



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

TESIS

**ACOPLAMIENTO DE LA CELDA FOTO-
ELECTROCATALÍTICA A PROCESOS REDOX
INTERFACIALES EN PRESENCIA DE TiO₂ DOPADO**

Para obtener el grado de

DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

M. en C. Aurora Amparo Flores Caballero

DIRECTORES:

Dr. Arturo Manzo Robledo

Dra. Tatiana Timoshina Lukianova

Ciudad de México, julio 2018



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas



SIP-14 BIS

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 10:00 horas del día 13 del mes de Junio del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

“Acoplamiento de la celda foto-electrocatalítica a procesos redox interfaciales en presencia de TiO₂ dopado”

Presentada por el alumno:

FLORES

CABALLERO

AURORA AMPARO

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	1	4	1	4	2	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DR. ARTURO MANZO ROBLEDO


DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA


DR. NICOLAS ALONSO VANTE
(EXTERNO)

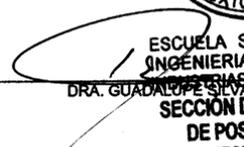

DR. BENJAMÍN MARCOS MARÍN SANTIBÁÑEZ


DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ




DR. GUSTAVO ELIZALDE SOLÍS

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DRA. GUADALUPE SILVA OLVERA
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 13 del mes de **junio** del año **2018**, la que suscribe **Aurora Amparo Flores Caballero** alumna del Programa de **Doctorado en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química**, con número de registro **B141423**, adscrito a la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas**, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Arturo Manzo Robledo** y de la **Dra. Tatiana Timoshina Lukianova** y cede los derechos del trabajo titulado **“ACOPLAMIENTO DE LA CELDA FOTO-ELECTROCATALÍTICA A PROCESOS REDOX INTERFACIALES EN PRESENCIA DE TiO_2 DOPADO”** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: M. en C. Aurora Amparo Flores Caballero, fle_aurora@yahoo.com.mx; Dr. Arturo Manzo Robledo, Departamento de Ingeniería Química, ESQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Edif. 7, 1º piso, Lindavista, C.P. 07738 México, D.F., México, amanzor@ipn.mx, tpoznyak@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Aurora Amparo Flores Caballero
Nombre y firma del alumno(a)



Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional por brindarme la oportunidad de pertenecer a una gran institución educativa que forma profesionistas de alto nivel.

A mis directores de tesis el Dr. Arturo Manzo Robledo y la Dra. Tatiana Timoshina Lukianova. Gracias por el respeto a mis sugerencias e ideas, su apoyo profesional y guía para la realización de este trabajo.

Al laboratorio de electroquímica y corrosión por la infraestructura y el apoyo durante el doctorado. A los proyectos SIP-20140510, 20150059, 20160434, 20170363 y al apoyo CONACYT-397716 por el apoyo financiero para la realización de este proyecto. También se agradece por el apoyo de beca mixta CONACYT-2016-291062 por el apoyo financiero durante mi movilidad en el extranjero.

Al centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional. Al Dr. Luis Lartundo Rojas por su colaboración en los análisis obtenidos por Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X.

A la Université de Poitiers, UMR-CNRS 7285, IC2MP - Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, Francia. Al equipo SAMCat por el apoyo profesional durante mi estancia en el extranjero. Gracias por la hospitalidad, aprecio y apoyo emocional recibido.

Con admiración y respeto, un agradecimiento al Profesor Nicolás Alonso Vante y familia por su valioso apoyo para llevar a cabo mis actividades con éxito durante mi movilidad en el extranjero. Gracias por los conocimientos adquiridos y la guía profesional.

Al Arq. Néstor Romero Partida, gracias por su apoyo, amistad y experiencia profesional que me ha brindado en todo momento. A mis amigos dentro y fuera del laboratorio, por los valiosos momentos, compañía, consejos y apoyo. Un trabajo de investigación, es el fruto de ideas y esfuerzos el cual no es posible sin intercambio de ideas y trabajo en equipo; por lo que agradezco a mis compañeros del laboratorio de electroquímica y corrosión por la unidad y colaboración. Gracias a todas las personas que han llegado a mi vida y me han brindado su apoyo en lo profesional y personal.



Dedicatorias

Con amor dedico este trabajo a mi familia, son mi fortaleza y motivación para seguir adelante.



Aquel que lleva en el corazón una visión maravillosa,
un ideal noble, algún día lo realizará.

"Como un hombre piensa" (1903)



Contenido	Página
Resumen	viii
Abstract	ix
Introducción	x

CAPÍTULO 1. Generalidades

1.1	Fuentes actuales de obtención de energía (combustibles) y consecuencias al deterioro ambiental	1
1.2	Contaminación del agua con colorantes	2
1.2.1	Generación de compuestos recalcitrantes	4
1.2.2	Manejo y tratamiento de compuestos recalcitrantes mediante diversos procesos	6
1.3	Conversión de energía solar para la producción de hidrógeno	12
1.3.1	Procesos redox foto-electroquímicos mediante electrólisis del agua	15
1.3.2	Procesos redox foto-electroquímicos por reformamiento mediante agentes de sacrificio	19
1.4	Fotocatálisis	20
1.4.1	Adsorción y actividad fotocatalítica. Langmuir Hinshelwood	23
1.5	Propiedades y aplicaciones de dióxido de titanio (TiO ₂)	24
1.6	Tipos de semiconductores. Portadores de carga	25
1.6.1	Influencia del dopaje	28
1.6.2	Alineamiento de bandas y formación de barrera de Schottky	28
1.6.3	Absorción de fotones y transición energética	31
1.6.4	Unión semiconductor-electrolito	32
1.6.5	Ecuación de Mott-Schottky y obtención del potencial de banda plana E _{FB}	34
1.7	Procesos foto-electroquímicos	36
1.8	Reacciones interfaciales de óxido-reducción	37



CAPÍTULO 2. Metodología experimental

2.1	Síntesis de catalizadores por el método sol-gel	40
2.1.1	Síntesis de TiO_2 empleando ácidos como precursores de hidrólisis	40
2.1.2	Síntesis de TiO_2 y X- TiO_2 modificado con In y Sm	42
2.1.3	Síntesis de TiO_2 y TiO_2 modificado con B y Ce en 2 y 5%	42
2.2	Caracterización fisicoquímica de catalizadores	43
2.2.1	Difracción de rayos X (XRD)	43
2.2.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	44
2.2.3	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	44
2.2.4	Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis)	45
2.2.5	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	46
2.3	Caracterización electroquímica de catalizadores	46
2.3.1	Celda foto-electroquímica	46
2.3.2	Preparación del electrodo	48
2.3.3	Activación del electrodo. Voltametría cíclica	49
2.3.4	Potencial a circuito abierto (OCP)	49
2.3.5	Voltametría lineal (VL)	49
2.3.6	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	50
2.3.7	Polarización del electrodo	51
2.3.8	Eficiencia cuántica (%IPCE)	51
2.4	Evaluación foto-catalítica del colorante tipo Azo Negro reactivo 5 en presencia de TiO_2 modificado con B y Ce	52
2.4.1	Espectrofotometría de UV-Vis de líquidos	53



CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1	Caracterización y evaluación de TiO₂ sintetizado por la ruta sol-gel empleando diferentes ácidos como precursores de hidrólisis	55
3.1.1	Caracterización fisicoquímica	55
3.1.1.1	Difracción de rayos X (XRD)	55
3.1.1.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	56
3.1.1.3	Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis)	57
3.1.1.4	Fisorción de nitrógeno (BET)	58
3.1.1.5	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	59
3.1.2	Caracterización electroquímica en medio neutro (KCl)	61
3.1.2.1	Voltametría lineal	61
3.1.2.2	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	63
3.1.2.3	Cronoamperometría	64
3.2	Caracterización y evaluación de TiO₂ modificado con In y Sm	65
3.2.1	Caracterización fisicoquímica	65
3.2.1.1	Difracción de rayos X (XRD)	65
3.2.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	67
3.2.1.3	Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis)	68
3.2.2	Caracterización y evaluación electroquímica en medio neutro (Na ₂ SO ₄)	69
3.2.2.1	Voltametría cíclica (VC)	69
3.2.2.2	Cronoamperometría	72
3.2.2.3	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	74
3.2.2.4	Foto-electrocatalisis	76
3.3	Caracterización y evaluación de TiO₂ modificado con B y Ce	80
3.3.1	Caracterización fisicoquímica	80
3.3.1.1	Difracción de rayos X	80
3.3.1.2	Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis)	82



3.3.1.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	83
3.3.2	Caracterización y evaluación electroquímica en medio ácido (H ₂ SO ₄)	88
3.3.2.1	Activación del electrodo.	88
3.3.2.2	Voltametría lineal en oscuridad e iluminación	89
3.3.2.3	Voltametría lineal bajo luz pulsada	92
3.3.2.4	Cronoamperometría	95
3.3.2.5	Estudio del espesor de película por spin coating	96
3.3.2.6	Potencia a circuito abierto (OCP)	99
3.3.2.2	Eficiencia cuántica (PEC)	101
3.3.3	Caracterización y evaluación electroquímica en medio neutro (K ₂ SO ₄)	103
3.3.4	Evaluación foto-catalítica del colorante tipo Azo Negro reactivo 5 en presencia de TiO ₂ modificado con B y Ce	108
	Conclusiones	112
	Perspectivas	113
	Trabajos derivados de la tesis	114
	Anexo A	116
	Referencias	117
	Índice de figuras	153
	Índice de tablas	160



Resumen

El avance de tecnologías para la obtención de energía sustentable sugiere el estudio de sistemas enfocados a la degradación de contaminantes. En este sentido, catalizadores basados en TiO_2 , fueron sintetizadas por el método sol-gel y modificadas con In, Sm, B y Ce estudiar la transferencia de carga interfacial en presencia de una molécula orgánica. Para tal fin, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), Fisisorción de nitrógeno, espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS), voltametría cíclica (VC), potencial a circuito abierto (OCP), cronoamperometría, voltametría lineal (VL) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) fueron empleadas. La conversión de la celda foto-electroquímica (%IPCE) y la relación molécula orgánica / electrolito soporte / H_2O , indican diferentes actividades en función del agente dopante. Por ejemplo, las muestras TiO_2 -Ce, presentan procesos de recombinación debido a que las especies $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ interactúan en los límites del grano. Por otro lado, los iones de boro sustitucionales inducen efectos intersticiales confirmados por XPS disminuyendo los procesos de recombinación. Bajo este contexto, la constante cinética k , obtenida por fotocátalisis convencional indica mayor eficiencia al emplear la muestra TiO_2 -2B durante la reacción de decoloración en presencia de colorante Azo Negro reactivo 5 durante 30 min. Los perfiles i versus t obtenidos ponen en evidencia que la transferencia de carga está vinculada a la cantidad y dispersión de impurezas en TiO_2 .



Abstract

The advance of technologies to obtain sustainable energy suggests the study of systems focused on the degradation of pollutants. In this sense, catalysts based on TiO_2 , were synthesized by the sol-gel method and modified with In, Sm, B and Ce to study the interfacial charge transfer in the presence of an organic molecule. For this purpose, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen fisorción, diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis), infrared Fourier transform spectroscopy (FT-IR), photo-electronic spectroscopy X-ray (XPS), cyclic voltammetry (VC), open circuit potential (OCP), chronoamperometry, linear voltammetry (VL) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), were employed. The conversion of the photo-electrochemical cell (%IPCE) and the organic molecule / supporting electrolyte / H_2O ratio indicate different activities vinculated on the doping agent. For example, TiO_2 -Ce samples have recombination processes because $\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$ species interact at grain boundaries. On the other hand, substitutional boron ions induce interstitial effects confirmed by XPS, decreasing recombination processes. Under this context, the k-kinetic constant obtained by conventional photocatalysis indicates greater efficiency using the TiO_2 -2B sample during the decolorization reaction in the presence of Reactive Black Azo dye for 30 min. The profiles i versus t obtained show that the charge transfer is linked to the quantity and dispersion of impurities in TiO_2 .



INTRODUCCIÓN

El agotamiento de combustibles fósiles para obtener energía a partir de gas natural, carbón, petróleo y sus derivados sugiere el desarrollo de energías renovables basadas en fuentes alternas que otorguen beneficios hacia el medio ambiente a costos bajos. Para tal fin, nuevas tecnologías se enfocan hacia la conversión de energía solar, donde el hidrógeno, metanol, metano, ácido fórmico, entre otros compuestos orgánicos, son considerados como componentes clave para su transformación y contribuir a problemas relacionados con energía sustentable (1), (2). El H₂ es considerado un combustible de alto impacto que no produce gases de efecto invernadero durante su combustión (1). Las tecnologías relacionadas a la producción de H₂, se basan en el uso de diversos catalizadores (los semiconductores soportados en dióxido de titanio (TiO₂)), los cuales catalizan la electrólisis del agua vía procesos fotocatalíticos y foto-electrocatalíticos tomando como base la primera reacción foto-electrocatalítica del agua realizada por Fujishima y Honda en 1972 (3). Diversos estudios describen al TiO₂ como un catalizador con gran estabilidad química, bajo costo de obtención y toxicidad (4). Sus aplicaciones más relevantes son en: los protectores solares, dispositivos avanzados, celdas fotovoltaicas, aplicaciones biomédicas como sensores, pigmentos, degradación de compuestos orgánicos presentes en agua, procesos de purificación, producción de hidrógeno, entre otros (5,6), (7), (8), (9). Sin embargo, el TiO₂ solo puede ser activado bajo radiación ultravioleta (200 a 400 nm). Nuevas tecnologías con la aplicación de los nanomateriales fueron desarrolladas para la producción y almacenamiento de energía, además de la descomposición de componentes tóxicos presentes en efluentes industriales (10), (11), (12). En los procesos electroquímicos, al desarrollar semiconductores es importante vincular el efecto sus propiedades opto-electrónicas, la interacción de la interfaz electrodo-electrolito con la masa del catalizador en la superficie de trabajo, fase (s) presente(s), absorción fotónica, concentración de iones



en la solución, concentración de portadores de carga, (13), (14), (15), (16), (17). Particularmente, la aplicación del TiO_2 se ha vinculado a sus propiedades ópticas y electrónicas (5), (18), (19), (20).

En el presente trabajo se sintetizaron semiconductores en la base de TiO_2 modificados con In^+ , Sm^+ , B^+ y Ce^+ . La influencia de las propiedades obtenidas del semiconductor ha sido vinculada al efecto de la quimisorción o fisorción de impurezas y su contribución en la alineación de bandas de energía, niveles del Fermi, densidad de portadores de carga, resistencia a la transferencia de carga interfacial y los mecanismos de separación de portadores de carga (e^-/h^+) durante iluminación. Técnicas como voltametría cíclica (VC), potencial a circuito abierto (OCP), voltametría lineal (VL), cronoamperometría (polarización del electrodo), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) entre otras, vinculan los procesos de transferencia de carga a los procesos redox en presencia de compuestos orgánicos simples, que dan lugar a la oxidación de compuestos orgánicos en el ánodo y en consecuencia a la producción de hidrógeno en el cátodo (21), (22), (23), (24). Estos procesos redox son vinculados al intercambio de especies electroactivas en la solución, derivados de la interacción semiconductor-electrolito (25), (26), (27), (28).

