and photocatalytic activity of ordered TiO₂ nanotubes. TiO₂ nanotubes are prepared by electrochemical anodization of titanium foil in a mixed electrolyte solution using 0.2 M NH₄F, 10% H₂O and ethylene glycol as solvent. The applied potential and anodization time were 30 V and 120 minutes, respectively. The nanotubes were calcinated by three different temperatures: 400°C, 500°C and 600°C. Morphological properties such as inner diameter and wall thickness were determined through SEM. It was possible to characterize the photoelectrochemical performance for all the TiO₂ films using OCP, LSV, EIS and CA tests, which were carried out under UV radiation in a 0.1 M Na₂SO₄ and 0.1 M Na₂SO₄ + 1 M Methanol. The photocatalytic activity was evaluated by degradation of methanol aqueous solution under UV light irradiation (in 1 h experiments). The results showed the maximum formation of formaldehyde at a higher reaction rate with nanotubes calcinated at 500°C. The addition of methanol to the electrolyte led to a lower resistance to charge transfer, a double generation of photocurrent and a better transport of electrons-holes pairs, which is directly related to the oxidation of methanol molecules on the surface of TiO₂ nanotubes.

¹ Bachelor thesis

² Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella. Co-Directors: MSc Kevin Leandro Rosas Barrera, Dra. Célia de Fraga Malfatti.

Introducción

Una de las mayores problemáticas presentadas a nivel ambiental ha sido la contaminación de los recursos hídricos, causados principalmente por la industria. Es por esta razón que, la implementación de procesos fotocatalíticos que emplean semiconductores, como TiO₂, resulta favorable para la degradación de contaminantes.

La actividad fotocatalítica ha sido propuesta durante los últimos años como una solución para la desintoxicación de una gran cantidad de contaminantes químicos. Este proceso está basado en el uso de un material semiconductor, inducido por la irradiación de fotones, con energía igual o superior a la energía del *band gap* del material (Koprivanac & Kusic, 2009), lo que provoca que los e⁻ de la banda de valencia (VB) se exciten hacia la banda de conducción (CB), dejando huecos (h⁺) en la VB, generando reacciones de oxidación y reducción en el medio que se encuentra (Nevárez-Martínez, y otros, 2017).

La fotocatalisis, utilizando un semiconductor como el TiO₂, ofrece la posibilidad de ser realmente efectiva, bajo condiciones de temperatura y presión leves o atmosféricas, sin adiciones de reactivos químicos (Smith, Kar & Subramanian, 2009; (Quan, Ruan, Zhao, Chen & Zhao, 2007; Sreekantan, Hazan & Lockman, 2009). El TiO₂ es uno de los materiales más destacados por sus propiedades no tóxicas, no corrosivas y estabilidad química; además de mostrar una alta actividad fotocatalítica (Nah, Paramasivam, & Schmuki, 2010).

El dióxido de titanio (TiO₂), con diferentes estructuras y morfologías, han sido sintetizados para llevar a cabo procesos fotocatalíticos. En este caso específico, las nanoestructuras altamente ordenadas de TiO₂, como los nanotubos, muestran una mayor relación de área-volumen en comparación a las estructuras particuladas. Además, la velocidad de transporte de electrones y la

separación de cargas aumentan, reduciendo la tasa de recombinación de las cargas fotogeneradas, haciendo estos materiales ideales para aplicaciones fotocatalíticas (Adán, Marugán, Sánchez, Pablos, & van Grieken, 2016).

De acuerdo con lo anterior, para llevarse a cabo las aplicaciones fotocatalíticas, los nanotubos de TiO₂ deben ser calcinados a altas temperaturas, de manera que se conviertan en una fase cristalina y así se obtenga una contribución a la fotorrespuesta de las paredes del tubo. Otra de las grandes virtudes de los nanotubos de TiO₂, es su crecimiento en un sustrato conductor como lo es el Ti, ya que el hecho de estar inmovilizadas en un soporte eléctricamente conductor, las hace muy atractivas para ser utilizadas como electrodos en la degradación de compuestos orgánicos, ya sea en procesos fotocatalíticos o fotoelectroquímicos (Mohammadpour, Iraj, Taghavinia, Rahman, & Ahadian, 2010).

El TiO₂ amorfo, contiene una densidad tan alta de centros de recombinación, que prácticamente no hay fotoconductividad en las paredes del tubo (Roy, Berger, & Schmuki, 2011). Para la utilización de esas estructuras, debe examinarse la naturaleza y la estabilidad de la fase cristalina, ya que desde el punto de vista eléctrico, la calcinación de los nanotubos cambia principalmente la conductividad y la vida útil de las cargas fotogeneradas (Roy, Berger, & Schmuki, 2011).

Las fases cristalinas de TiO₂ comúnmente estudiadas en fotocatalisis son: la anatasa y el rutilo. Para los materiales a nanoescala, se concluye que la anatasa se convierte en la fase más estable y más activa para su uso en fotocatalisis, debido al alto ordenamiento cristalino y el valor de su banda prohibida o *band gap* (3.2 eV) (Paramasivam, Jha, Liu, & Schmuki, 2012; Sierra-Urbe, Córdoba-Tuta, & Acevedo-Peña, 2017). A temperaturas superiores a los 280°C, se observa el inicio de la formación de anatasa y a temperaturas crecientes, se acelera la formación. A temperaturas superiores a los 500°C, aparece la fase rutilo, y a temperaturas aún más altas, se

observa una formación cada vez mayor de rutilo. También es importante mencionar que el cambio de fase o la transición de anatasa a rutilo tiene efectos directos en el diámetro del tubo y en general su morfología (Ghicova & Schmuki, 2009).

Debido a las ventajas ofrecidas por el TiO₂ en procesos de degradación fotocatalíticos, en este trabajo se utilizaron nanotubos de TiO₂, sintetizados en una solución de electrolito mixto, que contiene agua, etilenglicol y NH₄F. Los nanotubos se calcinaron a diferentes temperaturas y se evaluaron los efectos de la temperatura de calcinación en la morfología, estructura, cristalización, actividad fotocatalítica y propiedades fotoelectroquímicas de los materiales, los cuales fueron investigados y discutidos. Por último, se empleó la reacción de oxidación del metanol para llevar a cabo la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la actividad fotocatalítica y las propiedades fotoelectroquímicas de los nanotubos de TiO₂.

1.2 Objetivos Específicos

- Estudiar mediante técnicas electroquímicas las propiedades fotoelectroquímicas de los electrodos de TiO₂ calcinados a 400, 500 y 600°C.

- Evaluar la actividad fotocatalítica de los nanotubos mediante pruebas de fotooxidación de metanol.

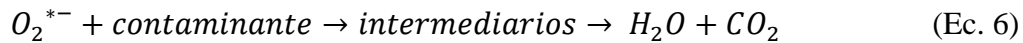
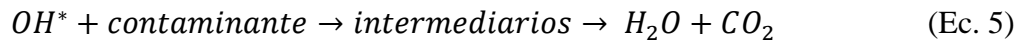
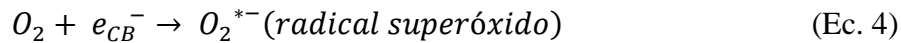
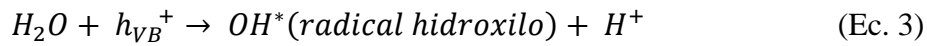
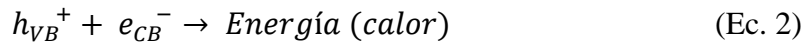
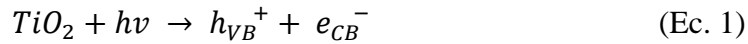
2. Marco Teórico y Estado del Arte

2.1 Fotocatálisis y TiO₂

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción de energía radiante (luz visible o UV) la cual depende principalmente de la energía del fotón con la que este llega a la superficie de un sólido (normalmente un semiconductor de banda ancha como el TiO₂) que actúa como sensibilizadores donde se lleva a cabo un proceso de oxido-reducción estimulado por la luz debido a su estructura electrónica para la remoción de contaminantes en soluciones acuosas, sin que el sólido sufra cambios químicos (Saravanan, Gracia, & Stephen, 2017).

En presencia de radiación UV, las reacciones que suceden en su superficie permiten generar especies reactivas como electrones (e^-) y huecos (h^+), que a su vez son capaces de provocar reacciones Redox con el medio ambiente (ver figura 1). La fotoexcitación efectiva de los fotocatalizadores de TiO₂ requiere la aplicación de luz con energía mayor que la energía de su *band-gap*, lo que resulta en la formación de electrones en la banda de conducción (e_{CB}^-) y huecos en la banda de valencia (h_{VB}^+) (Ec. (1)), al entrar en un estado de excitación pueden recombinarse y disipar la energía en forma de calor (Ec. (2)). Después de reaccionar con agua, los huecos pueden producir radicales hidroxilos con alto potencial de oxidación redox (Ec. (3 y (4)) los cuales más adelante van a generar reacciones fotocatalíticas sobre la superficie del semiconductor para la

descomposición de contaminantes para transformarlos en agua y dióxido de carbono (Ec. (5) y (6)).



El TiO₂ y su estructura autoorganizada y ordenada de nanotubos se convierte entonces en un transportador de electrones mejorado que conduce a una mayor fotoeficiencia (Liang, Li, & Nowotny, 2010; Bora & Mewada, 2017).

2.1.1 Ventajas de la fotocatalisis. La fotocatalisis como proceso de remoción de contaminantes presenta algunas ventajas frente a los métodos convencionales, las cuales pueden ser resumidas en:

- Tratamiento con bajos impactos ambientales negativos, por lo tanto, contribuye a la implementación de procesos amigables con el medio ambiente.
- Este proceso de fotocatalisis puede ser usado por una amplia gama de sólidos o catalizadores conllevando a la transformación de numerosos contaminantes de la industria.
- No tiene complicaciones en el desecho de residuos.
- Condiciones de presión y temperaturas leves.