Para estudiar la relación del método de síntesis de los catalizadores y los cambios en los estados energéticos, experimentos de foto-catálisis convencional fueron llevados a cabo en la presencia de un colorante tipo Azo (RB5). La cinética de su decoloración fue vinculada a los mecanismos de separación de portadores de carga. Para estudiar el efecto de acumulación de carga y la eficiencia cuántica en relación a la naturaleza de la interfaz semiconductor-electrolito los procesos foto-electrocatalíticos en medio ácido y neutro fueron realizados en presencia de metanol y ácido fórmico en comparación al material comercial P25.

Los procesos foto-electrocatalíticos en medio ácido y neutro son realizados en presencia de metanol y ácido fórmico para estudiar el efecto en comparación al material comercial P25.



CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

1.1. Fuentes actuales de obtención de energía y consecuencias al deterioro ambiental

Las fuentes de energía convencionales, basadas principalmente en el uso de petróleo y sus derivados forman parte de las principales causas al deterioro ambiental. En los últimos años, las fuentes fósiles enfrentan una presión creciente debido a los gases de efecto invernadero que afectan la calidad del aire respecto a fuentes renovables, datos mostrados en la Tabla 1.1 obtenidos al 2009 (29). En este sentido, las fuentes sustentables incluyen la energía hidrotérmica, solar-fotovoltaica, eólica, hidroeléctrica, solar-termal así como el desarrollo de materiales nanoestructurados que contribuyen a la reducción de índices de CO₂, SO₂, NO_x y partículas asociadas a la explotación de combustibles fósiles (30).

Tabla 1.1. Ciclo de vida de emisiones a partir de diversas fuentes de energía. Tabla tomada de la referencia (29).

Energy Sources	Green-house gas emission		
	CO ₂	SO ₂	NO _x
	g/kWh	g/kWh	g/kWh
Coal (best practice)	955	11.8	4.3
Coal (NO _x) and FGD	987	1.5	2.9
Oil (best practice)	818	14.2	4.0
Natural gas (CCGT)	430	-	0.5
Diesel	772	1.6	12.3
Small hydro	9	0.03	0.07
Large hydro	3.6–11.6	0.009–0.024	0.003–0.006
Wind	7–9	0.02–0.09	0.02–0.06
Solar photovoltaic	98–167	0.2–0.34	0.18–0.30
Solar thermal electric	26–38	0.13–0.27	0.06–0.13
Energy crops – current practice	17–27	0.07–0.16	1.1–2.5
(likely to improve to)	(15–18)	(0.06–0.08)	(0.35–0.51)
Geothermal	7–9	0.02	0.28



En consecuencia, el incremento en la demanda energética requiere evaluar estrategias para la producción y almacenamiento eficiente. Por lo tanto, investigaciones orientadas al estudio y desarrollo de las propiedades físicas y químicas en materiales nanos estructurados han sido llevadas a cabo para dirigirlos a la disminución de contaminantes emergentes presentes en agua y obtención de energía sostenible (31), (32), (33). Así mismo, los efluentes industriales constituyen la principal fuente de contaminación hídrica, debido a que presentan una tipología muy variable que depende principalmente del tipo de industria; y en general, son los vertidos más peligrosos dado que las sustancias emitidas son especialmente tóxicas y contaminantes. En este sentido, los efectos nocivos causados por productos recalcitrantes como ácido fórmico, formados a partir de la degradación de componentes orgánicos; sugieren nuevas áreas de oportunidad para estudiar los mecanismos involucrados con la naturaleza de ciertos catalizadores. El ácido fórmico es un componente intermediario generado principalmente durante la degradación de colorantes que proviene en su mayoría de la industria textil, mismos que pueden ser aprovechados para diversos procesos industriales a partir de la reducción u oxidación de los mismos.

En perspectiva, el impacto por contaminantes presentes en agua sugiere una respuesta tecnológica que implique generar energía a partir de la degradación de los mismos. Por lo anterior, tecnologías con aplicaciones a pilas de combustibles, paneles fotovoltaicos, energía geotérmica, eólica, hidroeléctrica, dispositivos electrónicos, optimización de procesos industriales, sistemas fotocatalíticos para degradación de contaminantes, generación de hidrógeno se han desarrollado.

1.2. Contaminación del agua con colorantes

En la actualidad, cantidades importantes de residuos provenientes de efluentes industriales son descargados en aguas naturales; de los cuales una gran cantidad corresponde a colorantes sintéticos (34) y que son empleados en diversos campos de



la tecnología, tales como la industria de textiles (35), (36), (37), papel (38), (39), preparación de alimentos (40), tintes para el cabello (41), (42), entre otros; mismos que liberan efluentes con fracciones importantes que afectan los ecosistemas y representan graves consecuencias. La cantidad exacta de colorantes orgánicos sintéticos producidos en el mundo se desconoce, aunque los informes financieros estiman que su aumento asciende a aproximadamente \$11 mil millones de dólares con una producción de colorantes en países como Estados Unidos mientras que en México se reflejan procesos de operación en US\$1/m³, por lo cual resultan útiles para ser estudiados (43), (44).

En este contexto, los colorantes se clasifican comúnmente por su grupo cromóforo y sus estructuras químicas complejas. En general, son de origen sintético y su estructura química se divide en: *grupos cromóforos*, que absorben a determinada longitud de onda ($\lambda = nm$); *anillos bencénicos*, que garantizan una alta estabilidad química y *grupos sulfónicos*, que los hacen muy solubles en agua por lo cual pueden pasar desapercibidos en los mantos acuíferos. La mayoría de estos compuestos consumidos a escala industrial son del grupo azoico (-N=N-) (45), (46), aunque existen otros derivados como la antraquinona, indigoide, trifenilmetilo, xanteno, azufre y ftalocianina que son también utilizados con frecuencia en diversas aplicaciones industriales.

Aunque se promueven tecnologías accesibles para la reducción del consumo de agua proveniente de los efluentes de las aguas residuales (47), (48), (49), la liberación de importantes cantidades de colorantes hace que la preocupación del público y que la legislación de los citados problemas sean un desafío en instituciones de todo el mundo. También se ha reportado anteriormente que el impacto y la toxicidad de estos contaminantes en el medio ambiente han sido ampliamente estudiados (50). En consecuencia, el conocimiento sobre sus propiedades cancerígenas y mutagénicas es aún incompleta debido a la gran variedad de colorantes producidos y desechados (51), (52). De modo que, la industria textil está catalogada como una de las más contaminantes y peligrosas en el sector industrial dados los grandes efluentes tóxicos



que se descargan. Como resultado, en la actualidad se desarrollan nuevas tecnologías y materiales nano-estructurados que permiten reducir el impacto ecológico y aprovechar los recursos naturales en beneficio del ambiente y sustentabilidad (51), (52), (53). Bajo este contexto, las normas internacionales son cada vez más estrictas (ISO 14001, octubre de 1996) y el desarrollo de diversos sistemas para la disminución de contaminantes orgánicos tales como colorantes textiles se han desarrollado recientemente en busca de un equilibrio ambiental. En la literatura se reporta el desarrollo de las tecnologías convencionales más importantes desarrolladas para este propósito, incluyendo los métodos físico-químicos y químicos, métodos electroquímicos, procesos de oxidación avanzada (POA's), tratamientos microbiológicos y descomposición enzimática (34), (48).

En la siguiente sección se explica brevemente las características más importantes de los tratamientos de agua para efluentes textiles, incluyendo los procesos avanzados de oxidación, mejor conocidos como POA's.

1.2.1. Generación de compuestos recalcitrantes

Un compuesto recalcitrante con una estructura químicamente estable, puede resistir procesos de degradación químicos o biológicos. Dentro de este tipo de contaminantes se encuentran los hidrocarburos alifáticos, disolventes halogenados, residuos de colorantes y ácidos orgánicos simples tales como ácido oxálico y ácido fórmico.

En otras investigaciones dentro del grupo de trabajo, la descomposición de los contaminantes tóxicos por ozonación ha sido estudiada en muestras tratadas previamente mediante coagulación. Se identificó ácido oxálico (214mg/L) y malónico (19mg/L) como los productos de descomposición; con la acumulación de ácido oxálico en ozonación hasta 486mg/L sin su eliminación durante el tiempo de observación (54). Por otra parte, el efecto del proceso de ozonación combinado con precipitación química en residuos orgánicos provenientes de la industria de papel reveló una disminución en la DQO del 77% así como en el color de las muestras contaminadas



de 96.1%, seguidas del proceso de ozonación donde se identificaron ácidos orgánicos como ácido fórmico, maleico, fumárico y malónico (55). Mas tarde, los parámetros cinéticos provenientes de la descomposición de compuestos aromáticos como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno fueron estudiados y calculados mediante ozonación en fase gaseosa. Los resultados muestran que el proceso de ozonación en fase gas es efectivo, sin embargo cabe mencionar que se identificaron ácidos orgánicos como los productos de ozonación, tales como ácido benzoico, fórmico, oxálico, malónico y fumárico en la mayoría de las muestras (56). En otros procesos de degradación de contaminantes orgánicos como es el ácido 2,4 diclorofenoxiacético se han empleado nanopartículas metálicas de níquel soportadas sobre TiO_2 durante el proceso de ozonación y se describe la alta descomposición del complejo orgánico. Como producto se identificó ácido oxálico el cual permanece acumulado en la muestra final (57). Por otro lado, se han realizado procesos de degradación de moléculas orgánicas complejas a través del uso de NiO , Ni-SiO_2 , en los cuales se lleva a cabo la mineralización del complejo pero no se evita la formación de ácido fórmico y oxálico como productos finales durante ozonación (58–60).

En este contexto, existen métodos de degradación de colorantes con altos porcentajes de mineralización hacia CO_2 y H_2O tales como la fotocatalisis, ozonación catalítica, precipitación química y otros procesos de oxidación avanzada en combinación con la ozonación convencional. Así mismo, se ha comprobado la presencia de ácido fórmico y oxálico como productos finales en cantidades pequeñas que permanecen de manera real en las aguas tratadas por lo que se les considera compuestos recalcitrantes. Bajo este contexto, no existen normas de regulación para disminuir los compuestos recalcitrantes como ácido oxálico y fórmico debido a que son considerados de bajo impacto en el medio ambiente. Por esta razón, es importante (como prevención) que otros procesos sean considerados para degradar las moléculas recalcitrantes o bien transformarlas hacia compuestos de interés comercial, evitando el surgimiento de nuevos problemas debido al agotamiento de recursos naturales o su acumulación en fuentes tratadas y reutilizadas. Ahora bien, en la literatura se cuenta con estudios



previos donde se pueden reutilizar compuestos como el ácido oxálico y fórmico en procesos de generación de energía o el estudio de procesos redox en presencia de nuevos materiales, como se describe en la siguiente sección.

1.2.2. Manejo y tratamiento de compuestos recalcitrantes mediante diversos procesos

Los métodos de eliminación o transformación de las sustancias recalcitrantes pueden llevarse a cabo mediante procesos fotocatalíticos, electrocatalíticos o foto-electrocatalíticos, ya que pueden ser empleados como donadores o aceptores de electrones (agentes de sacrificio). Es posible catalizar reacciones termodinámicamente espontáneas, por lo que las reacciones de oxidación de compuestos recalcitrantes se han aplicado con mayor frecuencia ya que cumplen este requisito y además son lentas; siendo susceptibles para aplicaciones fotocatalíticas, que consisten en iluminar con luz UV-Vis sobre el reactor y seguir la cinética de descomposición en función del tiempo (61).

Por otro lado, la electrocatálisis ofrece mayor ventaja al estudiar los mecanismos de reacción de las especies presentes en una solución mediante la aplicación de un campo eléctrico. Por tal motivo, la selectividad y eficiencia de los procesos redox involucrados ahora dependen de diversos factores como pH del medio, temperatura de la solución, composición del catalizador, potencial aplicado, resistencia en la interfaz, así como las especies adsorbidas y la configuración de la celda electroquímica, entre otros. Como complementación a los procesos redox implicados, la foto-electrocatálisis se enfoca a los procesos catalíticos, donde las especies químicas a estudiar también se encuentran en fase líquida o gaseosa como una celda electrocatalítica, depositando el catalizador sobre un electrodo de trabajo (WE) que posteriormente es iluminado bajo irradiación UV-Vis (200-1000 nm) en presencia de un campo eléctrico. En el proceso foto-electrocatalítico se da inicio a la reacción con la generación de un par electrón-hueco en la superficie de un semiconductor, ya sea



tipo n o p. Esto ocurre cuando un fotón proveniente de un haz de luz con energía ($h\nu$) cuyo valor iguala o supera la energía de banda prohibida (E_g) incide sobre un electrón posicionado en la banda de valencia (BV) del semiconductor (54).

En la actualidad, las técnicas electroquímicas son empleadas para mejorar la eficiencia en los procesos de remediación de aguas, debido a que los electrones se extraen de forma continua desde el ánodo por un circuito eléctrico externo, inhibiendo el efecto de la recombinación y favoreciendo la producción de una mayor cantidad de huecos durante la reacción, mejorando la oxidación de compuestos orgánicos en comparación con la fotocatalisis convencional (45).

En este sentido, un análisis de bibliografía dentro y fuera del grupo de investigación es presentado, mostrando las áreas de oportunidad para el estudio de procesos redox en presencia de ácidos orgánicos simples y compuestos recalcitrantes provenientes de procesos de ozonación. Con base a lo anterior, la formación de formaldehído a partir de la reducción fotocatalítica de ácido fórmico ha sido estudiada en presencia de TiO_2 . Sin embargo, la reducción del ácido orgánico solamente es medida a partir de la cinética de reacción con respecto al tiempo (21).

Por otro lado, los procesos de oxidación a partir de ácido oxálico empleando nano partículas de Pt fueron vinculados a la evolución de hidrógeno como fuente alterna. La actividad catalítica del material fue observada en forma dependiente a los iones presentes en el medio acuoso. Además, el ácido oxálico solo puede ser disociado a los aniones oxalato y dioxalato (61).