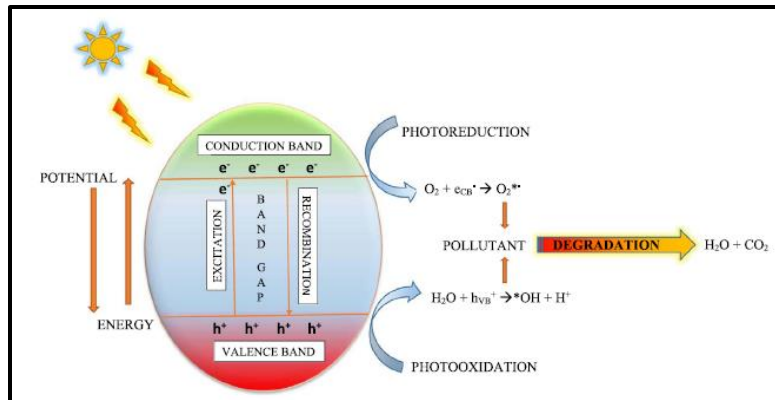


Figura 1. Principio básico de fotocatalisis (Bora & Mewada, 2017)

2.2 Tratamiento Térmico

Los factores más importantes de los nanotubos de TiO₂ en fotocatalisis son: cristalinidad, longitud, diámetro de los tubos y efectos de composición. La actividad fotocatalítica aumenta con el incremento de la temperatura en el tratamiento térmico. Para los nanotubos de TiO₂ esta actividad se ve incrementada debido a la formación de anatasa que puede ser observada inicialmente a una temperatura de 280°C, acelerándose su formación con el incremento de la temperatura. A temperaturas superiores a los 500°C la fase rutilo empieza su formación (la formación de rutilo también altera la morfología de los tubos). Rutilo es conocido por tener una mejor respuesta a la luz visible mientras la fase anatasa presenta una mejor actividad fotocatalítica. Tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 700°C-800°C conllevan a un espesamiento de las paredes de los nanotubos y una pérdida estructural del tubo (Sreekantan, Hazan & Lockman, 2009; Paramasivam, Jha, Liu & Schmuki, 2012).

Basados en las observaciones experimentales se plantea un modelo para explicar la transformación de anatasa-rutilo de los nanotubos de TiO₂ sobre un sustrato de Ti (ver figura 2). La nucleación y el crecimiento de la fase rutilo ocurren primero en la interfaz entre los nanotubos

de TiO₂ y el sustrato de Ti. Luego, los cristales crecen a lo largo de los nanotubos a temperaturas elevadas. A temperaturas superiores a 700°C, las partículas en la estructura tubular crecen más y la longitud de los nanotubos se acorta (Fang, Luo, Huang, & Lagoudas, 2011).

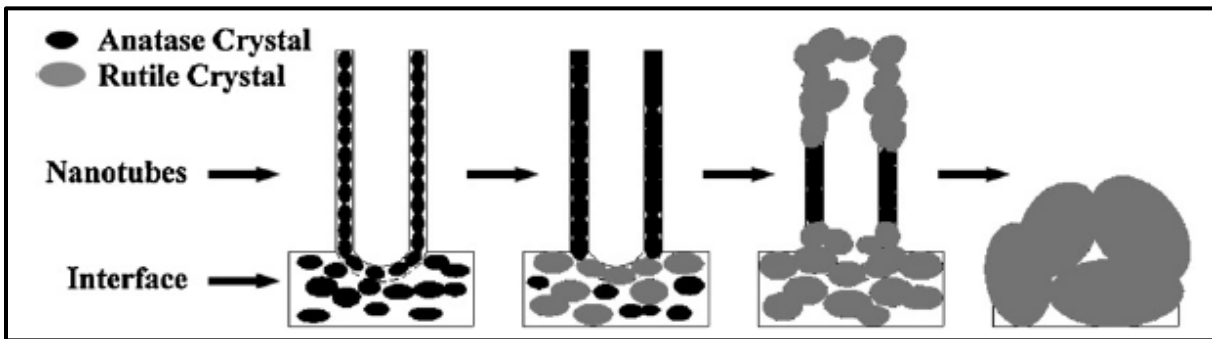


Figura 2. Diagrama de la transformación de la fase anatasa a rutilo y la evolución morfológica de las muestras (Yu & Wang, 2010).

2.3 Fotocatálisis y fotoelectrocatalisis en la oxidación del metanol sobre nanotubos de TiO₂

La fotocatalisis heterogénea de TiO₂ basada en la generación de radicales hidroxilos tras la irradiación del catalizador con luz UV, ha demostrado ser realmente efectiva para la degradación de muchos contaminantes orgánicos. Sin embargo, presenta un gran inconveniente en la recombinación de los portadores de carga fotogenerados a lo largo del semiconductor. Por esta razón, una de las soluciones propuestas es la fotoelectrocatalisis y tener el máximo aprovechamiento del soporte conductor de Ti el cual cumple un papel fundamental para este proceso. Estos fotoánodos ofrecen la posibilidad de mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ mediante la aplicación de un potencial entre este electrodo fotocatalítico y un contraelectrodo. La separación espacial de ambas reacciones reduce la recombinación del portador de carga

consiguiendo así aumentar la eficiencia cuántica del proceso (Pablos, Marugán, van Grieken, & Adán, 2014). Bajo iluminación, los huecos migran a la interfaz semiconductor-electrolito donde ocurre la oxidación del agua, produciendo radicales hidroxilos altamente oxidantes, que posteriormente atacan las moléculas contaminantes, y los electrones son conducidos a la parte posterior del soporte conductor por el potencial hacia el cátodo donde tiene lugar la reducción de oxígeno que finalmente conducen a la mineralización de los contaminantes (Sun & Bolton, 1996).

Para las pruebas fotocatalíticas que se llevan a cabo empleando soluciones acuosas de metanol, se espera una competencia entre la fotooxidación directa del metanol y la del agua en las superficies de TiO₂. Las especies de radicales hidroxilos son responsables de las vías de oxidación de los compuestos químicos iniciados por procesos fotocatalíticos heterogéneos. El metanol reacciona con radicales OH[•] y/o con los huecos fotogenerados, que conducen a la formación de los radicales hidroximetilo [•]CH₂OH. Este último se oxida aún más al reaccionar con el oxígeno, lo que lleva a la formación de formaldehído (Ahmed, Kandiel, Ivanova, & Bahnemann, 2014). Los posibles pasos son ilustrados en la Figura 3.

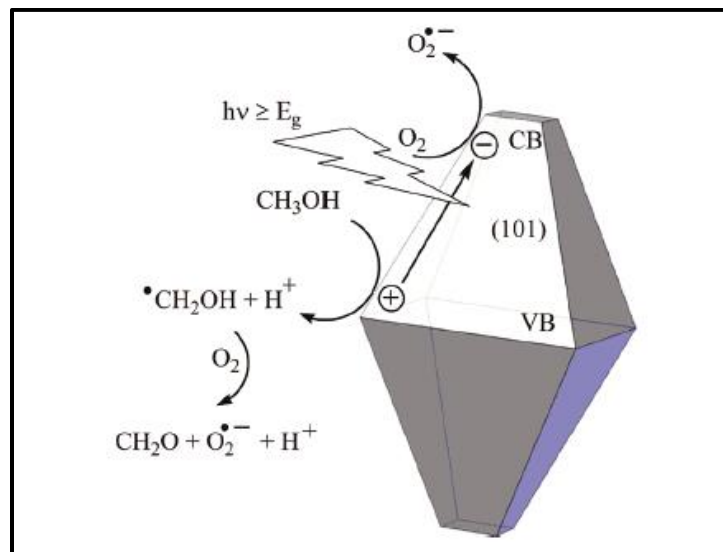


Figura 3. Esquema representativo al proceso fotocatalítico del metanol. Fotooxidación en la superficie de monocristales de anatasa TiO₂ (101) (Ahmed, Kandiel, & Bahnemann, 2011)

3. Metodología Experimental

En la siguiente figura se representa una secuencia de las etapas usadas para el desarrollo del proyecto de grado (ver figura 4).

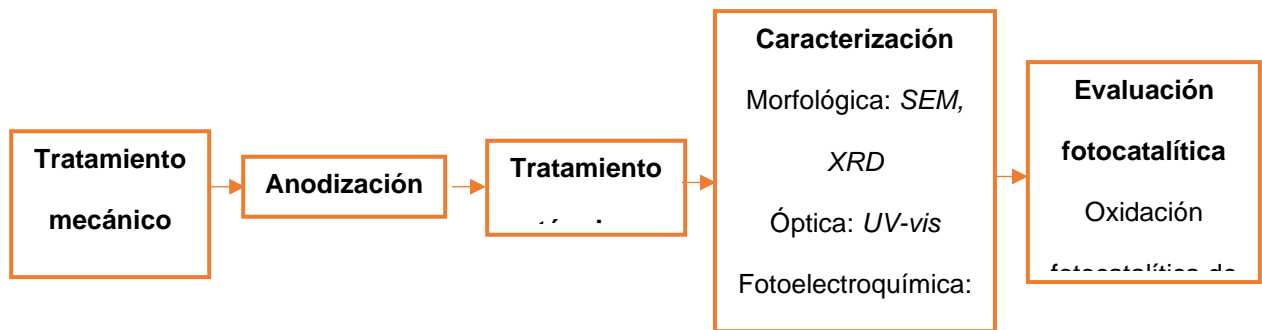


Figura 4. Esquema de la metodología experimental

3.1 Síntesis de nanotubos de TiO₂

Las láminas de Ti tomadas para la anodización fueron cortadas de una placa de titanio (Realum 99,8% pureza) con dimensiones de 2.5 cm x 0.8 cm con un espesor de 0.07cm.

- **Tratamiento mecánico.** Las muestras de TiO₂ fueron lijadas para garantizar una superficie de crecimiento homogénea, este proceso se realizó con lijas de papel (No. 220, 320, 400, 600, 800, 1000, 2400 y 5000). Las láminas posteriormente lijadas fueron desengrasadas en el ultrasonido en una solución de agua desionizada y jabón, luego etanol y por último sólo agua desionizada para luego ser secadas a temperatura ambiente.

- **Anodización.** Las muestras fueron anodizadas en una celda electroquímica de dos electrodos. Se aplicó un potencial de 30V usando una fuente minipa MPC-303DI conectada a un multímetro minipa ET-2076 y ICEL MD-6490. Para monitorear el crecimiento de los nanotubos mediante la curva j vs t durante el proceso de anodización, se usó el software (TCXX 1.2). Las láminas de Ti fueron sumergidas en 50 ml de electrolito orgánico con una composición de 0.2 M de NH₄F, 10 vol% H₂O y etilenglicol, a un tiempo de anodización de 120 minutos, de acuerdo a estudios previos (Acevedo-Peña & González, 2014). Al terminar, la lámina fue lavada con agua desionizada y secada a temperatura ambiente.

- **Tratamiento térmico.** Las muestras previamente anodizadas fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas (400, 500 y 600°C) con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar las temperaturas antes mencionadas donde se mantuvo durante 1 hora. El efecto de la temperatura final de calcinación sobre las propiedades fotocatalíticas y fotoelectroquímicas de los nanotubos fue estudiada.

3.3 Caracterización morfológica y óptica

La morfología de las muestras fue observada usando la técnica SEM (microscopía electrónica de barrido), en un microscopio electrónico de barrido Zeiss uriga operado a 5.00 kV en alto vacío y la estructura cristalina fue obtenida usando un difractómetro de rayos-X Phillips, modelo X'Pert MDP de radiación CuK α a valores entre 20 y 75° (0.05°/1s). Las propiedades de absorción de las muestras se registraron utilizando un espectrómetro UV-vis de reflectancia difusa CARY 5000 con un rango de longitud de onda de 190–800 nm.

3.4 Caracterización Fotoelectroquímica

Se realizó la caracterización fotoelectroquímica de las láminas de nanotubos usando un equipo Autolab PGSTAT302N (software Nova 2.1) en una configuración estándar de tres electrodos. La película de nanotubos de TiO₂ se encontraba aislada con un empaque circular en la cara frontal, para garantizar el contacto del material semiconductor con el electrolito, sobre un área de 0.2827 cm². Mediante una cinta laminar de cobre, se conectó el fotoánodo al circuito y se utilizó una barra de grafito (99.999% Alfa Aesar) como contraelectrodo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y nanotubos de TiO₂ como electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo fue iluminado con una lámpara UV-vis Phillips HPL-N250W. Para cada una de las medidas se usó 45 ml de solución de electrolito soporte. Para la caracterización se utilizaron dos electrolitos soporte que contenían 0.1M Na₂SO₄ y 0.1M Na₂SO₄ + 1M metanol en solución acuosa y para todos los casos, el electrolito fue burbujeadado antes de cada prueba con N₂ durante 10 minutos para eliminar cantidades de O₂ disuelto.

- **Potencial de circuito abierto (OCP).** Las mediciones de potencial de circuito abierto se midieron en tres ciclos de iluminación: 60 segundos en oscuridad seguidos de 60 segundos de iluminación, para obtener información sobre procesos de respuesta a la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados y la separación de cargas.

- **Voltametría lineal de barrido (LSV).** Estas mediciones se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹ entre -0.9 y 1.2 V durante ciclos de 4 segundos con iluminación y en ausencia de ésta. Los valores de fotocorriente registrados se transformaron en densidades de corriente considerando la superficie irradiada (0.2827 cm²).

- **Cronoamperometría (CA).** Las mediciones cronoamperométricas se realizaron a 0.35 V vs Ag / AgCl durante 360 segundos con ciclos alternos de 30 segundos de iluminación y 30 segundos en la oscuridad.

- **Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).** La resistencia a la transferencia de electrones presentada por cada material calcinado a diferentes temperaturas se extrajo de los gráficos de Nyquist medidos en un intervalo de frecuencia desde 100 kHz a 10 mHz con una amplitud de señal senoidal de 10 mV.

3.5 Evaluación Fotocatalítica

La determinación de la actividad fotocatalítica se llevó a cabo utilizando la oxidación de metanol como reacción modelo. El metanol se transformó en formaldehído durante experimentos de una hora de degradación fotocatalítica a una concentración inicial de 1 M, utilizando 0.1 M Na₂SO₄ como electrolito soporte. La evolución de la oxidación del metanol se siguió a través de

determinación colorimétrica del formaldehído a 412 nm siguiendo el método de Nash (ver anexo C) (Nash, 1953).

Una alícuota de 0.5 mL fue tomada del medio de reacción cada 3 minutos durante los primeros 18 minutos, luego a los 25, 40 y 60 minutos. Donde posteriormente, 0.5 mL del reactivo de Nash fue adicionado en un recipiente oscuro durante 30 minutos a temperatura ambiente junto a la alícuota tomada para su coloración, para luego medir su absorbancia a una longitud de onda de 412 nm en un espectrofotómetro UV-vis Genesys 10S. Una curva de calibración que relaciona la absorbancia y concentración en mg/L fue elaborada para soluciones de concentraciones de formaldehído entre 1.2 mg/L y 12 mg/L, midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 412 nm (Nash, 1953) en un espectrofotómetro UV-Vis Genesys 10S (ver anexo D).

4. Resultados y Discusiones

4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de los materiales sintetizados fue observada por medio de la técnica de caracterización SEM con el fin de analizar el efecto de la temperatura sobre las nanoestructuras calcinadas. En la Figura 5 (a, b, c, d) se pueden observar matrices de nanotubos uniformes y ordenados que crecen sobre las láminas de Ti, además de esto se observa que la temperatura de calcinación representa una alteración sobre la morfología de los nanotubos estudiados. Sobre los materiales calcinados a 400°C la estructura de los nanotubos se mantiene y no muestra ningún tipo de daño o alteración. A medida que aumenta la temperatura de calcinación de los materiales se

puede observar una posible sinterización en algunas de las regiones porosas de los nanotubos a 600°C.

Los nanotubos preparados a 400 y 500°C no muestran un cambio significativo ni en su diámetro interno (75.9 ± 6.3 nm y $77.9 \text{ nm} \pm 6.7$ nm, respectivamente) ni en el grosor de la pared ($10.7 \text{ nm} \pm 2.0$ nm y $11.6 \text{ nm} \pm 1.63$ nm, respectivamente) con respecto a la muestra no calcinada, mientras que, al alcanzar la temperatura de 600°C estos parámetros varían a $58.7 \text{ nm} \pm 6.7$ nm de diámetro interno y $15.1 \text{ nm} \pm 2.1$ nm de grosor de pared medios. Esto, posiblemente por el crecimiento de la fase rutilo a lo largo de las paredes del tubo ya que estos cristalitos aumentan su tamaño con el aumento de la temperatura (Yu & Wang, 2010).

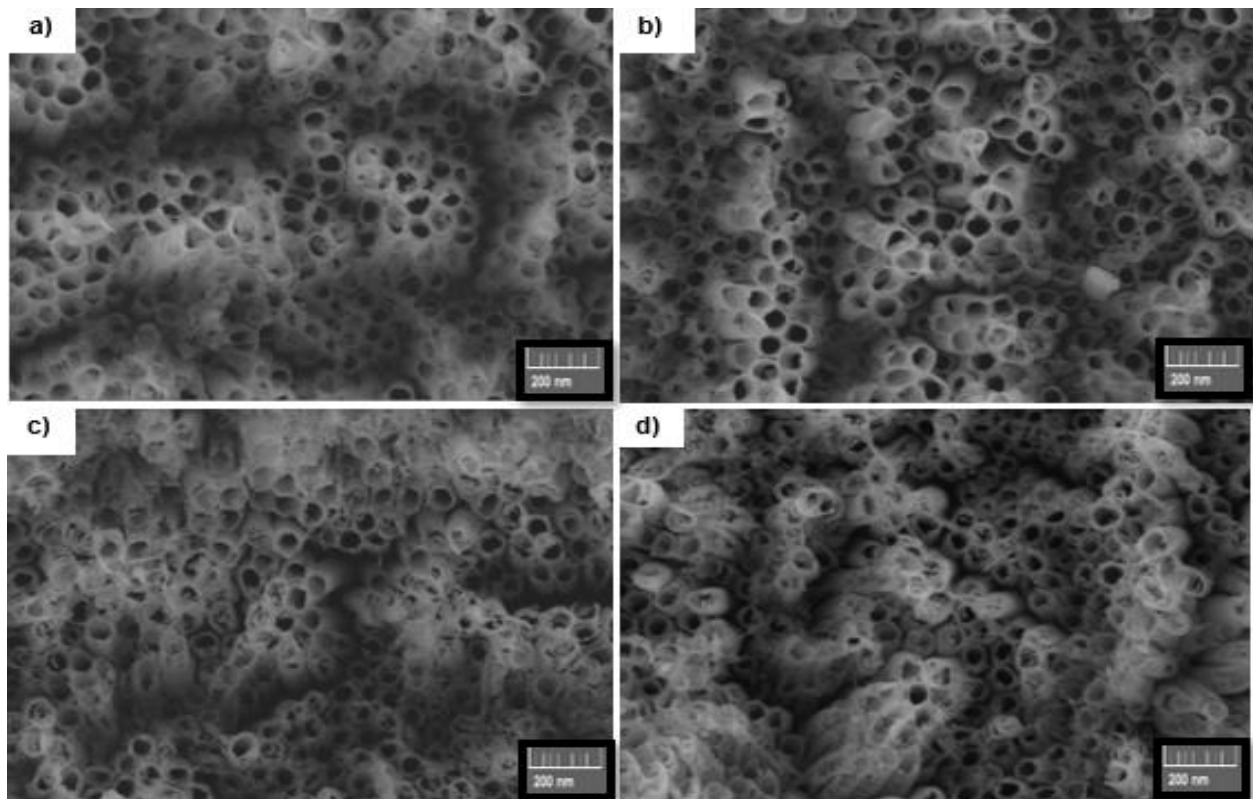


Figura 5. Imágenes con vista superior SEM de nanotubos de TiO₂ a) Sin tratamiento térmico, b) 400°C, c) 500°C, d) 600°C

4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura, el tamaño de los cristales y la fase cristalina del TiO₂ tienen una gran influencia en su actividad fotocatalítica, además de sus propiedades fotoelectroquímicas. Por lo tanto, se usó DRX para analizar los cambios de la fase cristalina de las muestras de los nanotubos calcinados a 400, 500 y 600°C. La figura 6, Muestra los espectros DRX para las muestras tratadas térmicamente durante 1h.