Con respecto a lo antes mencionado, acoplamientos de TiO_2 con Pd y Cu fueron estudiados a fin de relacionar los movimientos vibracionales del catalizador en función del tiempo de exposición en procesos de fotocatalisis convencional. No se observaron procesos redox a partir de la cinética de degradación del componente recalcitrante, la cual presenta una eficiencia del 5 al 10 % de remoción en función del tiempo (62), (63). Otros investigadores estudiaron los fenómenos involucrados de óxidos metálicos como TiO_2 , ZnO o TiO_2-Bi^{3+} durante mecanismos para la degradación de ácidos



carboxílicos. La reacción fotocatalítica fue mas selectiva hacia la formación de peróxido de hidrógeno, concluyendo que la cinética de reacción en función del tiempo no resulta conveniente para los catalizadores en estudio (64), (27). Del mismo modo, TiO_2 fase anatasa y rutilo fueron estudiados a fin de estudiar la influencia de la estructura cristalina del semiconductor relacionadas a la electrooxidación de ácido fórmico mediante técnicas electroquímicas, observando una dispersión de las nanopartículas sobre el soporte y el aumento de sitios activos que permiten la adsorción de compuestos intermediarios durante el intercambio de cargas (65).

En relación al estudio anterior, importantes cambios durante la oxidación de ácido oxálico fueron observados, relacionando la eficiencia del proceso con los picos de corriente en presencia de Pd/PAMAM/MWCNTs. Por medio del sensor electrocatalítico se pudo determinar la concentración de ácido oxálico proveniente de las espinacas, sin embargo, el costo del catalizador aun es elevado, por lo cual es recomendable la innovación de materiales mas económicos y activos (66). De igual forma, nanopartículas bimetálicas como Pd-Cu fueron estudiadas para vincular los perfiles i vs E durante la electrooxidación de ácido fórmico y la reacción de reducción de oxígeno (67). Por consiguiente, el estudio de los procesos de adsorción-desorción en presencia del ácido oxálico y Pt como agente reductor se ha llevado a cabo, vinculando la reacción de oxidación en la interfaz electrodo-electrolito y la magnitud de la corriente " i " con los iones disueltos (68).

Sobre la base de lo antes planteado, la electro-reducción de ácido maleico (ácido orgánico simple) en presencia de TiO_2 -Ce en función de la velocidad de barrido ha sido estudiada a fin de relacionar los procesos de difusión y transferencia de carga interfacial. Se observó que estos semiconductores deben contar con una brecha energética orientada preferentemente hacia la región visible para aumentar su eficiencia en la interfaz (69). Por lo tanto, es posible emplear soportes que aporten estabilidad en los procesos de transferencia interfacial y que permitan reducir el uso de nano-partículas metálicas que implican procesos de mayor costo. La Tabla 1.2 muestra los aportes mas relevantes relacionados al estudio de procesos redox en



presencia de donadores de electrones (e^-), tales como ácidos orgánicos simples provenientes de procesos de oxidación de efluentes contaminantes, así como moléculas orgánicas simples (70).

Tabla 1.2. Estado del arte.

Referencia	Catalizador empleado	Componente orgánico involucrado	Resultados
(21)	TiO_2	ácido fórmico	Formación de formaldehído/ foto-catálisis convencional. No se presentan estudios que confirmen procesos de reducción.
(61)	Pt	ácido oxálico	Estudio de los procesos de oxidación en medio acuoso y evolución de hidrógeno. Los procesos de oxidación son relacionados a la naturaleza de los iones disueltos.
(62)	TiO_2 , TiO_2-Pd y TiO_2-Cu	ácido fórmico	Análisis de los movimientos vibracionales de la estructura del catalizador dopado en función del tiempo de exposición. Los iones formato interactúan simultáneamente con el agente dopante.
(63)	TiO_2	ácido fórmico y oxálico	Estudio de la cinética involucrada, eficiencias: 5% a. oxálico, 10% a. fórmico.
(64)	TiO_2 y ZnO	ácido fórmico, ácido benzoico.	Degradación fotocatalítica con formación de peróxido de hidrógeno. La constante cinética de degradación se mantienen en el orden de 1.87×10^{-7} y 4.97×10^{-4} $M.s^{-1}$ para ácido fórmico y benzoico respectivamente



Referencia	Catalizador empleado	Componente orgánico involucrado	Resultados
(27)	$B\beta^+/TiO_2$	ácido fórmico	Reacción de reducción fotocatalítica en función del tiempo de exposición.
(65)	$TiO_2, Pd-TiO_2$	ácido fórmico	Influencia de la estructura cristalina del material de soporte de TiO_2 sobre catalizadores de Pd para electrooxidación de ácido fórmico. La fase rutilo es un sustrato más activo que anatasa o materiales compuestos. Aunque el área superficial de la fase rutilo es menor que anatasa, facilita la dispersión de las nanopartículas metálicas de Pd.
(66)	Pd/PAMAM/MWCNTs	ácido oxálico	Se observan importantes cambios en los procesos de oxidación a partir de la concentración de ácido oxálico proveniente de espinacas como fuente de especies químicas.
(67)	Pd-Cu/ Ti	ácido fórmico	Análisis de las características i vs E durante la electrooxidación de ácido fórmico y la reacción de reducción de oxígeno. El catalizador $Pd_{81}Cu_{19}/Ti$ presentó la mayor densidad de corriente, valor de $j=39.8 \text{ mA/cm}^2$
(68)	Pt	ácido oxálico	La evolución de hidrógeno se ve influenciada por la adsorción irreversible de monóxido de carbono generado durante la reacción.



Referencia	Catalizador empleado	Componente orgánico involucrado	Resultados
(69)	TiO ₂ , Ce-TiO ₂	ácido maleico	Electroreducción de ácido maleico, se observa una perturbación en la interfaz provocada por el semiconductor a diferentes velocidades de barrido. La relación molar Ce:Ti 0.003:1 presentó una eficiencia de corriente de 91% durante la reducción de ácido maleico hacia ácido succínico.
(70)	Pt/Ti ₄ O ₇ (sub-óxido de titanio)	ácido fórmico	Durante la electro-oxidación de ácido fórmico en presencia de Pt/Ti ₄ O ₇ , procesos de oxidación a 0.002 y 0.006 A/cm ² fueron observados.
(71)	Ce/Ce ₂ O ₃ /CeO ₂ /TNTs	Etilenglicol /Na ₂ SO ₄	La eficiencia foto-electrocatalítica empleando Ce/Ce ₂ O ₃ /CeO ₂ /TNTs en presencia de de etilenglicol fue de 74% mayor que TNTs.
(72)	P25, TiO ₂ , TiO ₂ /Ru _x Se _y	Ácido fórmico	Influencia de calcogenuros soportados en TiO ₂ . La caracterización foto-electroquímica relaciona los procesos de oxidación del HCOOH a la formación de CO ₂ .
(73), (74)	TiO ₂ , TiO ₂ -Au	Etanol y Tolueno	Cambios en el potencial del nivel de Fermi relacionados a la presencia del alcohol simple. Los procesos de acumulación de carga incrementan al adicionar el alcohol (agente donador de electrones)



1.3. Conversión de energía para la producción de hidrógeno

El sistema actual de energía mundial debe completar la transición a vías sustentables para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y mitigar el cambio climático. Además, la seguridad energética y la capacidad de combustible son aspectos importantes a considerar, ya que las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero continúan aumentando (75), (76). En este sentido, el uso de diversas fuentes de energías sustentables tales como eólica, solar, hidro, biomasa, entre otras, son una opción factible dentro de la química verde para generar hidrógeno. Sin embargo; no ha tenido un impacto generalizado en los sistemas de energía debido a los costos y la disponibilidad de la infraestructura.

El hidrógeno por su parte es el elemento de mayor presencia en el universo, su molécula (H_2) cuenta con un alto contenido de energía/peso en comparación a los combustibles conocidos. Sin embargo, se encuentra combinado con elementos como el oxígeno (para formar H_2O) o carbón (para formar hidrocarburos) de manera que es necesario producirlo, razón por la cual no es una fuente primaria pero se ha empleado en gran mayoría como soporte energético en sistemas híbridos. Debido a esto, la versatilidad del hidrógeno y su capacidad para la reducción de emisiones perme que mantenga un papel importante en futuras vías de baja emisión de carbono (76). Actualmente, se cuenta con un intervalo de posibilidades para producir hidrógeno, de los cuales el 96% aún corresponde a combustibles fósiles (48% gas natural, 30% aceite/nafta y 18% carbón) y solo se considera el 4% por fuentes renovables (principalmente fotólisis del agua) (77). La Figura 1.1 describe las principales fuentes de energía, en la cual el hidrógeno mantiene un rol importante durante la producción, almacenamiento y finalmente el consumo a gran escala.

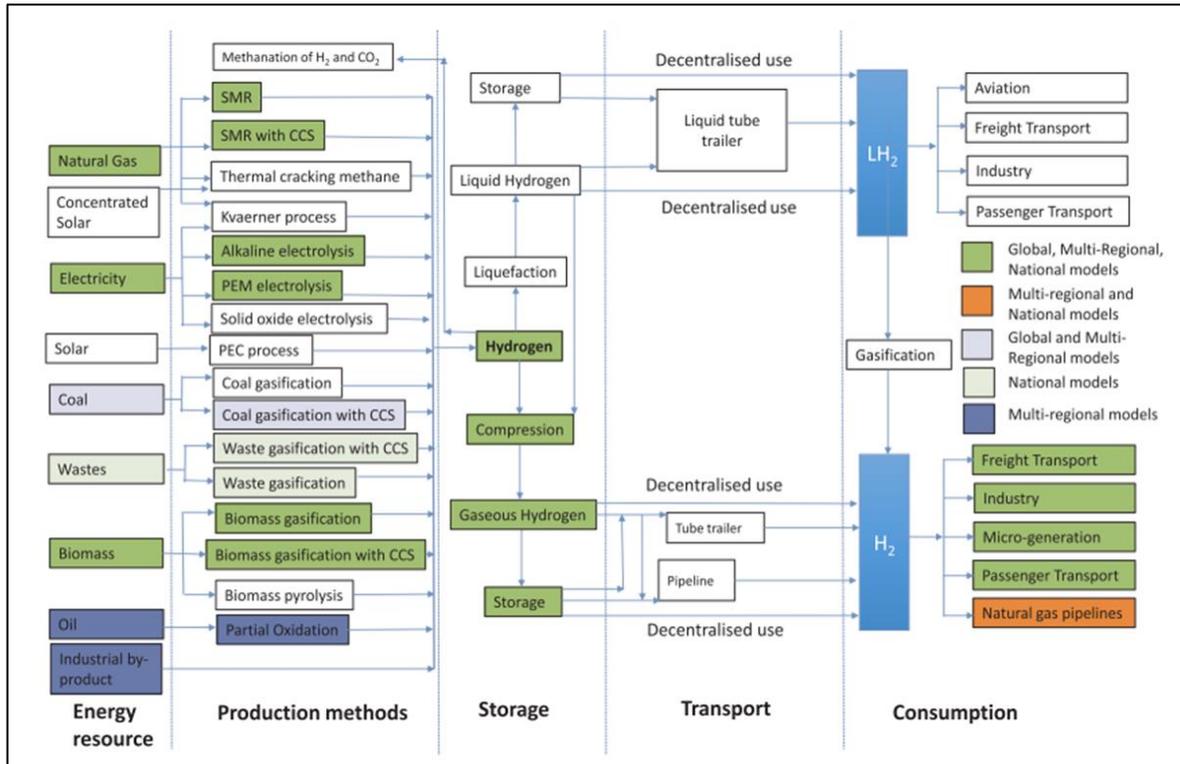


Figura 1.1. Uso y obtención del hidrógeno dentro de las fuentes de energía renovables. Información tomada a partir de la referencia (76).

Como se observa, existen diversas rutas para generar energía sostenible donde la producción efectiva y el almacenamiento son los elementos clave. Actualmente, el reformamiento de gas metano, gasificación de carbón, y división del agua son los 3 pilares para producción de H_2 . Entre ellos, la división de la molécula del agua asistida por recursos solares o renovables comprende las estrategias mas sostenibles (78). La electrólisis del agua, es un proceso que consiste en capturar la luz para convertir esta energía electromagnética directamente a energía química, formando oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) a partir de un semiconductor fotocatalítico de forma limpia y reciclable debido a la nula presencia de CO_2 como parte de la reacción (2). En la Figura 1.2 se ilustra un esquema para electrólisis del agua en un solo paso, donde el semiconductor debe tener un potencial termodinámico adecuado para dar lugar a la reacción, un espacio de banda prohibida (eV) suficientemente angosto para capturar fotones

provenientes de la iluminación, así como estabilidad contra la fotocorrosión (79). Debido a estos estrictos requisitos, el número de fotocatalizadores reproducibles y confiables adecuados es limitado.

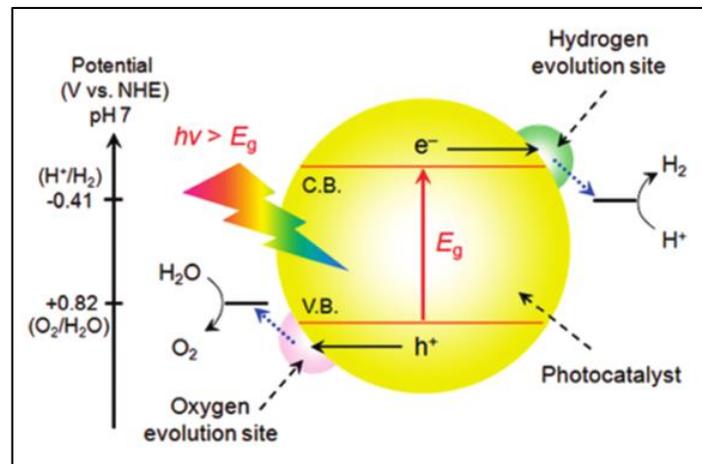


Figura 1.2. Diagrama de bandas de energía durante la electrólisis del agua (water splitting) vía fotocatalítica en un solo paso. Datos reproducidos a partir de la referencia (79).

Entre los semiconductores más conocidos destaca el TiO_2 , sin embargo su aplicación es limitada debido a su banda prohibida larga (~ 3.2 eV), factor que afecta la eficiencia de la reacción (80). Por esta razón, se ha marcado un progreso significativo en el desarrollo de soportes, co-catalizadores, mezclas de óxidos (heterouniones) y dopamientos a nivel cristalino para relacionar las propiedades físicas y químicas de los semiconductores empleados durante la división fotocatalítica o foto electrocatalítica del agua (81–86). Por otra parte, el mecanismo de excitación para dividir la molécula del agua también se puede realizar en dos pasos, es decir; empleando dos semiconductores diferentes tal como se ilustra en la Figura 1.3.