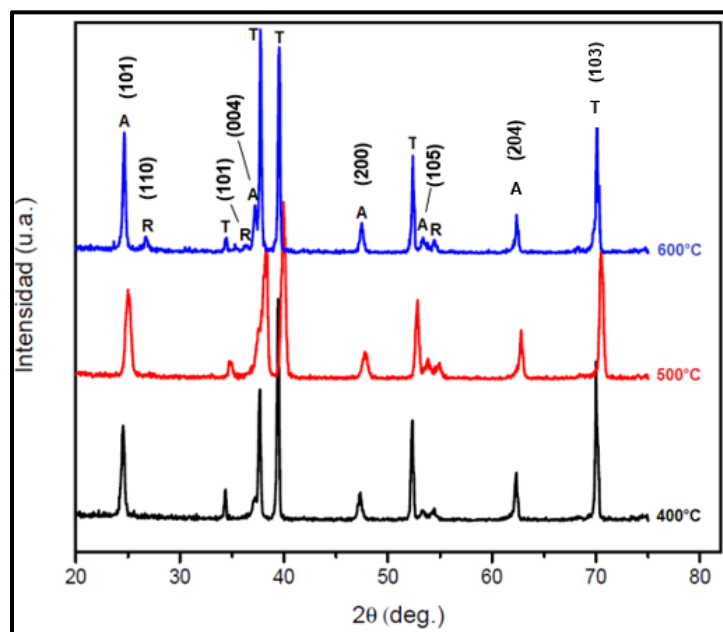


Figura 6. Patrones XRD de nanotubos de TiO₂ tratados térmicamente con temperaturas de 400, 500 y 600°C.

La estructura cristalina para todos los casos estudiados consta de picos $2\theta = 25.4^\circ, 38^\circ, 48.1^\circ, 53.9^\circ, 62.8^\circ$ correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105) y (204) de anatasa,

respectivamente. Sin embargo, Con el incremento de la temperatura a 600°C se evidencian picos $2\theta = 27.5^\circ$, 37° correspondientes a los planos (110) y (101) de rutilo respectivamente, lo que sugiere el inicio de la transformación de fase anatasa a rutilo con el incremento de la temperatura.

4.3 Espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa

Con el fin de comprender la influencia de la absorbancia de los materiales semiconductores en función de la temperatura de calcinación se realizaron mediciones de reflectancia difusa. La Figura 7 muestra las propiedades ópticas de las nanoestructuras sintetizadas. Los valores de energía para el *band gap* se establecieron a partir de mediciones de reflectancia difusa utilizando la función de Kubelka-Munk. El TiO₂ es un semiconductor de separación indirecta y los intervalos del *band gap* de las láminas de TiO₂ pueden ser estimados a partir de las líneas tangentes del gráfico 7. Por lo tanto, la función de Kubelka-Munk es un método conocido para la conversión del %reflectancia en transmitancia o absorbancia. El *band gap* de las muestras puede obtenerse extrapolando a cero un ajuste lineal a un gráfico de $(\text{hvF(R)})^{1/2}$ vs hv , denominado gráfico de Tauc (Murphy, 2007).

En la figura 7, se muestra el valor del *band gap* de las muestras de TiO₂ a diferentes temperaturas (ver tabla 1). Los cuales son ligeramente más altos que los valores reportados para nanotubos de TiO₂ para la fase anatasa (3.2 eV) (Queiroz & Ticianielli, 2020). Todas las muestras presentan absorción en el rango de luz ultravioleta ($\lambda < 380$ nm) lo cual es un comportamiento natural de este semiconductor debido a la transición que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción donde se genera la fotoactivación en presencia de luz (López & Gómez, 2011). Los resultados muestran que a medida que se incrementa la temperatura de calcinación de los materiales semiconductores, existe una reducción de la banda prohibida. Este comportamiento

radica en la fase cristalina del semiconductor, a medida que se aumenta la temperatura de calcinación se incrementa la transformación a la fase rutilo, la cual tiene un *band gap* reportado cerca a los 3.0 eV (Ma & Liu, 2011).

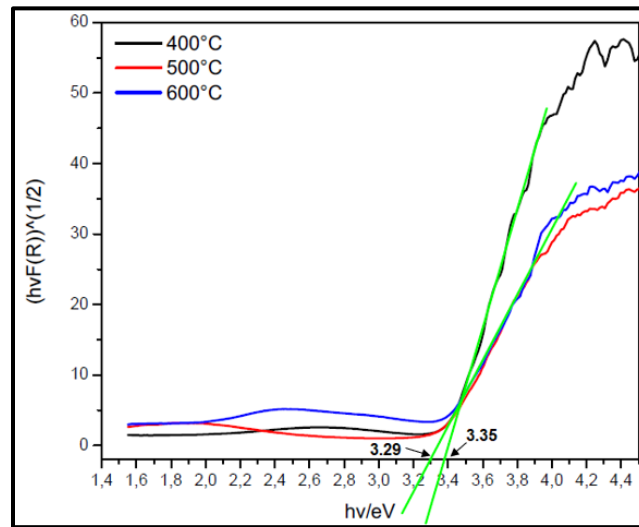


Figura 7. Mediciones de reflectancia mostrando la respuesta óptica de los nanotubos de TiO₂

Tabla 1

Valores del band gap de las muestras a diferentes temperaturas

NT	BAND GAP [eV]
400°C	3.35
500°C	3.29
600°C	3.29

4.4 Potencial de Circuito Abierto (OCP)

La Figura 8 muestra los potenciales de circuito abierto (OCP) en la oscuridad y bajo iluminación para los nanotubos sintetizados y calcinados a diferentes temperaturas en dos electrolitos: 0.1 M

Na₂SO₄ y 0.1 M Na₂SO₄ + 1 M metanol. Después de 60 segundos de estabilización en la oscuridad se iluminaron las películas de nanotubos durante 60 segundos, esta iluminación desplazó el OCP de las muestras de TiO₂ hacia valores más negativos lo que indica que se está generando una fotoactivación del material y los electrones fotogenerados se acumularon en estados de energía dentro de la banda de conducción, mientras que los huecos de la banda de valencia se transportaron a la interfaz semiconductor/electrolito para las reacciones de oxidación con las especies en solución. Luego, se interrumpió la incidencia de luz sobre las películas, lo que produjo una relajación del sistema para que los electrones pudieran recombinarse y así observar su porcentaje de recuperación al potencial de estabilización con el que inició la prueba.

La Figura 8a muestra claramente que durante el tiempo de experimentación existe un mayor desplazamiento del potencial en presencia de luz hacia valores más negativos para los nanotubos tratados a 500°C (ver tabla 2), esto como una medida indirecta del nivel de los electrones en el semiconductor bajo irradiación de luz (Sierra-Uribe, Córdoba-Tuta, & Acevedo-Peña, 2017).

Las mediciones de *OCP* para la Figura 8b muestran claramente un mayor desplazamiento del potencial bajo iluminación: 0.8, 0.9, 0.8 para láminas a 400, 500 y 600°C, respectivamente. Esto implica que los electrones fotogenerados en un electrolito con 1 M de metanol se acumulan en los niveles de energía más alejados de la banda de conducción. Además, La adición de metanol al electrolito también causó un desplazamiento en el *OCP_{OFF}* y velocidades de recuperación de *OCP* más rápidas en los materiales estudiados. Por lo tanto, podría estar relacionado con mayores velocidades de reacción, lo que sugiere que los huecos y electrones llegan más rápido al medio para llevar a cabo reacciones como la oxidación del metanol y agua que se llevan a cabo con las especies oxidantes que se encuentran disponibles.

Estos materiales al momento de su relajación en la oscuridad presentan una tendencia a buscar su potencial de estabilización (OCP_{OFF}) y se observa que, en ausencia de luz, se genera un porcentaje de recuperación durante 60 segundos (ver tabla 2). A una temperatura de 500°C se consigue una mejor respuesta en comparación con las demás temperaturas. Por lo tanto, se espera una mayor actividad fotocatalítica para este material calcinado a 500°C.

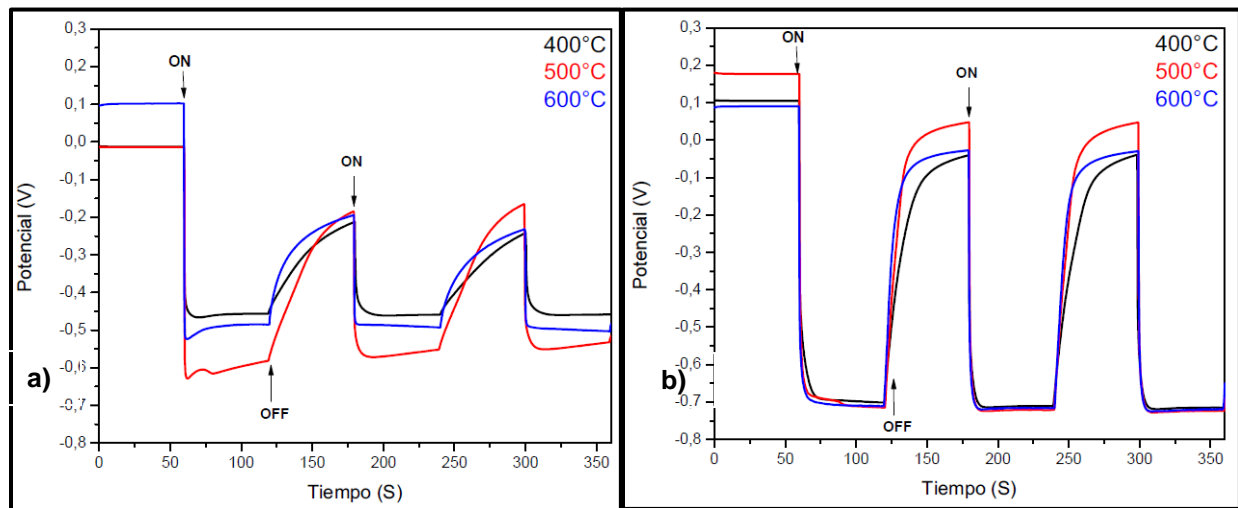


Figura 8. Variación del potencial de circuito abierto (OCP) de los nanotubos sintetizados y calcinados a diferentes temperaturas bajo iluminación UV-vis de 3 diferentes muestras en a) 0.1 M de Na₂SO₄ y b) 0.1 M NaSO₄ + 1 M metanol como electrolitos.

Tabla 2

Datos tomados de la prueba de Potencial de Circuito Abierto (OCP)

NT	0.1 M Na ₂ SO ₄			0.1 M Na ₂ SO ₄ + 1 M metanol		
	OCP _{ON}	Fotopotencial	% de Recuperación	OCP _{ON}	Fotopotencial	% de Recuperación
400°C	-0.46	0.5	52.9%	-0.70	0.8	94.9%
500°C	-0.61	0.6	69.1%	-0.72	0.9	94.4%
600°C	-0.50	0.6	67.5%	-0.71	0.8	96.5%

4.5 Voltametría Lineal de Barrido (LSV)

La figura 9 muestra las curvas de densidades de corriente generadas (mA/cm²) vs el potencial aplicado (V vs Ag/AgCl) de los nanotubos de TiO₂ para observar la respuesta fotoelectroquímica de los electrodos calcinados a diferentes temperaturas en 0.1 M de Na₂SO₄ y 0.1 M Na₂SO₄ + 1 M metanol como electrolitos. En la figura 9 se puede observar como la densidad de corriente aumenta con el potencial aplicado para todos los casos y tiene un comportamiento creciente a medida que aumenta el potencial. Para los electrodos ricos en anatasa, la fotocorriente es mejorada linealmente a medida que aumenta el potencial eléctrico. Este comportamiento se ha atribuido a que el transporte eléctrico es el paso determinante, hasta alcanzar una generación de fotocorriente saturada, donde los procesos de difusión pasan a ser el paso limitante de todo el proceso (Pablos, Marugán, van Grieken, & Adán, 2014).

En correlación con lo mencionado anteriormente, en ausencia de metanol los nanotubos calcinados a 400 y 500°C están generando una fotocorriente gobernada por el transporte de cargas consiguiendo una mayor fotocorriente, mientras que para 600°C la tendencia es alcanzar un valor casi constante en potenciales altos, lo que indica una fotocorriente saturada. Llevándose a cabo solo el proceso de fotooxidación del agua (ver figura a). El material tratado térmicamente a 600°C al presentar picos de rutilo en la prueba de XRD podría estar asociado a propiedades más lentas para el transporte de electrones, lo que fomenta la recombinación de estos (Ma & Liu, 2011). Mientras que, por el contrario, en presencia de metanol el aumento de la fotocorriente es debida a que se favorece la transferencia de electrones fotogenerados, reduciendo la probabilidad de recombinación ya que además de llevarse a cabo la fotooxidación del agua, la oxidación del radical

metanol (CH₂OH) a formaldehído también tiene lugar en la superficie del electrodo (Pablos, Marugán, van Grieken, & Adán, 2014). Los tres diferentes materiales estudiados en la Figura 9a presentan un desplazamiento del potencial de inicio de la fotocorriente (*Onset potential*) donde los nanotubos calcinados a 600°C requieren de una menor energía para la fotoactivación del material (ver tabla 3).

La presencia de 1 M de metanol en el electrolito mejora no sólo el aumento de la fotocorriente, sino que también la fotoactivación (*Onset potential*) de los electrodos que se desplazan a un potencial más bajo (-0.8 V).

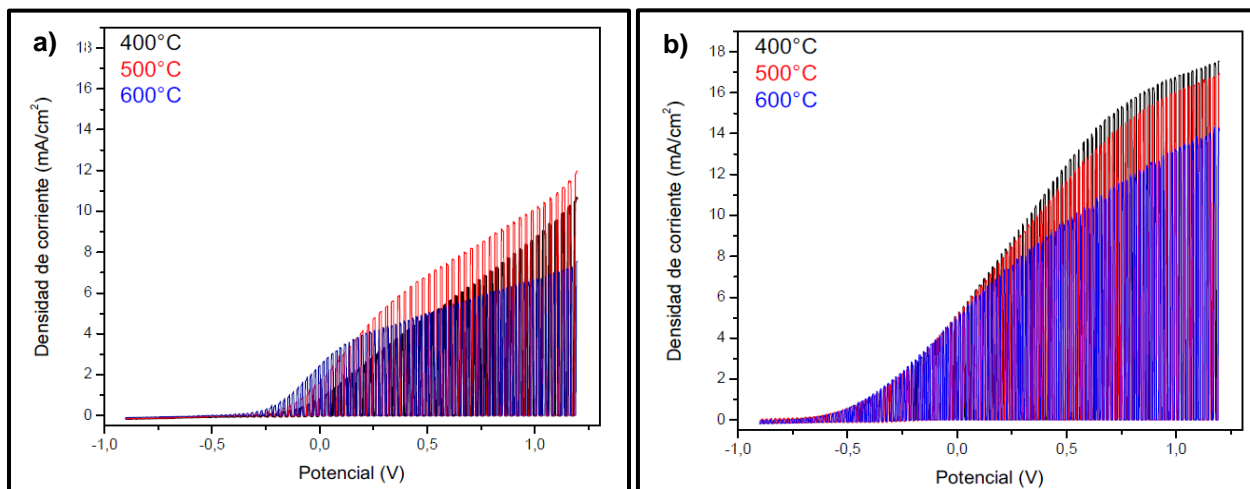


Figura 9. Voltametría lineal de barrido (LSV) registrados a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ de 3 diferentes muestras en a) 0.1 M de Na₂SO₄ y b) 0.1 M Na₂SO₄ + 1 M metanol como electrolitos

Por lo tanto, estos electrodos (en especial a 400°C) presentan mejores propiedades para la transferencia de portadores de carga en la superficie de TiO₂, favoreciendo la oxidación del contaminante, que se observa también en las gráficas de impedancias electroquímicas que se muestran a continuación.

Tabla 3

Datos tomados de la prueba de Voltametría Lineal de Barrido (LSV)

NT	0.1 M Na ₂ SO ₄	0.1 M Na ₂ SO ₄ + 1 M metanol
	ONSET POTENTIAL [V]	ONSET POTENTIAL [V]
400°C	-0.20	-0.80
500°C	-0.27	-0.80
600°C	-0.34	-0.80

4.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

El transporte de carga interfacial de los nanotubos de TiO₂ se investigó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. La figura 10 muestra los gráficos de Nyquist obtenidos en presencia de luz a potencial de circuito abierto en el intervalo de frecuencia de 100 kHz a 10 mHz y con una perturbación de 10 mV. Todos los materiales presentan un semicírculo en los gráficos de Nyquist, lo cual es característico de un sistema que exhibe un comportamiento no ideal (Fernandes, y otros, 2017).

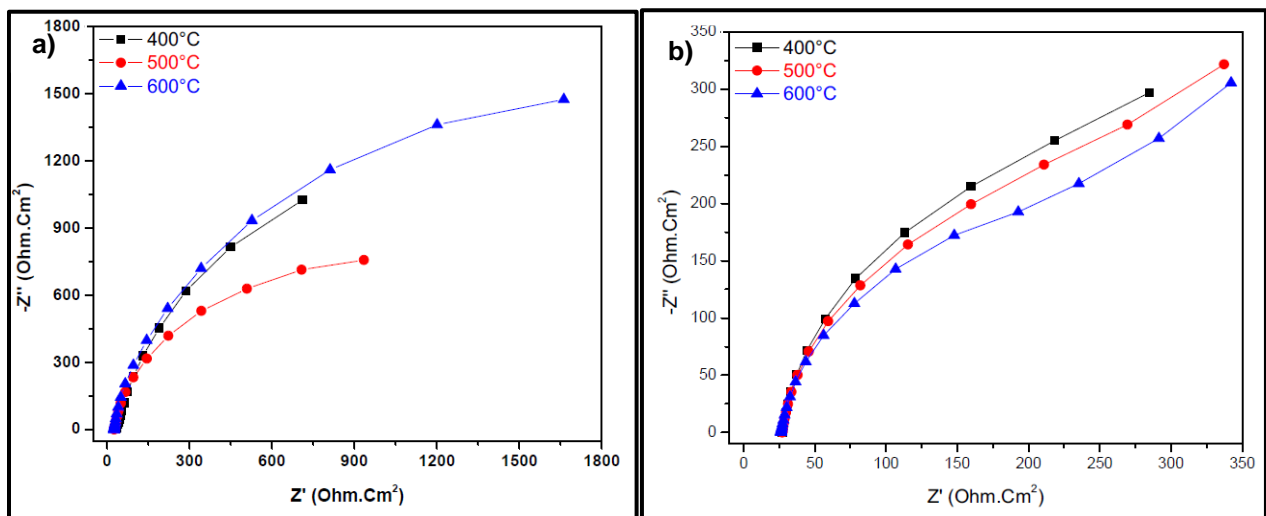


Figura 10. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) gráfico de Nyquist de 3 diferentes muestras en a) 0.1 M de Na₂SO₄ y b) 0.1 M Na₂SO₄ + 1 M metanol como electrolitos.

El comportamiento de los fotocatalizadores se estudió en dos diferentes electrolitos: 0.1 M de Na₂SO₄ y 0.1 M NaSO₄ + 1 M metanol. Como se puede ver en la figura 6 (a y b) se registran comportamientos similares en los diagramas para los diferentes fotocatalizadores, la principal diferencia radica en los valores de impedancia. Cuando se adiciona metanol al electrolito se obtiene menores valores de impedancia como resultado de la generación de electrones y huecos, además de la disminución en la resistencia a la transferencia de carga lo que conduce a una mayor conductividad de los nanotubos de TiO₂.

La tabla 4 presenta los valores encontrados para R_S, R_{INT} y R_{CT}, donde se denota la resistencia a la solución, la resistencia interna y la resistencia a la transferencia de carga, respectivamente. Consecuentemente, el rendimiento fotoelectroquímico de los nanotubos de TiO₂ mejora si la resistencia total disminuye. Los semiconductores tratados a diferentes temperaturas presentaron una menor resistencia total cuando se adiciona metanol al electrolito, especialmente la muestra de 400°C la cuál mostró una menor resistencia. A su vez, el transporte de carga dentro de la estructura de TiO₂ calcinada a 600°C, presenta la mayor resistencia lo que indica que el transporte de carga en esta última película puede llevarse a cabo con mayor dificultad a diferencia de las otras películas. Las muestras a 600°C muestran un menor desempeño fotoelectroquímico al tener una mayor resistencia. A esta temperatura como se muestra en la difracción de rayos X, hay una transformación del cristal a fase rutilo, siendo responsable de que haya mayor resistencia.