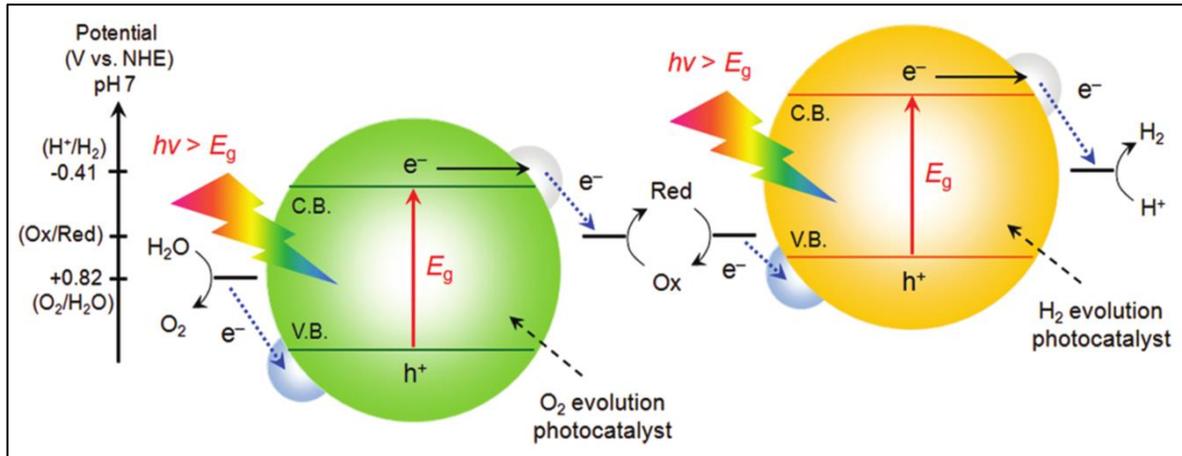


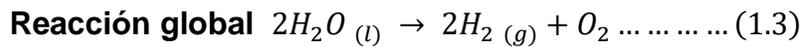
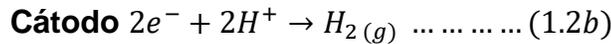
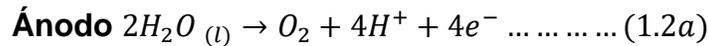
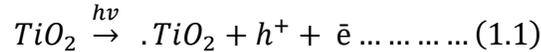
Figura 1.3. Diagrama de bandas de energía durante la electrólisis del agua en dos pasos, mediante el uso de 2 fotocatalizadores. Imagen tomada a partir de la referencia (79).

En este enfoque, la energía de la fuente de luz (nm) a emplear puede ser más amplia porque se puede reducir el cambio en la energía libre de Gibbs necesaria para activar a cada fotocatalizador y que la separación de H₂ y O₂ sea posible en comparación con el sistema de división del agua en un solo paso. De este modo, es posible emplear semiconductores que puedan promover la reacción de reducción u oxidación del ánodo o cátodo, con el fin de emplear un agente de sacrificio (división fotocatalítica por reformamiento) que mantenga el sistema en condiciones para promover la electrólisis de agua y producir H₂ y O₂. Más adelante se describen los procesos fotocatalíticos y foto-electrocatalíticos para hacer posible esta reacción.

1.3.1. Procesos redox foto-electroquímicos mediante electrólisis del agua

Entre los semiconductores nanoestructurados existen algunos con la capacidad de promover la electrólisis fotocatalítica o foto-electrocatalítica del agua, donde la reacción inicia con la absorción fotónica para generar estados excitados con tiempos de vida media diferentes, los cuales determinan la eficiencia de la celda foto-electrocatalítica. De manera importante, al disponer de éstos estados excitados

generados a partir de la energía del fotón, se pueden lograr reacciones que son térmicamente activadas (87). Esta capacidad es la principal razón por la cual la fotoelectrocatalisis ha captado interés en términos de tecnología de conversión de energía solar. Para promover la electrólisis del agua, las ecuaciones 1.1 a 1.3 describen el mecanismo inicial durante la excitación del semiconductor (88) :



Como se describe en la Figura 1.2, la reacción puede incluir cambios en el nivel de Fermi dados por la interfaz semiconductor-electrolito, así como formación de niveles intermedios por la naturaleza del semiconductor, ya sea un semiconductor simple o una heterounión (89), (90). De este modo, los electrones y huecos generados en el semiconductor se encuentran distribuidos en la banda de valencia (BV) y conducción (BC) respectivamente. La Figura 1.4 ilustra la ecuación 1.1 a 1.3 empleando un co-catalizador.

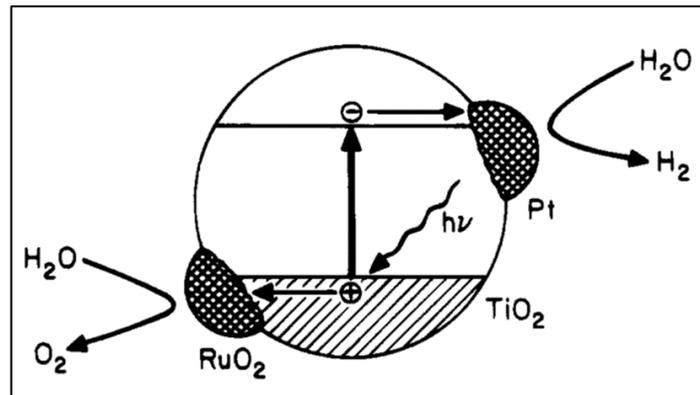
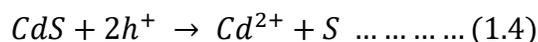


Figura 1.4. *Electrólisis de la molécula del agua a partir de un co-catalizador (composito). Imagen reproducida con permiso del autor especificado en la referencia (88).*



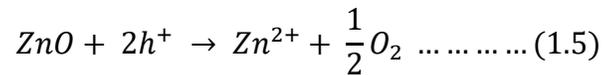
De manera global, los portadores de carga foto-excitados son separados y transferidos a la superficie de los sitios activos mediante procesos de difusión o un campo eléctrico asociado a la interfaz semiconductor-electrolito (SC-electrolito), así como en la superficie del semiconductor (co-catalizador) (87). En este sentido, el mecanismo de reacción en cada electrodo se describe en las ecuaciones 1.2 a 1.3 (3). De este modo, al promover los procesos redox *los electrones* (e^-) fotogenerados podrán ser captados por los protones (H^+), resultando en la reacción de desprendimiento de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) respectivamente. Es decir, que la energía de la banda de conducción (BC) sea mayor que el potencial de redox de H_2 (H_2/H_2O , $E=0$ V/NHE). Por el contrario, *los huecos* (h^+) podrán ser ocupados para promover o inducir la reacción de evolución de oxígeno (O_2) siempre y cuando la energía de la banda de valencia (BV) sea menor que el potencial redox de O_2 (O_2/H_2O , $E=1.23$ V/NHE) (88), (91), (92). Por tanto, la energía de banda prohibida (E_g) mínima teórica para promover la electrólisis del agua es 1.23 eV.

Con base a lo anterior, los semiconductores mas empleados en la electrólisis del agua son ZrO_2 , $KTaO_3$, $SrTiO_3$ y TiO_2 , mismos que presentan cambios en los niveles de Fermi en función al pH ($E=0.059$ V/pH), o al ser modificados con co-catalizadores para formar heterouniones semiconductor-semiconductor (SC-SC) (93–95). Sin embargo, semiconductores de banda prohibida corta tales como ZnS (3.6 eV) y CdS (2.4 eV) muestran una actividad excelente para la reacción de evolución de hidrógeno (H_2); pero no son completamente activos para la evolución de oxígeno (O_2) de forma efectiva debido a las especies S^{-2} presentes o a la inestabilidad química del material. En consecuencia, la velocidad de oxidación de S^{-2} respecto al agua (H_2O) es mayor debido a la acción de los huecos fotogenerados acompañados de la evolución de Cd^{2+} ; mecanismo descrito por otros autores e ilustrado en la ecuación 1.4 (91), (96).





Este mecanismo es conocido como fotocorrosión, reacción secundaria que reduce la actividad foto-electrocatalítica de un sulfuro de metal en la reacción global de división del agua. Por lo tanto, óxidos semiconductores como el ZnO han sido empleados, relacionando la eficiencia de reacción a procesos de fotocorrosión bajo excitación fotónica siguiendo la reacción descrita en la ecuación 1.5:



De igual forma se encuentra el óxido de tungsteno (WO_3), un semiconductor con actividad fotocatalítica para la evolución de O_2 bajo irradiación visible; sin embargo, no es activo para la evolución de H_2 debido a que su nivel de banda de conducción es menor con respecto al potencial redox del H_2 (97). Con base a lo anterior, el espacio de banda prohibida de un fotocatalizador debe ser más estrecho que 3.0 eV para ser sensible a la luz visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$). Por lo tanto, es necesario el estudio de fotocatalizadores activos hacia la región de luz visible o heterouniones con niveles energéticos intermedios que faciliten los mecanismos de transferencia de carga.

En tal sentido, para promover la división de la molécula del agua es necesario contemplar los siguientes aspectos:

- a) Absorción de fotones necesarios para formar el *par electrón/hueco* (e^-/h^+).
- b) Separación de cargas y migración de portadores de carga fotogenerados, procesos en los cuales la cristalinidad y naturaleza de los defectos pueden marcar una pauta importante sobre la actividad foto-electrocatalítica (93).
- c) El carácter de la superficie (sitios activos) y cantidad (área de superficie), incluso si los e^- y h^+ fotogenerados poseen potenciales termodinámicamente suficientes para la división del agua (1.23 V).

Por ello, el uso de moléculas orgánicas como agentes de sacrificio que actúan como trampas de huecos y electrones favorecen los mecanismos de transferencia de carga; mecanismos descritos en la siguiente sección.

1.3.2. Procesos redox foto-electroquímicos mediante reformamiento por agentes de sacrificio

Cuando una reacción se lleva a cabo en solución acuosa en presencia de un donador de electrones o trampa de huecos; tales como los alcoholes de cadena corta, los huecos fotogenerados oxidan irreversiblemente al agente reductor en lugar del agua (ver Figura 1.5a). En este caso, los electrones (e^-) fotogenerados en el semiconductor (SC) y los provenientes de la molécula orgánica, promueven la reacción de evolución H_2 disminuyendo en paralelo los efectos de recombinación en el semiconductor (88), (91). Como se ilustra en la Figura 1.5b, el acoplamiento de celdas foto-electroquímicas en presencia de alcoholes tales como metanol (CH_3OH) es llevado a cabo para oxidar compuestos orgánicos y observar mayor evolución de H_2 , seguida de un aumento de la foto-corriente dado por la oxidación hacia CO_2 u otros componentes intermedios relacionados a la selectividad o naturaleza del semiconductor (98).

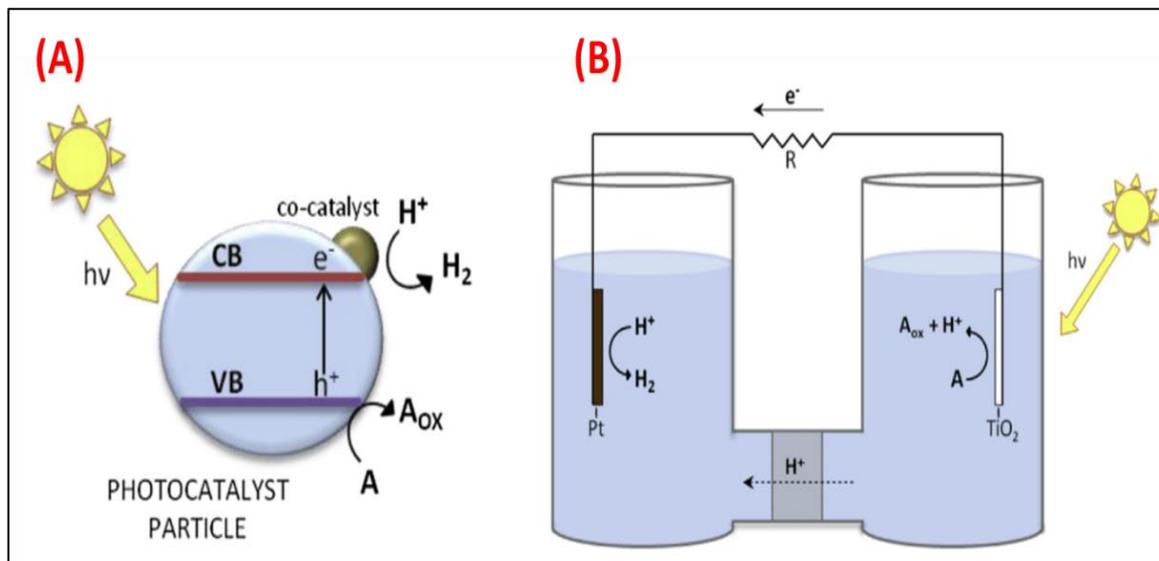


Figura 1.5. Proceso redox foto-electroquímico en medio acuoso, por: (a) reformamiento en presencia de un agente de sacrificio y (b) reformamiento en celda foto-electroquímica para la oxidación de un compuesto orgánico en medio acuoso y generación de hidrógeno. Datos tomados a partir de las referencias (88), (91), (98).



Los compuestos derivados de la biomasa, tales como alcoholes, ácidos orgánicos y, en general compuestos oxigenados de cadena corta, son los más empleados para la producción de hidrógeno mediante foto-electrocatalisis, debido a que promueven mayor transferencia de carga relacionados a procesos de evolución de hidrógeno. Sin embargo, técnicas como la fotocatalisis convencional es llevada a cabo para confirmar la actividad de absorción fotónica, vinculando los procesos de recombinación del semiconductor como se describe en la siguiente sección.

1.4. Fotocatálisis

Como parte de los procesos electrónicos de un sistema fotocatalítico, la absorción inicial de fotones provenientes de una fuente de luz UV-Vis (~200-1000nm) promueve la transferencia de electrones a partir del mecanismo de excitación inicial. En este sentido, las transformaciones fotoinducidas tienen lugar en la superficie de un catalizador en contacto con el medio acuoso y en función de la excitación inicial (relacionada a la naturaleza del catalizador), donde los procesos fotocatalíticos generalmente son divididos en 2 clases (88):

- 1) Cuando la fotoexcitación inicial ocurre en el absorbato el cual interactúa con los estados superficiales del catalizador, el proceso es llamado **fotoreacción catalizada**.
- 2) Cuando la fotoexcitación inicial ocurre en el catalizador o substrato y este transfiere un electron (e^-) o energía dentro de un estado superficial de la molécula, el proceso es referido como una **fotoreacción sensibilizada**. En este mecanismo, la reacción inicial de excitación es seguida de una subsecuente transferencia de e^- y/o energía (14).

En forma global, un proceso de transferencia de carga debido a foto-excitación es una reacción en la que el electrón (e^-) salta desde un orbital ocupado del donador, hacia un orbital vacío del aceptor. La reacción inicial tiene lugar ya sea en la molécula

donadora (D) o en la molécula aceptora (A) (88), (91). En un semiconductor como el TiO_2 , el proceso inicial de excitación en fase acuosa y en presencia de una molécula orgánica comienza a partir de la irradiación de fotones con energía igual o mayor que su banda prohibida (E_g), seguida de la separación del par electrón-hueco (e^-/h^+) (99). En la Figura 1.6 se observa que, durante la reacción inicial existe una adsorción espontánea que con base al potencial redox de la molécula orgánica (agente de sacrificio o adsorbato), promueve la transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras; mientras que los huecos foto-generados son transferidos a moléculas donantes. Es decir, la transferencia de un foto-hueco es equivalente a la cesión de un electrón del agente donante hacia el semiconductor.

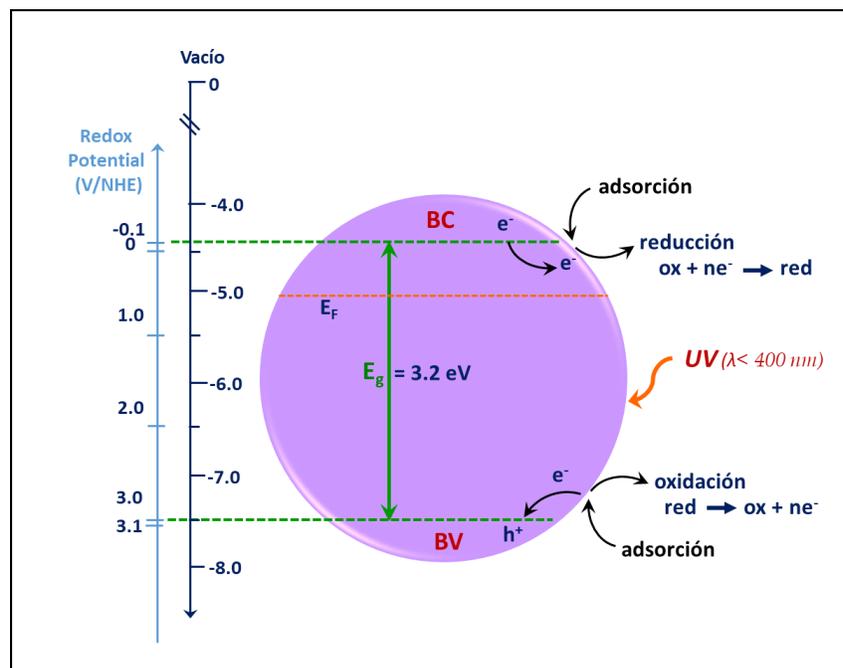
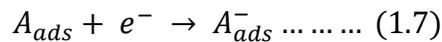
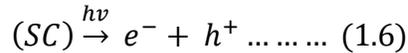


Figura 1.6. Mecanismo de separación de portadores de carga (huecos / electrones), cuando la energía de iluminación es mayor que la energía de banda prohibida (E_g) para promover la reacción óxido-reducción.

En función al tiempo, cada ion generado reacciona para formar los productos intermedios o finales en relación a la eficiencia y selectividad del catalizador,



proceso conocido como mineralización. El mecanismo inicial de fotoexcitación en un sistema fotocatalítico se muestra a continuación (14):



Con base a lo antes mencionado, la adsorción de especies facilita los procesos redox presentes, mismos que dependen de la separación de portadores de cargas del semiconductor y sus procesos de recombinación sin importar si se trata de un proceso fotocatalítico o fotoelectrocatalítico.

1.4.1. Adsorción y actividad fotocatalítica

El elemento determinante de un proceso fotocatalítico, es la absorción efectiva de fotones para inducir la separación de portadores de carga del semiconductor, el cual debe permanecer sin cambios importantes que contribuyan a efectos de recombinación y la estabilidad de la reacción. En segundo término, se encuentra la acumulación de carga para promover mayor transferencia de carga del semiconductor hacia la molécula orgánica y promover no solo la oxidación sino la generación de hidrógeno (64). En este sentido, las variables mas relevantes a verificar y determinar dentro de una reacción fotocatalítica son:

- El catalizador (*estable, efectivo, selectivo y económico*). Óxidos metálicos.
- Parámetros físicos que rigen la cinética (*masa del catalizador (m), longitud de onda irradiada (λ), concentración inicial de la molécula orgánica (C_0), temperatura (T), flujo radiante (W/cm^2), campo eléctrico aplicado (V), flujo de O_2 (*scavenger*).*
- Oxidación parcial versus oxidación total (*Eficiencia*).
- Mineralización de la molécula (*TOC*).



Una vez que la reacción ha finalizado, la eficiencia de la reacción debe ser calculada para analizar el porcentaje de degradación en función del tiempo. Para tal efecto, la expresión cinética de Langmuir-Hinshelwood (LH) es la más empleada para describir los mecanismos cinéticos implicados durante un proceso catalítico y fotocatalítico para la oxidación de compuestos orgánicos en medio acuoso (100–102).

Inicialmente, la reacción establece:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_1KC}{1 + KC} \dots \dots \dots (1.9)$$

Donde:

r = velocidad de reacción inicial, r_0

C_0 = Concentración inicial del compuesto orgánico

C' = Concentración a determinado tiempo de reacción

K = Constante de equilibrio

En este sentido, los parámetros k_r y K , los cuales se encuentran en función de C_0 , pueden ser predecidos como sigue:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_rKC_0} \dots \dots \dots (1.10)$$

Para determinar el orden de la reacción, diversas condiciones límite pueden ser aplicadas para expresar el modelo cinético. En una reacción de primer orden el factor $KC \ll 1$ puede ser aplicado, mientras que en una reacción de orden zero el factor es $KC_0 \gg 1$ (100). En este trabajo, el orden cinético fue establecido como una reacción de primer orden, donde la cinética es:

$$r = k_rKC \dots \dots \dots (1.11)$$



En conclusión, al integrar respecto a los límites $C=C_0$ al $t=0$, y $C=C$ al $t=t$, la expresión LH de primer orden se expresa:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \dots \dots \dots (1.12)$$

Donde:

C_0 = Concentración inicial de la molécula a degradar a $t=0$

C = concentración a un determinado tiempo durante la reacción

k = Constante cinética aparente, y

T = tiempo de la reacción

1.5. Propiedades y aplicaciones del dióxido de titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio (TiO_2), es un semiconductor considerado como el fotocatalizador mas empleado para la eliminación de contaminantes ambientales desde 1972, debido a los estudios realizados por Honda y Fujishima en relación a la electrólisis del agua. Es un material con baja toxicidad, bajo costo, con buena estabilidad química, índice de refracción alto, entre otras propiedades (103). Además, es un mineral de origen natural (Anatasa, rutilo, brookita) obtenido a partir de minerales de ilmenita y rutilo (1,6). Es empleado como pigmento orgánico blanco en pinturas, tintas de impresión, plásticos, papel, fibras sintéticas, de goma, cerámica, cosméticos, pasta dental, y componentes electrónicos. En este contexto, también es empleado en catálisis heterogénea debido a su foto-actividad y versatilidad, además como un semiconductor de transición indirecta o directa con una banda de valencia (BV) completamente llena de electrones, y una banda de conducción (BC) con niveles energéticos vacíos. El salto energético entre sus bandas está vinculado a la radiación a la cual es expuesta (nm), debido a que posee la energía suficiente para la excitación de los electrones provocando la generación de pares electrón hueco, es decir los electrones ubicados en la banda de valencia (BV) que viajan a través de la brecha energética para llegar a la banda de conducción (BC) (104). Desafortunadamente, su energía de banda



prohibida (E_g) se encuentra en el orden de 3.0 a 3.2 eV que corresponde a la energía de luz UV, de la cual solo el 5% corresponde a la radiación solar. En consecuencia, diversos estudios han sido realizados para desplazar la absorción de luz UV hacia la región visible por medio de dopajes o formación de composites, mismos que modifican la posición de niveles energéticos y las propiedades a nivel cuántico que dominan los mecanismos de transferencia electrónica. Del mismo modo, al modificar estructuralmente o formar una hetero-unión; un semiconductor como el dióxido de titanio puede promover la formación de niveles energéticos intermedios, o bien un pseudo nivel de Fermi (E_F) que determina la nueva densidad de portadores mayoritarios; y por tanto, los mecanismos de transferencia de carga (105). En las siguientes secciones se explican las propiedades ópticas, electrónicas, alineación de las bandas de energía y su relación a los procesos de transferencia de cargas derivados de las impurezas introducidas en la estructura cristalina.

1.6. Tipos de semiconductores. Portadores de carga.

Un semiconductor es un material cristalino unido mediante enlaces covalentes a otros átomos, formando redes periódicas tridimensionales. Su conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales. A nivel cuántico, sus estados energéticos se distribuyen como una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC), separados energéticamente por una región de estados denominada banda prohibida (E_g), la cual es *vencida* al excitar los electrones con un agente externo que promueve el *salto* desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, dando lugar a procesos redox que involucran la evolución de oxígeno y/o hidrógeno en relación al nivel de fermi (E_F) del semiconductor y al potencial redox del medio acuoso.

En general, los semiconductores se clasifican como intrínsecos y extrínsecos con base a la distribución de sus portadores de carga, electrones (e^-) o huecos (h^+) que son un factor importante para la posición de sus estados energéticos, mejor conocido



como nivel de Fermi, orientado en función de la densidad de portadores de carga mayoritaria (N_D) (105). En contexto, la probabilidad de ocupación de un nivel energético por un electrón se puede conocer a través de la ecuación 1.13 de Fermi-Dirac. Para fines de aplicación, se introduce el parámetro denominado energía del nivel de fermi (E_f), que es la energía que presenta el nivel energético cuando la probabilidad de que éste se encuentre ocupado por un electrón es del 50% para un semiconductor intrínseco (106).

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_f)}{k_B T}}} \dots \dots \dots (1.13)$$

Dónde: $f(E)$ es la probabilidad de que un nivel con energía (E) se encuentre ocupado por un electrón (e^-), E_f es el nivel de energía de Fermi, K_B es la constante de Boltzmann ($K_B = 8.6173 \times 10^{-5} \text{ eV/}^\circ\text{K}$) y T es la temperatura absoluta (K).

El nivel de Fermi de un semiconductor también puede afectarse en relación al campo eléctrico aplicado para mantener el equilibrio al formar una interfaz semiconductor-electrolito. Si el potencial redox de la solución y el nivel de Fermi no se encuentran en la misma energía, se requiere un movimiento de carga entre el semiconductor y la solución con el fin de equilibrar las dos fases, fenómeno conocido como doblamiento de bandas (107). En este sentido, las condiciones interfaciales relacionadas a la solución electrolítica y su potencial redox, favorecen el intercambio de especies en la solución, evitando la resistencia al paso de electrones de la banda de conducción (BC) hacia el seno de la solución. El exceso de carga que se localiza en el semiconductor no se encuentra en la superficie, como lo haría para un electrodo metálico, sino que se extiende en el electrodo a una distancia significativa (100 a 10,000 Å). Esta región se denomina la región de carga espacial, y tiene un campo eléctrico asociado (46). La Figura 1.7a-c ilustra la alineación de las bandas de energía desde un semiconductor intrínseco (1.7a), la orientación del nivel de fermi y la distribución de la densidad de

portadores de carga mayoritarios al obtener un semiconductor tipo “n” o tipo “p” (1.7b y c respectivamente).

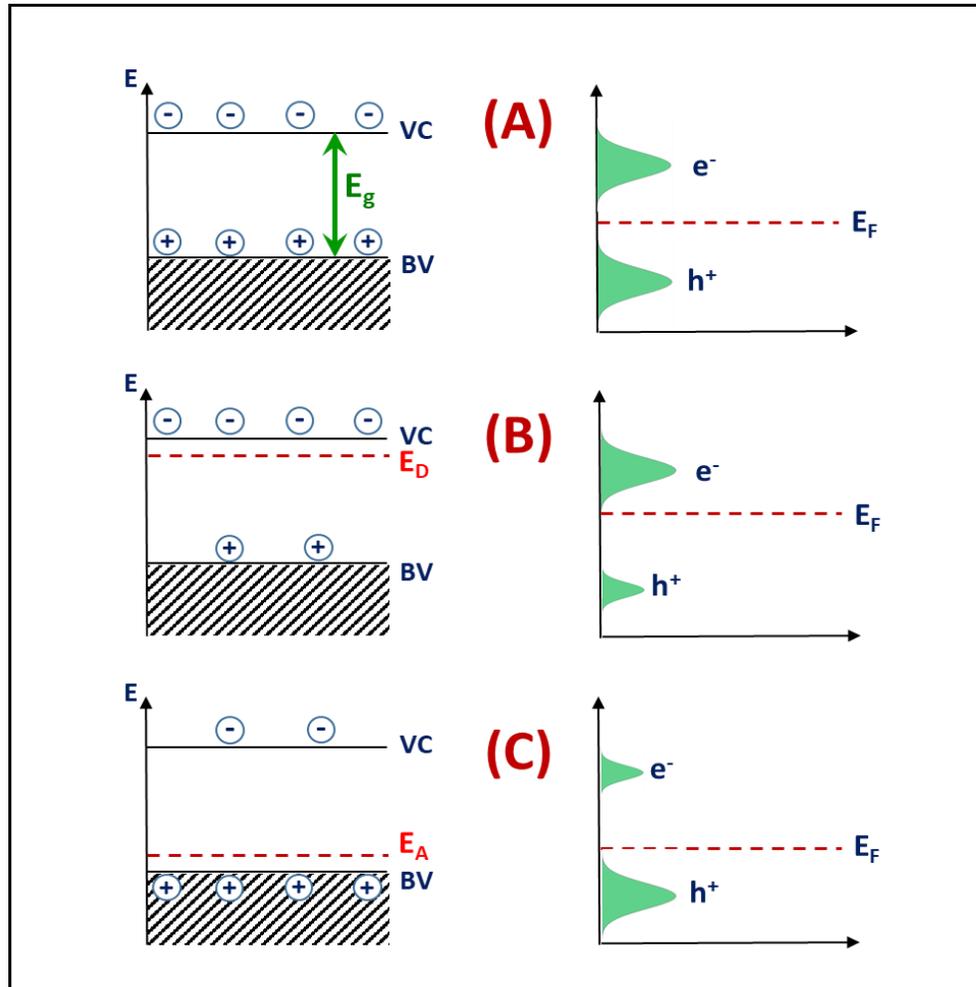


Figura 1.7. Alineación de bandas de energía y distribución de la densidad de portadores de carga en función del tipo de semiconductor. (a) Semiconductor intrínseco, (b) tipo “n” y (c) tipo “p”.

Bajo este contexto, es necesario considerar que para dar lugar a estructuras con diversos defectos, vacancias y estados de energía, se debe tomar en cuenta la cantidad de impurezas o dopaje, así como los parámetros experimentales durante la síntesis que darán lugar a una determinada concentración de portadores de carga.