Tabla 4. *Parámetros obtenidos en base al análisis de EIS*

NT	0.1 M Na ₂ SO ₄				0.1 M Na ₂ SO ₄ + 1 M metanol			
	R _S (Ω)	R _{INT} (Ω)	R _{CT} (Ω)	R _{TOTAL}	R _S (Ω)	R _{INT} (Ω)	R _{CT} (Ω)	R _{TOTAL}
400°C	116	27.7	10197	10340.7	96	724.1	3671	4491.1
500°C	89.8	643.6	6454	7187.4	95.7	655.9	3794	4545.6
600°C	89.1	540.9	11810	12440	92.9	655.1	4404	5151.9

4.7 Cronoamperometría (CA)

Para analizar la estabilidad de los materiales sintetizados, se estudió la respuesta de fotocorriente, medidas durante varios ciclos bajo iluminación y en ausencia de ésta, imponiendo un potencial constante de 0.35 V vs Ag / AgCl. La figura 11a y 11b muestra el comportamiento de las curvas de densidad de corriente (mA/cm²) Vs tiempo (s) de los 3 diferentes materiales sintetizados en 0.1 M de Na₂SO₄ y 0.1 M NaSO₄ + 1 M metanol como electrolitos. De manera general, al iluminar las películas semiconductoras se ve un aumento en la fotocorriente hasta que se alcanza un valor de estabilización para cada fotocatalizador o material y disminuye rápidamente a cero tan pronto como se interrumpe la irradiación de luz. Los picos de las gráficas indican que existe una separación de pares electrón-hueco. Cuando estos picos alcanzan un valor de máxima densidad de corriente, se observa una descomposición de los valores de la fotocorriente sobre el mismo pico (ver figura 11a), lo que indica procesos de recombinación. Los picos alcanzan un valor constante de densidad de corriente cuando la generación y transferencia de pares electrón-hueco alcanzan un equilibrio.

Como se puede observar en la imagen 11b durante el tiempo de la prueba, las películas presentaron una mayor generación de fotocorriente, pero también una menor estabilidad al alcanzar una densidad de corriente constante, cada vez que los nanotubos fueron iluminados. Esto quiere decir que la reacción de oxidación del metanol a formaldehído además de mejorar el proceso de transporte de electrones y los procesos de recombinación de los portadores de carga (visto en la prueba de potencial de circuito abierto e impedancia electroquímica) también está incrementando la generación de corriente, pero se dificulta llegar a la estabilidad del material al

momento de generar pares electrones-huecos durante el tiempo de irradiación, esto puede relacionarse a que hay mayor generación y por lo tanto mayor cantidad de electrones-huecos disponibles en el medio, lo cual podría tardar más tiempo en llegar al equilibrio. La actividad fotocatalítica de los nanotubos de TiO₂ generalmente depende de una competencia entre dos procesos: la transferencia de los portadores de carga desde el interior del material a la superficie y recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados (Yu & Wang, 2010).

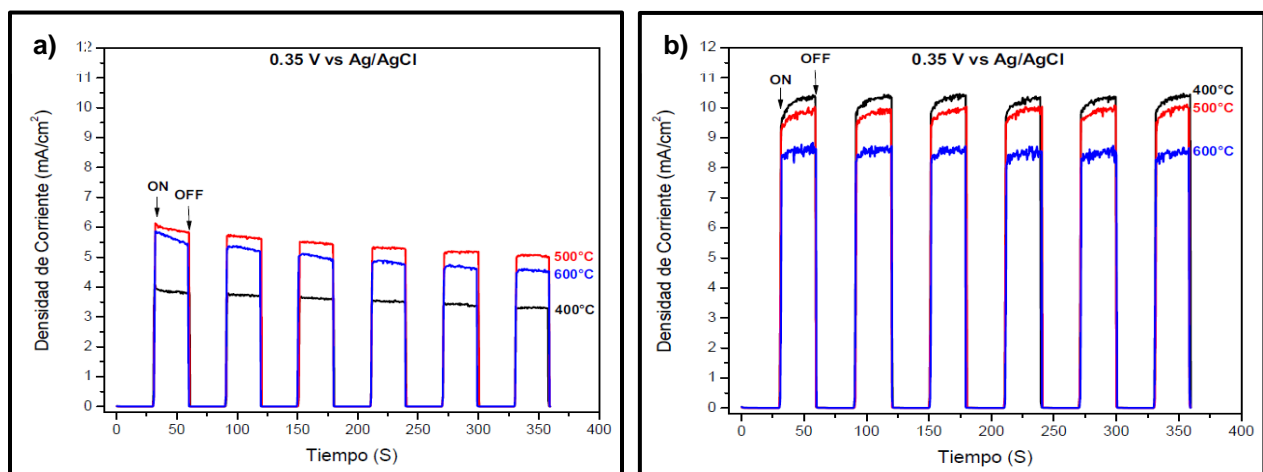


Figura 11. Densidades de corriente 3 diferentes muestras en a) 0.1 M de Na₂SO₄ y b) 0.1 M NaSO₄ + 1 M metanol como electrolitos

Adicionalmente, la temperatura de calcinación tiene efectos sobre la generación de fotocorriente. A 500°C se muestra la mayor fotocorriente en ausencia de metanol resultando de un número menor de defectos para la generación de cargas.

Además, hay que destacar que los materiales tratados a 600°C a un potencial de 0.35 V obtuvieron un mejor rendimiento en comparación a los nanotubos calcinados a 400°C, lo que está en concordancia con la prueba de LSV en el que estas láminas a 600°C muestran un mejor desempeño en potenciales menores a 5 V.

Con la adición de metanol al electrolito se puede observar en la figura 11b que todos los materiales semiconductores calcinados a 400°C, 500°C y 600°C obtienen una generación de fotocorriente mayor a diferencia de la CA sin metanol, la generación de fotocorriente aumentó en 3.0, 1.9 y 1.7 veces para cada semiconductor, respectivamente. Este comportamiento podría explicarse debido a que las moléculas de metanol adsorbidas atrapan los agujeros disponibles en la superficie del material llevando a cabo la activación del llamado efecto de duplicación de corriente (Byrne, Eggins, Dunlop, & Linquette-Mailley, 1998). Esto implica que la oxidación del radical metanol ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) a formaldehído puede tener lugar directamente en la superficie del electrodo, lo que conduce a electrones libres adicionales que aumentan la densidad de corriente.

4.8 Evaluación de la actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica fue evaluada por medio de la formación de formaldehído a partir de la fotooxidación de metanol usando una concentración inicial de 1 M de metanol en 0.1 M Na₂SO₄ como electrolito. La Figura 12 muestra el comportamiento de la formación de formaldehído empleando las diferentes películas calcinadas como fotocatalizador.

Según estudios previos de la oxidación fotocatalítica de metanol, el formaldehído es el único producto estable formado a partir de condiciones de reacción que emplean exceso de metanol (Wang, Bahnemann, & Dohrman, 2001). Esto quiere decir que la cantidad de metanol oxidado es igual a la concentración de formaldehído producido (1:1).

Tal y como se observa en la Figura 12, la variable de síntesis que mostró la mayor formación de formaldehído después de una hora de iluminación fueron los nanotubos sintetizados a 500°C, lo que indica una mayor fotooxidación de metanol. Los resultados de la concentración de

formaldehído vs el tiempo de iluminación, muestran un comportamiento lineal que puede ser ajustada a una ecuación cinética de orden cero mediante regresión lineal (ver anexo E) (Adán, Marugán, Sánchez, Pablos, & van Grieken, 2016).

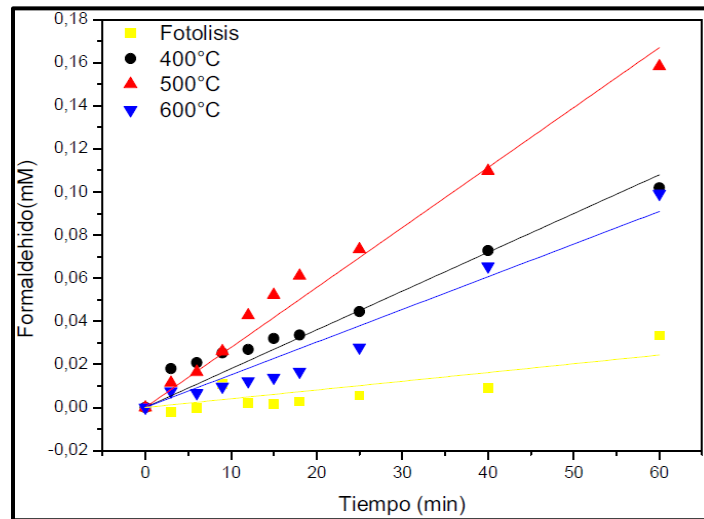


Figura 12. Efecto del tiempo de irradiación en la concentración de formaldehído

Se pueden obtener las constantes cinéticas de velocidad [k] a partir de la pendiente (ver tabla 6) y relacionar la velocidad de reacción la cual es directamente proporcional a la constante cinética. La figura 12 y 13 muestran claramente que los nanotubos de TiO₂ sintetizados están oxidando las moléculas de metanol presentes en la solución. En general, se puede observar que los materiales al ser calcinados a una temperatura de 500°C presentan una mayor velocidad de reacción.

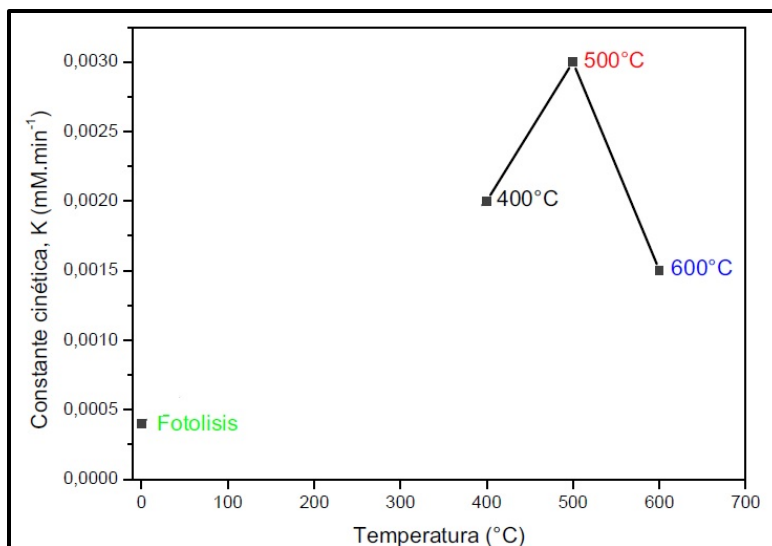


Figura 13. Variación de la constante cinética con respecto a la temperatura de calcinación.