1.6.1. Influencia del dopaje.

Durante el dopamiento o incorporación de impurezas, la densidad de estados en las bandas de valencia (N_V) y conducción (N_C) pueden cuantificarse entre 1×10^{14} y 10^{19} cm^{-3} para un semiconductor. Las ecuaciones 1.14 y 1.15 expresan la concentración de carga libre, o densidad de carga efectiva de un semiconductor tipo “n” y “p” bajo condiciones de equilibrio (105):

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \dots \dots \dots (1.14)$$

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) \dots \dots \dots (1.15)$$

Donde N_C es la densidad de carga en la banda de conducción, E_C es la energía de la banda de conducción, E_F la energía del nivel de Fermi, E_V la energía de la banda de valencia, T es la temperatura y k_B la constante de Boltzmann. En este sentido, técnicas como la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) son empleadas para aproximar la densidad de portadores de carga (N_D) en términos de electrones; explicado en secciones posteriores. Para incrementar la densidad de portadores de carga y disminuir los efectos de la recombinación, el dopamiento de estructuras, manipulación de la morfología y formación de hetero-uniones es estudiado en el presente trabajo. Así mismo, los fenómenos relacionados al modificar la estructura o superficie del semiconductor son analizados a fin de vincular los niveles intermedios que facilitan el salto de electrones con nueva alineación de las bandas de energía, fenómenos relacionado a la barrera de Schottky (108).

1.6.2. Alineamiento de bandas y formación de barrera de Schottky

Generalmente, la capacidad de un metal u óxido metálico para capturar electrones está determinada principalmente por su función de trabajo. Por lo tanto, los electrones formados en la banda de conducción (BC) del semiconductor pueden transferirse al

metal en la interfaz Metal-SC. La barrera Schottky involucra un campo eléctrico adicional que ocurre en un semiconductor dentro de la región de carga espacial como resultado de la diferencia de bandas de energía por el contacto de dos superficies (109,110). En la mayoría de los casos, las reacciones fotocatalíticas pueden producirse en virtud de la carga de co-catalizadores de óxido y metal por separado. Por ejemplo, es difícil producir H_2 sin co-catalizadores metálicos, especialmente co-catalizadores de metales nobles, incluso en presencia de un agente de sacrificio. Con base a lo mencionado anteriormente, un metal noble no solo proporciona los sitios de reducción, sino que también actúa como aceptor de electrones, lo que lleva a una separación de carga eficiente para la reacción fotocatalítica (1). No obstante, un metal noble presentar corrosión e inestabilidad interfacial en contacto con el medio acuoso, por lo que resulta difícil formar una heterounión que promueva la misma reacción a menor costo. En este contexto, la Figura 1.8 ilustra los fenómenos involucrados durante la alineación de bandas de energía de un semiconductor intrínseco al entrar en contacto con un electrolito soporte, donde la función trabajo, afinidad electrónica, electronegatividad y energía de ionización contribuyen a la separación efectiva de portadores de carga incluso antes y después de modificar un semiconductor.

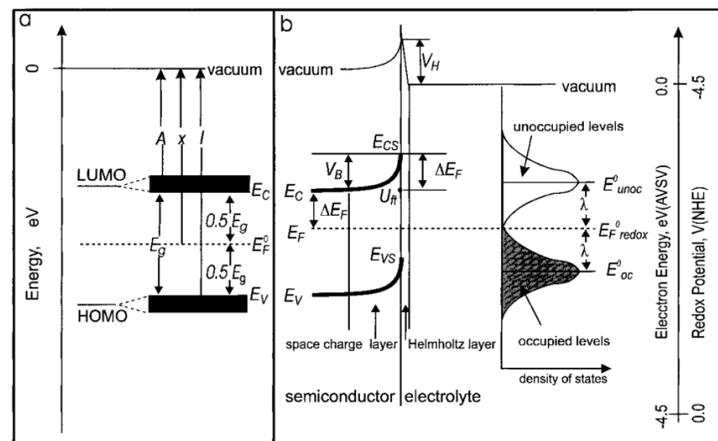


Figura 1.8. Band bending de un semiconductor intrínseco antes y después del contacto con el electrolito soporte, donde la energía de vacío absoluta es cero. **A** es la afinidad electrónica, **X** la electronegatividad, **I** la energía de ionización y **Eg** la energía de la banda prohibida. Imagen tomada de la referencia (111).

Con base a lo antes mencionado, al formar una barrera de Schottky la función trabajo (Φ) en un semiconductor es de gran importancia debido a que define la alineación de las bandas de energía en el semiconductor, y por tanto; los procesos de acumulación de carga después de la iluminación relacionados a los mecanismos de transferencia de carga en una interfaz electroquímica (1), (111). Debido a la difusión limitada de un cocatalizador o de los sitios activos en un semiconductor intrínseco, los electrones y huecos pueden recombinarse reduciendo en gran medida su eficiencia fotonica. En este sentido, la creación de heterouniones es uno de los métodos más efectivos para mejorar la separación de los portadores de carga fotogenerados y reducir los efectos de recombinación durante la transferencia de carga (112,113). En la Figura 1.9 se describen los tipos de heterouniones que pueden formarse empleando un semiconductor ya sea n o p, donde la función trabajo esta directamente relacionada a el doblamiento de bandas y alineación energética (108).

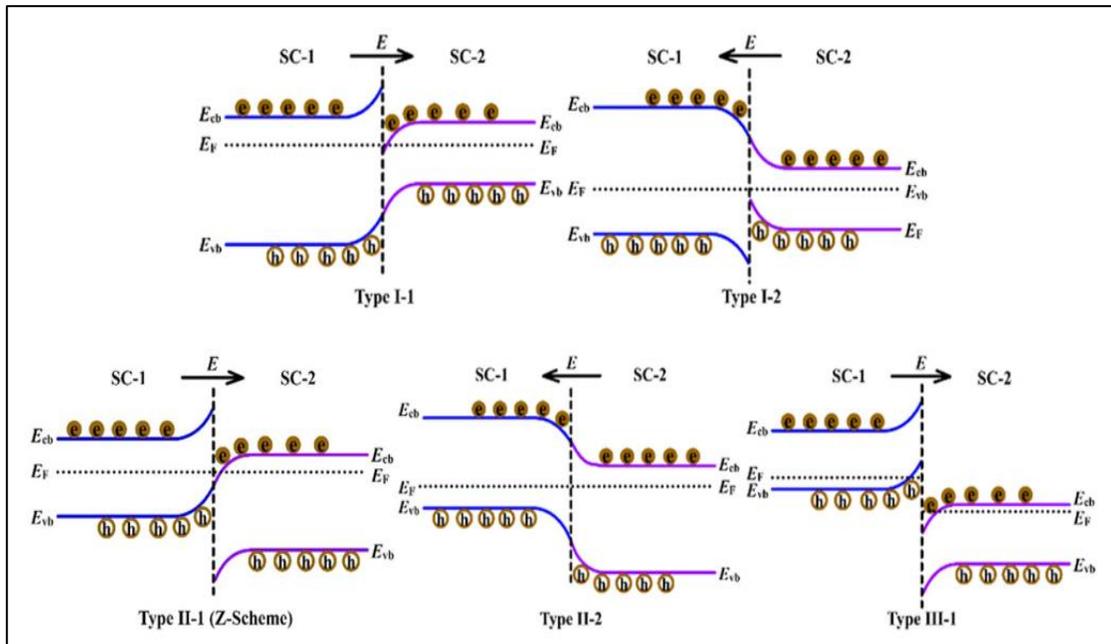


Figura 1.9. Tipos de hetero-uniones y sus mecanismos de transferencia de cargas propuestos como resultado de un campo eléctrico existente entre ellos (V_{FB}). Esquema a partir de la referencia (108).



Como se observa, es posible obtener heterouniones al combinar un semiconductor con un metal (M-SC) para formar una unión de tipo Schottky; mientras que el ensamble de dos o más semiconductores puede resultar en una heterounión de tipo semiconductor-semiconductor (SC/SC) para facilitar el mecanismo de transferencia de carga y desplazar el potencial de banda plana a potenciales mas negativos, lo que implica un campo eléctrico menor al formar la interfaz SC-electrolito (114).

1.6.3. Absorción de fotones y transición energética

De igual forma, la absorción fotónica de un semiconductor está dada por su alineación de bandas de energía, pero también por el tipo de transición energética. En un semiconductor, existen dos tipos de transición energética: directa e indirecta (8), (115). La transición directa se refiere a que el borde máximo de la bandas de valencia y el borde mínimo de la banda de conducción (BC) se encuentran posicionadas en forma paralela respecto al vector de onda, por lo cual el salto de electrones desde la BV hacia la banda de BC es directo. Una transición indirecta es en la cual los bordes de las bandas de valencia (BV) y conducción (BC) no son paralelos con respecto al vector de onda. En las ecuaciones 1.16 y 1.17 se expresa la transición electrónica de un semiconductor directo e indirecto respectivamente, donde la expresión $(\hbar/2\pi)w_n$ se refiere a la energía de fonón emitido menos el absorbido.

$$\alpha = A(hv - Eg)^{1/2} \dots \dots \dots (1.16)$$

$$\alpha = A \left(hv - Eg \pm \left(\hbar/2\pi \right) w_n \right)^2 \dots \dots \dots (1.17)$$

En este sentido, al evaluar el espectro de absorción óptica de un semiconductor, diversas técnicas pueden ser empleadas para predecir el tipo de transición y el valor de la brecha energética que separa a ambas bandas (E_g , eV) (115), (116). Por lo tanto, la energía de banda prohibida (E_g) de un semiconductor complementa los



mecanismos de transferencia de cargas en una interfaz electrodo-electrolito, descrito en la siguiente sección.

1.6.4. Unión semiconductor electrolito.

Una propiedad determinante en un semiconductor, es el campo eléctrico incorporado o la carga espacial existente en la interfaz electroquímica. En dispositivos para la conversión de energía solar, este campo es responsable de la separación eficiente de e^-/h^+ fotogenerados, lo que impide la recombinación. El campo eléctrico está presente cerca de la superficie o interfaz de un semiconductor, y está formado por la transferencia de carga a través de su interfaz. En consecuencia, la zona de carga espacial se forma por la unión de un metal-metal, metal-SC, SC-SC u otro tipo de heterounión. Cuando la unión entra en contacto con el medio acuoso, sus niveles de Fermi promueven la transferencia de cargas hasta establecer un equilibrio; formando un campo eléctrico. El nivel de Fermi del semiconductor generalmente difiere del potencial redox de la solución; no obstante, la transferencia de carga entre ambos inicia hasta que ambos niveles de energía se hacen planos o entran en equilibrio, dando como resultado el doblamiento de bandas (band bending) y la aparición del potencial de banda plana (E_{FB}) (96). Este proceso es conocido como interfaz electrodo-electrolito, ilustrado en la Figura 1.10.

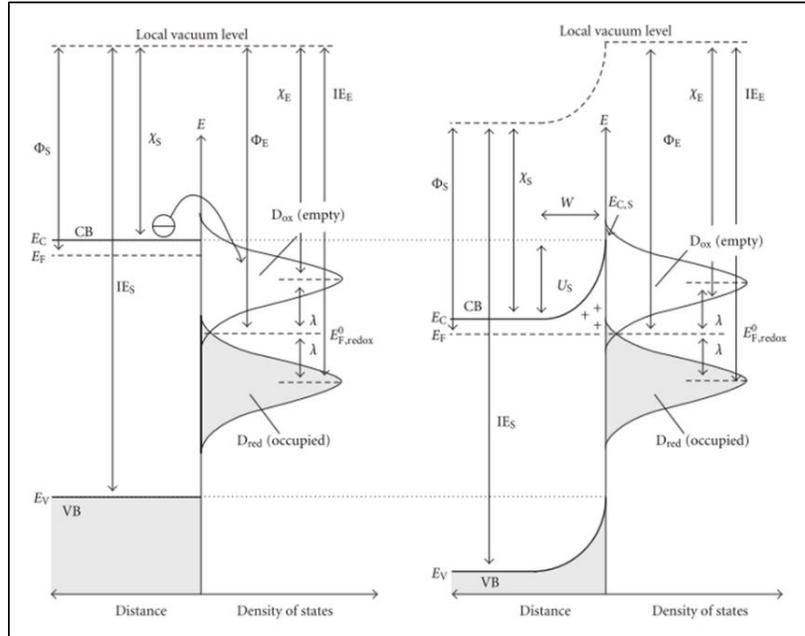


Figura 1.10. Interfaz SC-electrolito (semiconductor tipo n) (a) antes y (b) despues de establecer el equilibrio. D_{red} y D_{ox} corresponden a las funciones de distribución de la densidad de estados para especies reducidas y oxidadas, respectivamente (117).

Como se observa, la distribución de energía de especies reducidas y oxidadas es diferente debido a la diferente solvatación, energía de reorganización (λ), función trabajo (Φ), afinidad electrónica (χ) y la energía de ionización (IE) del semiconductor (índice S) y del electrolito (índice E) respectivamente. Posterior al doblamiento de bandas, el exceso de carga no puede permanecer en la superficie del semiconductor, por lo que es distribuida a una distancia significativa del electrodo (100 a 10000 Å), zona conocida como región de carga espacial asociada al campo eléctrico. Por lo tanto, existen dos dobles capas conocidas como: doble capa interfacial (electrodo – electrolito) y espacio de la doble capa (espacio con capas intermedias) (111), (117), (118).

Sin embargo, para comprender el doblamiento de bandas y la distribución de energía; el tipo de semiconductor (“n” o “p”) y la densidad de portadores de carga mayoritario es de gran importancia (119). Como se ilustra en la Figura 1.11, en un

semiconductor tipo “n” el nivel de Fermi (E_F) generalmente es mayor que el potencial redox de la solución, por lo que los electrones (e^-) son transferidos desde el semiconductor hacia el seno de la solución. Esto significa que existe una carga positiva (hacia arriba), asociada a la carga espacial seguida de una región de acumulación (depletion layer). En un semiconductor de tipo “p”, el nivel de Fermi (E_F) es generalmente menor que el potencial redox de la solución y por tanto los electrones (e^-) serán transferidos desde la solución hacia el semiconductor para obtener el equilibrio, promoviendo al mismo tiempo una región de agotamiento de cargas (depletion layer) en forma negativa (hacia abajo).

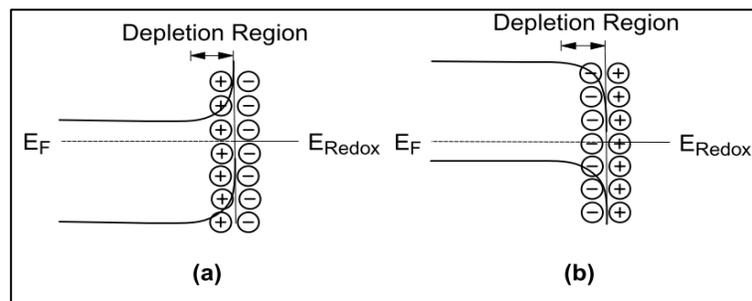


Figura 1.11. Desdoblamiento de bandas de energía para un semiconductor de tipo (a) n y (b) p en equilibrio con el electrolito. Imagen reproducida a partir de la referencia (119).

En este contexto, el cambio en la energía de los bordes de las bandas se encuentran relacionados al campo eléctrico aplicado para que el nivel de Fermi y el potencial redox de la solución mantengan un equilibrio. Este potencial se denomina potencial de banda plana (E_{FB}) y puede ser aproximado mediante técnicas electroquímicas como la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

1.6.5. Ecuación de Mott Schottky y obtención del potencial de banda plana (E_{FB}).

El potencial de banda plana puede ser determinado a través de la medición del fotopotencial como una función de la intensidad irradiada al inicio de la foto-corriente, o mediante la capacitancia de la región de carga espacial. La medición de la



capacitancia aparente, es una función del potencial aplicado (dentro de los procesos capacitivos); y cuando el mismo es tal que no hay doblamiento de bandas, acumulación o agotamiento de cargas la transferencia es nula. La ecuación 1.18 muestra la función de la capacitancia en relación a la densidad de portadores de carga en un semiconductor, conocida como ecuación de Mott-Schottky que es empleada para determinar la posición del potencial de banda plana de un semiconductor; relacionando la interfaz electrodo-electrolito y los mecanismos de transferencia de cargas con la solución (107).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \dots \dots \dots (1.18)$$

Donde:

C= Capacitancia del semiconductor en la región de carga espacial.

ϵ = Constante dieléctrica del semiconductor

ϵ_0 = permitividad del vacío

N_D = densidad de portadores de carga (referida a la concentración de electrones en un semiconductor n y de huecos en un semiconductor p)

E= Potencial aplicado

E_{FB} = Potencial de banda plana.

La curva obtenida C^{-2} versus el potencial aplicado (E/V) es inversamente proporcional a la densidad de portadores de carga en el semiconductor (N_D), donde la extrapolación cuando la $i=0$ indica la posición del potencial de banda plana (E_{FB}). El valor de la pendiente de la curva puede ser empleada para determinar la N_D , mientras que la posición de la pendiente positiva indica que se trata de un semiconductor de tipo “n” y la pendiente negativo de un semiconductor de tipo “p”.



1.7. Procesos foto-electroquímicos

Con base a lo antes mencionado, una celda foto-electroquímica es un dispositivo que permite la generación simultánea de energía eléctrica a través de la oxidación de un compuesto de interés (120). A través del control del potencial aplicado (V) en el sistema, el semiconductor (ánodo) es iluminado para promover la excitación de sus bandas de energía y la separación de portadores de carga (e^-/h^+). Cuando el semiconductor es iluminado, los electrones (e^-) y huecos (h^+) son difundidos hacia la superficie, donde los huecos (h^+) oxidan a la especie reductora (donador de e^-) mientras que los electrones (e^-) reducen a la especie oxidante (aceptor de e^-) para producir hidrógeno mediante la reacción de reducción (121). Además, es posible mantener un control del potencial aplicado y evitar los efectos de recombinación, así como el estudio de las reacciones interfaciales en ausencia de oxígeno u otro medio oxidante. En este sentido, se mide la velocidad neta de transferencia de carga interfacial conocida como densidad de corriente ($j/\mu A.cm^{-2}$), separando los procesos anódicos y catódicos a la vez. La magnitud de la corriente por lo tanto, vincula la separación eficiente de portadores de carga y la absorción fotónica del semiconductor bajo condiciones de iluminación (89). Para aumentar la eficiencia cuántica del fotoánodo, la recombinación puede ser minimizada mediante un acoplamiento correcto de bandas de energía entre un semiconductor y otro material. De esta forma en la interfaz electroquímica a través del campo eléctrico externo y la fuente de iluminación, se consigue separar espacialmente los portadores de carga de tal forma que los (e^-) son conducidos por el circuito externo hacia el cátodo, donde se lleva a cabo la reacción de reducción por separado.

Por lo tanto, la eficiencia cuántica de un semiconductor puede ser medida mediante el % IPCE (incident-photon-to-current conversion efficiency) versus la longitud de onda de irradiación (nm), donde el valor del IPCE relaciona la estructura cristalina del SC y su capacidad de absorber fotones en un intervalo de longitud de onda. La densidad de fotocorriente obtenida (i_{ph}), es afectada por el espectro de la fuente de luz. La



ecuación 1.19 y 1.20 muestran la relación de electrones transferidos por los fotones absorbidos.

$$\%IPCE = \frac{\# \text{ de fotones}}{\# \text{ de electrones}} * 100 \dots \dots \dots (1.19)$$

Donde el flujo de fotones se expresa:

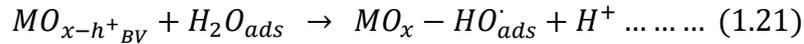
$$\text{flux fotones} = \frac{P_{\lambda} (\text{potencia de irradiación})}{E_{\lambda} (\text{energía a la longitud de onda de irradiación})} \dots \dots (1.20)$$

De igual forma, el número de electrones transferidos se encuentra en función de la I_{ph} obtenida, realizando la conversión de mA/cm^2 a $\bar{e}/\text{cm}^2.\text{seg}$. Bajo este contexto, es importante conocer las condiciones de evaluación de la interfaz electroquímica y establecer los posibles mecanismos de transferencia de carga, conocidas como reacciones interfaciales.

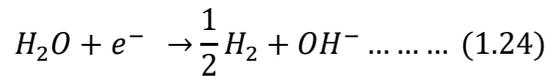
1.8. Reacciones interfaciales de óxido-reducción

Un proceso redox inducido foto-electrocatalíticamente puede llevarse a cabo tanto con un semiconductor de tipo “n” o de tipo “p” como se ilustra en la Figura 1.12a y b. Por ejemplo, cuando en un semiconductor de tipo “n” ocurre la separación de portadores de carga, los electrones se transportan a través del contraelectrodo para producir reacciones de reducción en el cátodo, lo cual disminuye la recombinación de cargas y el rendimiento cuántico mejora (ver Fig. 1.12a) En cambio al emplear un semiconductor de tipo p la reacción se invierte y el mecanismo de transferencia inicia desde la solución hacia el semiconductor. Las reacciones producidas durante la fotoexcitación se muestran en las ecuaciones (1.21 a 1.24).

Ánodo



Cátodo



En un semiconductor de tipo “p”, si el potencial aplicado es mas negativo que el potencial de banda plana (EFB), el proceso redox se producirá de manera inversa a un semiconductor de tipo “n”, de modo que ahora las reacciones de reducción se llevarán a cabo en el fotocatalizador, el cual se llamará fotocátodo por tanto la reacción de oxidación será promovida en el contraelectrodo (ver Figura 12b) (107,122,123).

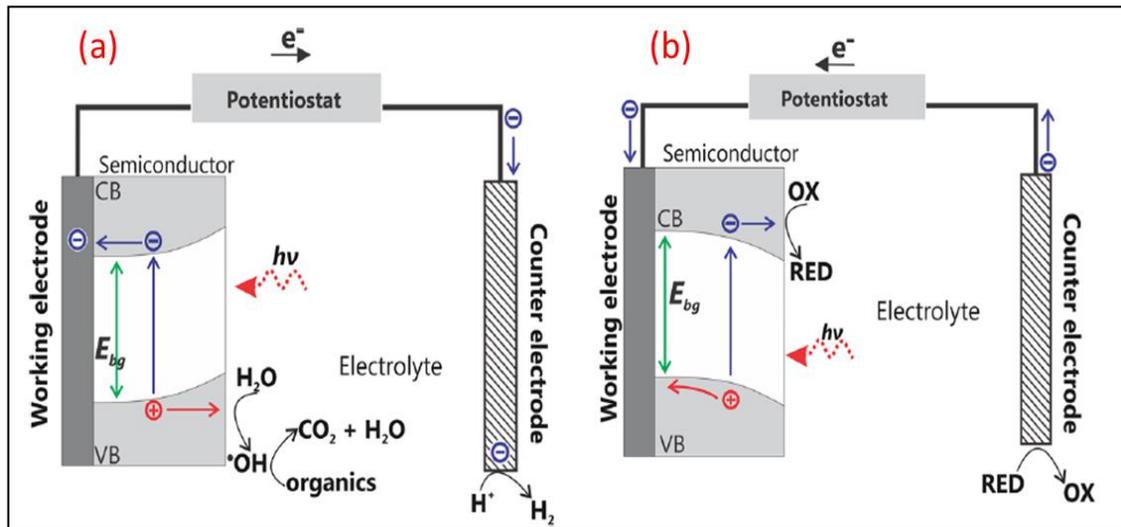


Figura 1.12. Mecanismos de separación de cargas durante procesos redox fotoelectrocatalíticos en semiconductores (a) Tipo n y (b) Tipo p. imagen tomada a partir de la referencia (123).



En este sentido, diversos estudios se han llevado a cabo para estudiar las limitaciones que involucran los mecanismos de transferencia electrónica, con el fin de superar la baja eficiencia cuántica debido a la recombinación y el desplazamiento de absorción de luz de la región UV hacia la región visible. De modo que existen diversas formas de síntesis y modificación del TiO_2 a través de diversos materiales los cuales serán discutidos en este trabajo, y que tendrán gran influencia sobre los procesos foto-electrocatalíticos (84,124,125). En resumen, todas las modificaciones estructurales que puedan realizarse en el TiO_2 , solo son algunas estrategias empleadas para mejorar la eficiencia foto-electrocatalítica reportada (93). En la siguiente sección se describen los parámetros mas importantes de método sol-gel y su influencia en las múltiples etapas del métodos de síntesis.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La Figura 2.1 muestra la metodología de caracterización fisicoquímica, electroquímica y analítica para estudiar la naturaleza y propiedades de los semiconductores.

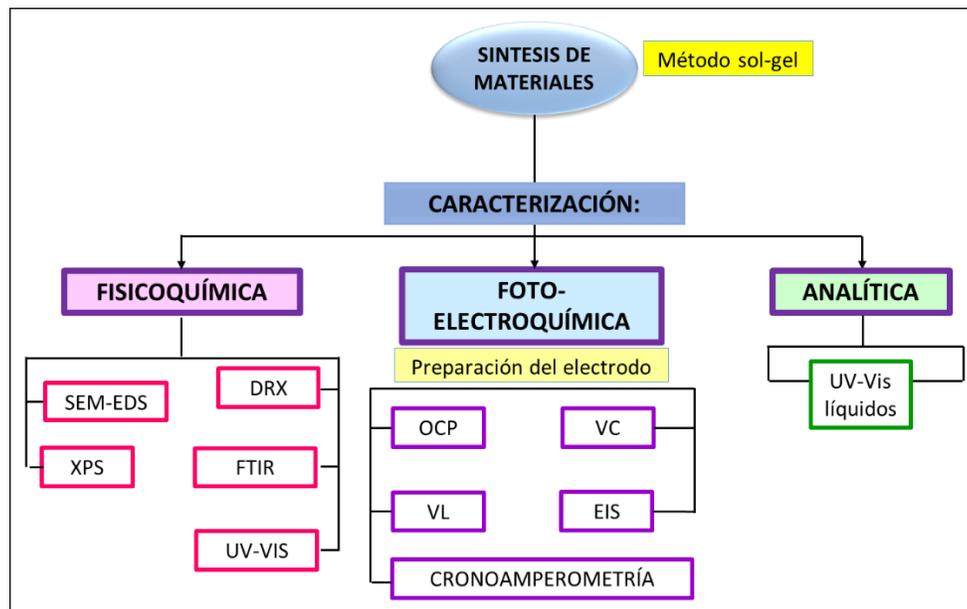


Figura 2.1. Metodología experimental de trabajo.

2.1. Síntesis de nano materiales por el método sol-gel

2.1.1. Síntesis de TiO_2 empleando ácidos como precursores de hidrólisis.

Nanopartículas de TiO_2 fueron preparadas por la ruta sol-gel empleando butóxido de titanio (97%, Sigma Aldrich) como precursor de titanio, HNO_3 (71% Realyt's), H_3PO_4 (89.4% Alyt) y CH_3COOH (99.0% R. Quim. Meyer) como ácidos precursores de hidrólisis. La relación molar de los reactivos fue 1: 0.14: 43: 5 (alcóxido: ácido: agua: etanol). Inicialmente, 21.93 ml de butóxido fueron mezclados con 18.77 ml de etanol y 49.9 ml de agua dentro de un reactor volumétrico bajo agitación magnética y una temperatura de 80°C . Cuando la temperatura llega a 80°C , el ácido precursor es



adicionado para controlar la reacción de hidrólisis. La reacción fue mantenida bajo las condiciones mencionadas durante 2 h. el gel formado se deja enfriar a temperatura ambiente sin agitación magnética. La solución resultante es evaporada a 110°C durante 24h (126).

En este sentido, el TiO_2 puede ser dopado mediante 3 tipos de átomos o “impurezas” como *i) No metales* (S, Br, C, B, Cl, etc.), *ii) metales de transición* (W, Co, V, Sn, Ni, etc.) y *iii) tierras raras* (Ce, La, Sm, Nd, Er, etc) a fin de cambiar sus propiedades estructurales y por tanto los procesos de transferencia de carga. Estos átomos pueden provocar efectos de gran importancia tales como disminuir la banda prohibida para incrementar la respuesta desde el espectro UV hacia el visible, mejorar la conductividad eléctrica y/o movilidad de cargas, disminuir los efectos de recombinación en el bulk así como en la superficie del TiO_2 y cambios en la posición de la banda de conducción para influenciar los mecanismos de transferencia de carga.

En el presente trabajo se realizaron 2 sistemas de síntesis de heterouniones, empleando como soporte el dióxido de titanio, descritos en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Materiales basados en TiO_2 para el estudio de procesos redox inducidos en oscuridad y en iluminación.

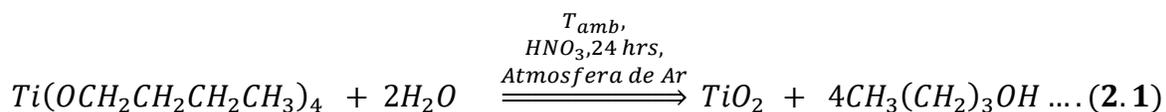
SISTEMA	MUESTRA	MÉTODO DE SÍNTESIS
I	TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-In}$, y $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ (1% peso)	Sol-gel/ ultrasonido
II	TiO_2 anatasa	Sol-gel
	$\text{TiO}_2\text{-B}$ (2, 5%peso)	
	$\text{TiO}_2\text{-Ce}$ (2, 5%peso)	



2.1.2. Síntesis de TiO_2 y X- TiO_2 modificado con In y Sm

Para el **sistema I**, las nanopartículas de TiO_2 , TiO_2 -In y TiO_2 -Ce se sintetizaron por medio de la ruta sol-gel, con base a estudios previos realizados en la referencia (127) y tomando ácido acético como precursor de hidrólisis (128). Se emplearon los siguientes precursores: butóxido de titanio (97% Sigma Aldrich), Alcohol etílico absoluto como solvente, ácido nítrico HNO_3 (Fluka) como precursor de hidrólisis, nitrato de indio (Sigma Aldrich) y nitrato de cerio (Sigma Aldrich) como precursores del agente dopante.