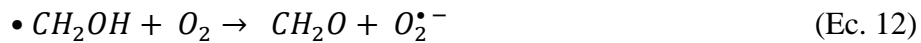
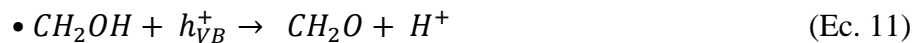
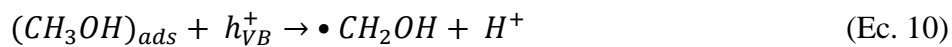
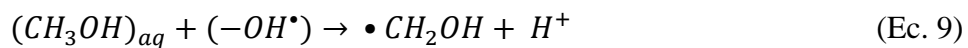
Tabla 5

Constantes cinéticas en la formación de formaldehído luego de 60 min de actividad fotocatalítica

Temperatura	Constante cinética, K (mM.min ⁻¹)
Fotólisis	0.0004
400°C	0.0018
500°C	0.0027
600°C	0.0015

En presencia de componentes orgánicos en solución acuosa, como el metanol, las etapas fotocatalíticas se pueden describir de la siguiente manera, según Ahmed y colaboradores (2011): una vez se irradie las películas de nanotubos con luz UV, se generan huecos libres (h_{VB}^+) a cualquier nivel de energía dentro de la banda de valencia (VB) dependiendo de la energía del fotón incidente. Luego, los huecos llegan hasta la superficie del TiO₂ y son atrapados por las especies de agua adsorbidas fomentando la formación de radicales OH[•] en la superficie. La fotooxidación del metanol no adsorbido, (CH₃OH)_{aq} sólo puede tener lugar a través de los huecos de los radicales

fotogenerados en la superficie ($-OH^*$), mientras que el metanol adsorbido, $(CH_3OH)_{ads}$, podría ser fotooxidado directamente en los huecos libres (h_{VB}^+). Ambas reacciones llevan a la formación de radicales $\bullet CH_2OH$. En presencia de O_2 , el radical hidroximetilo ($\bullet CH_2OH$) y los electrones fotogenerados reaccionan con las moléculas de oxígeno disueltas teniendo como resultado la oxidación del metanol a formaldehído. Este proceso está descrito en las siguientes ecuaciones (Sun & Bolton, 1996).



5. Conclusiones

A través de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (*SEM*), es posible observar los nanotubos de TiO₂, los cuales muestran una estructura de poro abierto y se encuentran alineados verticalmente. Además, los parámetros medidos se vieron modificados cuando se utilizó una temperatura de 600°C, aumentando el grosor de las paredes de los nanotubos a $15.1 \text{ nm} \pm 2.1 \text{ nm}$.

Los materiales en presencia de metanol mejoran el transporte de electrones y disminuyen los procesos de recombinación. Ya que presentaron menores resistencias a la transferencia de cargas fotogeneradas, desplazamientos de fotopotenciales mayores y generación de densidad de corriente más altas.

Los nanotubos de TiO₂ calcinados a 600°C, están relacionados en ambos electrolitos a propiedades más lentas de transporte de carga, incitando la recombinación de pares electrón-hueco. Esto se observa en la voltametría lineal de barrido, donde generó la menor fotocorriente y en la resistencia a la transferencia de carga (12440 Ω y 5151 Ω) en las impedancias, por lo tanto, presentó la menor actividad fotocatalítica.

Calcinando a una temperatura de 500°C, los nanotubos presentaron una menor resistencia al transporte de cargas, disminuyendo los procesos de recombinación. Esta temperatura influyó directamente en la prueba de fotooxidación de metanol, donde se obtuvo una mayor velocidad de reacción (0.0027 mM.min⁻¹) luego de una hora de degradación.

6. Recomendaciones

Se recomienda realizar pruebas de fotoelectrodegradación de metanol con la aplicación de un potencial, para comparar el desempeño de las muestras de TiO₂ estudiadas en este proyecto utilizando la misma molécula de metanol.

Por otra parte, realizar un estudio de las temperaturas entre 400 y 500°C para evaluar una posible mejor fotoactividad de los materiales semiconductores de TiO₂, realizando pruebas de degradación fotocatalíticas y fotoelectroquímicas de metanol. Además, la respectiva caracterización electroquímica.

Referencias Bibliográficas

- Acevedo-Peña, P., & González, I. (2014). Relation between Morphology and Photoelectrochemical Performance of TiO₂ Nanotubes Arrays Grown in Ethylene Glycol/Water. *Procedia Chemistry*, 12, 34-40. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876619614002277>
- Adán, C., Marugán, C., Sánchez, E., Pablos, C., & van Grieken, R. (2016). Understanding the effect of morphology on the photocatalytic activity of TiO₂nanotube array electrodes. *Electrochimica Acta*, 191, 521-529. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468616300901>
- Ahmed, A., Kandiel, T. O., & Bahnemann, D. (2011). Photocatalytic Activities of Different Well-defined Single Crystal. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(19), 2461-2465. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/224895078_Photocatalytic_Activities_of_Different_Well-defined_Single_Crystal_TiO2_Surfaces_Anatase_versus_Rutile
- Ahmed, A., Kandiel, T., Ivanova, I., & Bahnemann, D. (2014). Methanol on TiO₂ in aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.*
- Bora, L., & Mewada, R. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1393-1421. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032117301430>

- Byrne, J., Eggins, B., Dunlop, P., & Linquette-Mailley, S. (1998). The effect of hole acceptors on the photocurrent response of particulate TiO₂ anodes †. *Analyst*(10). Obtenido de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1998/AN/A803885F#!divAbstract>
- Fang, D., Luo, Z., Huang, K., & Lagoudas, D. (2011). Applied Surface Science Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane. *Applied Surface Science*, 257(15), 6451–6461. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/251528768_Effect_of_heat_treatment_on_morphology_crystalline_structure_and_photocatalysis_properties_of_TiO_2_nanotubes_on_Ti_substrate_and_freestanding_membrane
- Fernandes, J., Kohlrauscha, E., Khanad, S., Brito, R., Machado, G., Teixeira, S., . . . Leite Santos, M. (2017). Effect of anodisation time and thermal treatment temperature on the structural and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes. *Journal of Solid State Chemistry*, 251, 217-223. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459617301421>
- Ghicova, A., & Schmuki, P. (2009). Self-ordering electrochemistry : a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures. *Chemical Communications*(20). Obtenido de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/cc/b822726h#!divAbstract>
- Koprivanac, N., & Kusic, H. (2009). *Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters*. Nova Science Publishers.
- Liang, H., Li, X., & Nowotny, J. (2010). Photocatalytical Properties of TiO₂ Nanotubes. *Solid State Phenomena*, 162, 295-328.

- López, R., & Gómez, R. (2011). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol – gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1), 1-7. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/257613220_Band-Gap_Energy_Estimation_from_Diffuse_Reflectance_Measurements_on_Sol-Gel_and_Commercial_TiO2_A_Comparative_Study
- Ma, Q., & Liu, S. (2011). Significantly enhanced structural and thermal stability of anodized anatase nanotube arrays induced by tensile strain. *Electrochimica Acta*, 56(22), 7596-7601. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/232363927_Significantly_enhanced_structural_and_thermal_stability_of_anodized_anatase_nanotube_arrays_induced_by_tensile_strain
- Mohammadpour, R., Iraj, A., Taghavinia, N., Rahman, M., & Ahadian, M. (2010). Electrochemically Assisted Photocatalytic Oxidation of Methanol on TiO₂ Nanotube Arrays. *Journal of Materials Science and Technology*, 26(6). Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/248164386_Electrochemically_Assisted_Photo_catalytic_Oxidation_of_Methanol_on_TiO_2_Nanotube_Arrays
- Murphy, A. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326–1337. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024807001948>
- Nah, Y., Paramasivam, I., & Schmuki, P. (2010). Doped TiO₂ and TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Chem Phys Chem*, 11(13), 2698-2713. Obtenido de

https://www.researchgate.net/publication/45279593_Doped_TiO2_and_TiO2_Nanotubes_Synthesis_and_Applications

Nash, T. (1953). The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction. *Biochemical Journal*, 416–421.

Nasirpour, F., Peighambardoust, N., Samardak, A., Ognev, A., Korochentsev, V., Osmushko, I., & Binions, R. (2017). Structural Defect-Induced Bandgap Narrowing in Dopant-Free Anodic TiO₂Nanotubes. *Chem ElectroChem*, 4(5), 1227-1235. Obtenido de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/celc.201700038>

Nevárez-Martínez, M., Mazierski, P., Kobylański, M., Szczepańska, G., Trykowski, G., Malankowska, A., . . . Zaleska-Medynska, A. (2017). Growth, structure, and photocatalytic properties of hierarchical V₂O₅-TiO₂nanotube arrays obtained from the one-step anodic oxidation of Ti-V alloys. *Molecules*, 22(4). Obtenido de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28379185>

Pablos, C., Marugán, J., van Grieken, R., & Adán, C. (2014). Correlation between photoelectrochemical behaviour and photoelectrocatalytic activity and scaling-up of P25-TiO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 130. Obtenido de [https://www.researchgate.net/publication/261184786_Correlation_between_photoelectrochemical_behaviour_and_photoelectrocatalytic_activity_and_scaling-up_of_P25-TiO₂_electrodes](https://www.researchgate.net/publication/261184786_Correlation_between_photoelectrochemical_behaviour_and_photoelectrocatalytic_activity_and_scaling-up_of_P25-TiO2_electrodes)

Paramasivam, I., Jha, H., Liu, N., & Schmuki, P. (2012). A review of photocatalysis using self-organized TiO₂nanotubes and other ordered oxide nanostructures. *Small*, 8(20), 3073-3103. Obtenido de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201200564>

- Quan, X., Ruan, X., Zhao, H., Chen, S., & Zhao, Y. (2007). Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO₂ nanotube film electrode. *Environ Pollut*, 147(2), 409-414. Obtenido de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16815608>
- Queiroz, A., & Ticianielli, E. (2020). Photoelectrochemical Oxidation of Ethanol under Visible Light Irradiation on TaON-Based Catalysts. *Journal of the Electrochemical Society*, 167(7), 123–131. Obtenido de <http://jes.ecsdl.org/content/165/3/F123.full>
- Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P. (2011). TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications Angewandte. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(13), 2904-2939. Obtenido de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201001374>
- Sadat, N., Khameneh, S., Mohammadpour, R., & Khameneh Asl, S. (2018). Band-gap narrowing and electrochemical properties in N-doped and reduced anodic TiO₂ nanotube arrays. *Electrochimica Acta*, 270, 245-255. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468618305930>
- Saravanan, R., Gracia, F., & Stephen, A. (2017). Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. En *Springer Series on Polymer and Composite Materials* (págs. 19-40).
- Sierra-Uribe, H., Córdoba-Tuta, E., & Acevedo-Peña, P. (2017). The Effect of the Heating Rate on Anatase Crystal Orientation and Its Impact on the Photoelectrocatalytic Performance of TiO₂ Nanotube Arrays. *J. Electrochem. Soc.*, 164(6), H279–H285. Obtenido de <http://jes.ecsdl.org/content/164/6/H279.abstract>
- Smith, Y., Kar, A., & Subramanian, V. (2009). Investigation of Physicochemical Parameters That Influence Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over TiO₂ Nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(23), 10268-10276. Obtenido de <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie801851p>

- Sreekantan, S., Hazan, R., & Lockman, Z. (2009). Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method. *Thin Solid Films*, 518(2), 16-21. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609009010402>
- Sun, L., & Bolton, J. (1996). Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO₂ Suspensions. *J. Phys. Chem*, 100(10), 4127–4134.
- Wang, C., Bahnemann, D., & Dohrman, J. (2001). Determination of photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation in the presence of various TiO₂ photocatalysts. *Water Sci Technol*, 44(5), 279-286. Obtenido de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11695471>
- Yu, J., & Wang, B. (2010). Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays. *Appl. Catal. B Environ*, 94(3-4), 295–302. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337309004597>

Apéndices

Apéndice A. Correlación de los modelos Kubelka-Munk y Tauc para determinar el band gap de los nanotubos de TiO₂

El modelo Kubelka-Munk ha sido de ayuda para determinar el *band gap* de las muestras estudiadas, esta medición se realiza a partir de los datos de reflectancia difusa de una capa que dispersa y absorbe la luz (nanotubos de TiO₂). Es un modelo de dos flujos, lo que significa que sólo se considera la luz difusa (Murphy, 2007). Este modelo toma en cuenta todas las reflexiones de las interfaces semiconductor-aire y semiconductor-sustrato para la interpretación de superficies lisas y rugosas, en particular para películas de óxidos de metales ya que muestran una camada áspera o rugosa.

El modelo de Tauc fue usado para determinar el band gap de los nanotubos de TiO₂ y estudiar el efecto de la Temperatura sobre las propiedades ópticas de las láminas de TiO₂, este estudio fue hecho a partir del espectro de reflectancia difusa de acuerdo con:

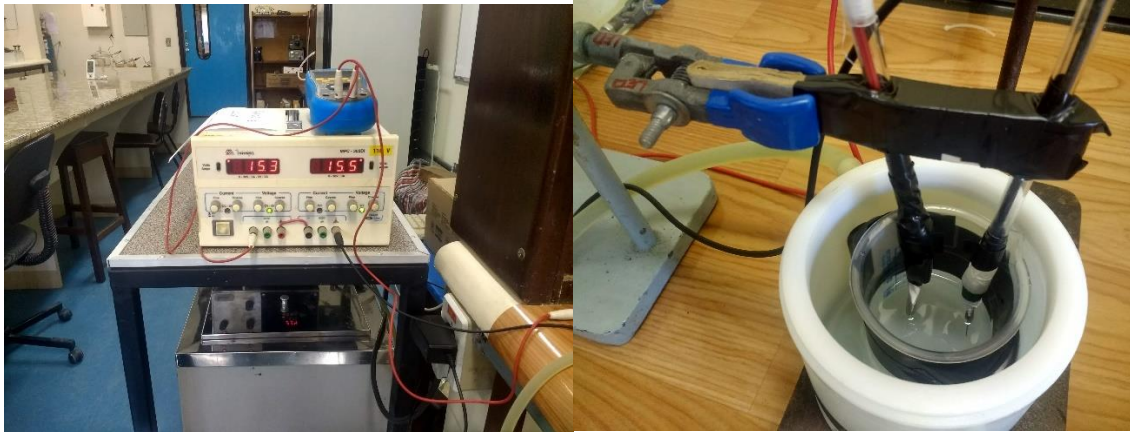
$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde: h se refiere a la constante de Planck, ν a la frecuencia de la vibración, α es el coeficiente de absorción, E_g band gap, A una constante de proporcionalidad y n depende de la estructura de la banda, que es 2 cuando las transiciones permitidas son indirectas, debido a que las muestras como TiO₂ en fase anatasa y amorfas exhiben una transferencia de electrones indirectas el valor de n utilizado será igual a 2 (Sadat, Khameneh, Mohammadpour, & Khameneh Asl, 2018).

Para correlacionar los dos modelos, los datos tomados del espectro de reflectancia difusa fueron convertidos acordes a la función de Kubelka-Munk a $F(R) = (1 - R)^2/2R$, donde R es igual a

la reflectancia de las muestras y $F(R)$ es proporcional al coeficiente de absorción (α). Luego, se graficó $(h\nu F(R))^{1/2}$ vs $h\nu$ [eV]. Para la obtención del *band gap* se traza una línea tangente al punto de intersección en el eje X donde se puede observar el *band gap* del material (Nasirpouri, y otros, 2017).

Apéndice B. Montaje del proceso de anodización electroquímica



Vaso de precipitado con solución electrolítica, ánodo y cátodo conectado a la fuente de alimentación

Apéndice C. Metodología del método del reactivo de Nash para la degradación de metanol

Método del reactivo de Nash En este método, el formaldehído generado en la reacción fotocatalítica reacciona con el reactivo de Nash para producir diacetildihidrolutidina, un compuesto de coloración amarilla que puede ser cuantificado por absorción UV-Vis a 412 nm. El reactivo de Nash es preparado de la siguiente forma: en un balón aforado de 100 mL se adicionan 15 g de acetato de amonio, 0.2 mL de acetyl acetona, 0.3 mL de ácido acético y agua destilada hasta el aforo. Para su uso se conservó en una botella oscura y se dejó reposar durante 30 minutos. Al inicio de cada prueba de degradación, una bomba suministraba aire de manera constante la solución de metanol a degradar. El tiempo de la prueba daba inicio una vez la lámpara Phillips HPL-N250W entraba en contacto con las láminas de TiO₂, tomando

Apéndice D. Curva de calibración para la formación de formaldehído a partir de la oxidación de metanol

Para la preparación de esta curva se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se preparan soluciones de formaldehído al 37% entre 1,2 mg/L y 12 mg/L. En este método, el formaldehído reacciona con el reactivo de Nash para producir diacetildihidrolutidina, un compuesto de coloración amarilla que puede ser cuantificado por absorción UV-Vis a 412 nm. El reactivo de Nash es preparado de la siguiente forma: en un balón aforado de 100 mL se adicionan 15 g de acetato de amonio, 0.2 mL de acetyl acetona, 0.3 mL de ácido acético y agua destilada hasta el aforo. Para su uso se conservó en una botella oscura y se dejó reposar durante 30 minutos.
2. Para el tratamiento de la muestra se tomaron 0.5 mL de solución y se le adicionan 0.5 mL del reactivo de Nash, se procede a la lectura en una celda de cuarzo a 412 nm, el cual es la máxima absorbancia del diacetilhidrolutidina.

Datos obtenidos para la construcción de la curva de calibración para la oxidación de metanol y ecuación del ajuste lineal.

[formaldehído]	Absorbancia
[mg/L]	u.a.
1,2	0,17
1,5	0,21
2,1	0,28
3	0,43
12	1,5

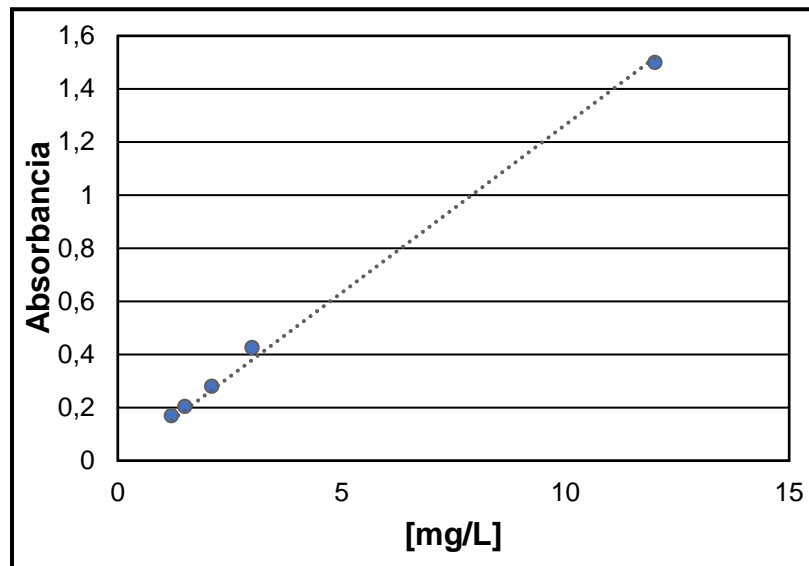
3. Se grafica la curva de calibración (ver figura 14) y se le aplica una regresión lineal para el ajuste de los datos obtenidos en cada lectura.

Ecuación 2. Ajuste lineal de la curva de calibración

$$Y = 0.03 + 0.12X$$

$$R^2 = 0.998$$

CURVA DE CALIBRACIÓN



Curva de calibración de formaldehído

Apéndice E. Ajuste de regresión lineal para la fotooxidación de metanol

TEMPERATURA	REGRESIÓN LINEAL	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN (R ²)
Fotólisis	Y=4.054E-4*X	0.7803
400°C	Y=0.0018*X	0.9779
500°C	Y=0.00278*X	0.9909
600°C	Y=0.00152*X	0.9681

Ecuación Ajuste lineal

$$y = a - bx \quad (\text{Ec. 3})$$

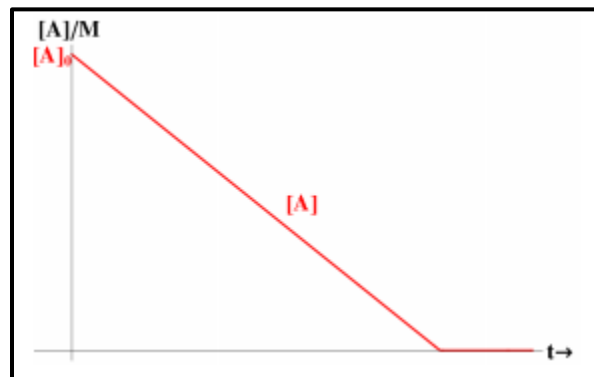
Donde:

Y = Formaldehído [mM]

X = Tiempo [min]

a = 0

Ecuación integrada de una reacción de orden cero: $[A] = [A_0] - akt$ (Ec. 4)



Ajuste lineal representativo a una reacción de orden 0.