Para efectuar la síntesis, se estableció una reacción modelo basada en la ecuación (2.1):



Se formó una solución A de alcohol etílico absoluto (Fermont, ACS) a la cual se le incorporó butóxido de titanio (97% Sigma Aldrich) bajo atmósfera de argón. Posteriormente se preparó una solución B a partir de 3 ml de HNO_3 , 35 ml de etanol y 15 ml de H_2O desionizada (Barnstead/ Easypure II by Thermo Scientific). Se agregó la solución B en A y se agitó por 20 minutos a temperatura ambiente manteniendo un pH de 4.3 en atmósfera inerte. Se preparó una cantidad de agente dopante al 1% en peso disuelta en 10 ml de H_2O desionizada y se adicionaron a la solución final, agitando por 60 minutos para formar el gel. El xerogel reacciona bajo agitación magnética durante 24 horas. Los polvos obtenidos fueron sometidos a tratamiento de ultrasonido durante 20 minutos, evaporados a $100^\circ C$ y calcinados a $400^\circ C$ empleando una rampa de calentamiento de $5^\circ C/min$.



2.1.3. Síntesis de TiO_2 y TiO_2 modificado con boro y cerio en 2 y 5% en peso.

Para el **sistema II**, la síntesis del dióxido de titanio se realizó con Butóxido de titanio (97% Sigma Aldrich), alcohol etílico absoluto y ácido acético (CH_3COOH ; Fluka) como precursor de hidrólisis manteniendo un pH de 4.8 en atmósfera inerte (argón). Brevemente, en un reactor de tres bocas sobre una parrilla de agitación magnética, 17 mL de butóxido de titanio (97% Sigma Aldrich) fueron mezclados en 40 ml de alcohol etílico absoluto gota a gota formando la solución A. En paralelo se preparó una solución B de 3 mL de CH_3COOH , 35 mL de alcohol etílico absoluto y 15 mL de H_2O desionizada. Se agregó la solución B en A, manteniendo una agitación magnética durante 20 minutos a temperatura ambiente. Para modificar las propiedades del TiO_2 , una cantidad de ácido bórico H_3BO_3 (Fluka) o Nitrato de cerio (III) hexa-hidratado (Sigma Aldrich) fue disuelta en 10 mL de H_2O desionizada y adicionada a la solución resultante, agitando por 60 minutos para formar el gel. La mezcla obtenida se mantiene bajo agitación magnética durante 24 h. Los polvos obtenidos fueron evaporados y calcinados a 400°C en atmósfera de aire durante 4 h (127).

2.2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

El fundamento de esta técnica se debe a la ley de W.L. Bragg para interferencias constructivas quien desarrolló una explicación de lo que sucedía cuando un haz monocromático de rayos X llegaba a un cristal. Este método analítico consiste en hacer pasar los rayos X sobre la muestra conformada por diversos cristales en diferentes direcciones, verificando la formación de las fases presentes. Los diagramas de difracción de rayos X proporcionan información sobre los planos cristalográficos con mayor presencia, los cuáles constituyen la huella digital del material. Las posiciones de las reflexiones se encuentran relacionadas al tamaño y geometría de la celda unitaria; mientras que la intensidad de cada pico de difracción proporciona información de la naturaleza de los átomos y las posiciones dentro de la celda (129),



(130). Los estudios fueron realizados en un difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex 600 con un Tubo de Rayos X, Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) con foco lineal, a 40 kV y 15 mA. En el haz incidente se colocó una rendija soller con filtro de Ni y rendija de 0.5 mm. En la óptica difractada se utilizó un detector Dtex ultra de alta velocidad para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo. Se realizaron mediciones en geometría simétrica o de polvos realizando el barrido de 3 a 100 grados (2θ) con un tamaño de paso de 0.01 y una velocidad de 4 grados/min.

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

El análisis por la técnica SEM-EDS permite observar la superficie del material, en la cual se puede identificar la morfología obtenida (esferas, alambres, nanotubos entre otros) y la formación de aglomerados en relación al contenido de la muestra. El tamaño de dichos aglomerados está en función del tamaño de cristal y la naturaleza del material. Así mismo se puede conocer de manera semi-cuantitativa la cantidad de especies presentes mediante un análisis químico. El análisis morfológico fue realizado en un Microscopio Electrónico de barrido JEOL JSM 6701F, a un voltaje de aceleración de 5.0 kV, una magnificación de X150, 000, X100, 000, X50, 000 y una distancia del porta muestras de 4.6 mm. Las muestras fueron montadas sobre una cinta de grafito, posteriormente se realizó un tratamiento para recubrir las muestras con oro y obtener una mayor resolución.

2.2.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y puede determinar la fracción de esta radiación incidente absorbida de modo que se vera reflejada a nivel de vibraciones. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula. El espectro vibracional de IR se puede emplear como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de



referencia. Cuando un material o compuesto absorbe energía de ciertas longitudes de onda, provoca estados excitados y disipa la energía generada para volver a su estado inicial o basal.

Sin embargo, los excedentes de energía se disipan incrementando la amplitud de su movimiento, promoviendo un alargamiento, flexión o giro de los enlaces. De esta manera los enlaces vibran al absorber la energía necesaria con base a la fortaleza de los enlaces y la masa de los átomos implicados, obteniendo finalmente la señal del espectro IR (62). El equipo empleado para la obtención de espectros FTIR fue un IRAffinity equipado con un módulo ATR marca Shimadzu, en un intervalo de energía de $4,000 - 500 \text{ cm}^{-1}$.

2.2.4. Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis).

Esta técnica permite el estudio de la absorción de la radiación UV-Vis (200-800nm) en sólidos finamente pulverizados. Por medio de ésta se estudia el comportamiento de la muestra en el espectro electromagnético, debido a que en esta región se presenta la transición fundamental desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Con los espectros de ultravioleta-visible obtenidos se puede calcular los valores de energía de banda prohibida (E_g), la cual es la energía mínima necesaria para lograr excitar a los electrones para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción (131). Las muestras de los sistemas I y II fueron analizadas mediante un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis Scan, Varian, equipado con esfera de integración. El intervalo de medición fue entre 200 y 800 nm de longitud de onda a temperatura ambiente.

Para este análisis las muestras fueron colocadas en un porta muestras de teflón el cual se cubre con un vidrio de cuarzo de calidad óptica para posteriormente colocarlo en el equipo para realizar el análisis. Los sistemas III y IV fueron analizados mediante un espectrofotómetro UV/VIS Lambda 365-50 mm Transmission/Reflectance Sphere de Perkin Elmer.



2.2.5. Espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS).

Es una técnica aplicada al análisis cuantitativo no destructivo con aplicación a sólidos, sensible a través de las primeras capas atómicas del material (10 nm). Mediante un XPS es posible la determinación de la energía de enlace presente, estado de oxidación de las especies presentes y un análisis detallado de los perfiles de composición en la muestra.

La energía de enlace es característica de cada elemento, el área de cada pico es empleada para el análisis cuantitativo de la composición de los materiales en la superficie, de manera que el potencial de oxidación de los átomos presentes puede producir desplazamientos en las posiciones de los picos, dando lugar a diversas energías de enlaces asociadas a la naturaleza del material (132). En este trabajo las muestras se analizaron en un equipo K-Alpha Thermo Scientific, con una resolución espectral de 0.2 eV, una presión de vacío P_{vac} de 10^{-9} mbar sobre una área de $400 \mu^2$.

2.3. Caracterización electroquímica de catalizadores.

2.3.1. Celda foto-electroquímica.

Para comprender las propiedades foto electrocatalíticas del TiO_2 con y sin dopaje, los fenómenos interfaciales como la corriente (i), potencial a circuito abierto (E_{ocp}), efectos de recombinación y resistencia en la superficie del semiconductor son estudiados. La velocidad de los procesos redox depende de los fenómenos ocurridos en la interfaz semiconductor-electrolito, y del intercambio de especies, promovidos por la posición y distribución del nivel de Fermi en el semiconductor (88). En este sentido, los experimentos electroquímicos para el TiO_2 sin modificar empleando ácidos como precursores de hidrólisis, fueron realizados en una celda de tres-electrodos empleando un electrodo de calomel saturado (SCE) y una barra de grafito como electrodo auxiliar. El potencial fue controlado empleando un potenciostato EG&G 263A. Una solución de 0.1M de KCl fue usada como electrolito soporte para los experimentos descritos en la sección 3.1. La velocidad de barrido fue fijada en 5



mV/seg durante la voltametría cíclica. Por otro lado, los experimentos bajo iluminación UV (254 nm) fueron realizados con una lámpara UVP (Cole Palmer) de 0.875 W. Los experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) fueron establecidos de 10 a 1 kHz con una amplitud de 10 mV/SCE.

Estudios previos aplicados en el sistema I se realizaron en una celda de tres electrodos en presencia y ausencia de ácidos carboxílicos simples (ácido fórmico y oxálico 0.1M) empleando Na_2SO_4 0.1M como electrolito soporte. Un electrodo de Ag/AgCl saturado y una placa de grafito, sirvieron como referencia (RE) y electrodo auxiliar (CE), respectivamente. Para los estudios foto-electrocatalíticos, una lámpara de luz UV de 365 nm fue empleada para llevar a cabo la foto-excitación, controlando el potencial con un potenciostato/ galvanostato Princeton Applied Research.

En el sistema II, una celda de 3 electrodos fue empleada con un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) y una placa de grafito como electrodo de referencia y electrodo-auxiliar, respectivamente. El potencial fue controlado mediante un potenciostato Bio Logic. Una solución de H_2SO_4 0.5M fue empleada como electrolito soporte. Los experimentos se llevaron a cabo en atmósferas de nitrógeno, con flujo de oxígeno, metanol 0.5M y ácido fórmico 0.5M. La masa obtenida por electrodo fue de 0.2 mg y el volumen de la celda se mantuvo en 30 mL. La activación del electrodo se realizó en un intervalo de potencial de -0.15 a 1.0V/ RHE a una velocidad de barrido de 50 mV/s. Barridos de potencial en oscuridad y condiciones de iluminación fueron realizados a 1 mV/s desde 1.0 a -0.15 V/RHE. Los experimentos de polarización anódica se llevaron a cabo aplicando 0.6 V/RHE durante 180 s bajo iluminación UV-Vis y un “shutter” con una frecuencia de apertura de 10s. Los transitorios de corriente bajo iluminación UV-Vis se realizaron bajo luz cortada cada 20s. El potencial a circuito abierto (OCP) fue verificado durante 15 min, con una frecuencia de apertura de 5 minutos, alternando la iluminación UV-Vis y oscuridad. Finalmente, la eficiencia cuántica fue medida en presencia de 0.5M de metanol y un intervalo de longitud de onda de 300 a 620 nm a 1 nm/s controlando el potencial a 0.6 V/RHE durante 320 s. Los espectros obtenidos fueron normalizados con el espectro de la lámpara. La fuente de iluminación fue



controlada mediante un foto-radiómetro LP-471 RAD (350-1100 nm) con una intensidad de 30.8 mW/cm^2 empleando una fuente de luz UV-Vis (Spectral products Model ABB-Xe-175).

2.3.2. Preparación del electrodo.

Las nanopartículas de TiO_2 sin modificar fueron soportadas a partir de una emulsión de 0.3 g de TiO_2 , 6 mg de Poly-metilmacrilato y 1.2 ml de metilmacrilato fueron dispersados en ultrasonido durante 20 minutos. Posteriormente, una alícuota de 12 μL fue depositada sobre un sustrato ITO (Indium Tin Oxide, Sigma Aldrich, 70-100 Ohm/cm^2) con un área de 1 cm^2 y evaporada a temperatura ambiente por 12 minutos. Los electrodos soportados del sistema I, fueron preparados a partir de suspensiones electrocatalíticas empleando 20 mg de catalizador, 80 μL de nafion, 700 μL de agua desionizada y 300 μL para dispersar en baño ultrasónico durante 15 min hasta obtener una suspensión homogénea y menos tóxica. Una alícuota de 100 μL fue depositada en un sustrato de vidrio conductor ITO (Indium Tin oxide, Sigma Aldrich, 70-100 Ohm/cm^2) de 1 cm^2 , finalmente evaporada a 90°C durante 15 minutos.

Para el sistema II, el sustrato FTO (Fluor Tin-Oxide, SOLEMS, 60 Ohm/cm^2) fue empleado como electrodo de trabajo con un área de 0.9 cm^2 . El FTO fue pre-tratado para eliminar residuos de grasa e impurezas con una solución 1/3 (v/v) de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ durante 90 minutos. Después, fueron lavados con agua ultra pura durante 10 minutos para ser tratados térmicamente a 90°C por 120 minutos y finalmente reservados en una caja Petri (133). Por otro lado, las suspensiones catalíticas fueron preparadas con 20 mg de catalizador dispersos en 1 mL de isopropanol, sujetos a ultrasonido durante 20 min a temperatura ambiente. Posteriormente, 100 μL de la suspensión obtenida se depositaron gota a gota empleando un dispositivo de “spin-coating” a 5000 rpm durante 30 s; la operación fue repetida una vez y finalmente los depósitos fueron calcinados a 400°C durante 1 h en atmósfera de aire.



2.3.3. Activación del electrodo. Voltametría cíclica

Es una técnica empleada para estudiar la variación la corriente bajo un intervalo de potencial, con respecto al electrodo de trabajo que refleja dos valores de potencial E_1 y E_2 a una velocidad constante (118). Si se polariza el electrodo desde un potencial inicial (E_0), a un potencial final (E_f); se obtiene un barrido directo a un determinado tiempo, $V = \Delta E / \Delta t$. Por lo tanto, al invertir la dirección del barrido; regresa al potencial inicial E_0 para obtener un barrido inverso. Los perfiles i versus E se han empleado para identificar las características de las zonas capacitivas y farádicas con respecto a la naturaleza del material. Por otro lado permitirá obtener señales de corriente catódicas y anódicas para estabilizar y limpiar la superficie del semiconductor a un determinado pH.

2.3.4. Potencial a circuito abierto

La estabilidad del potencial a circuito abierto y la variación con respecto al tiempo mide la diferencia existente entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (RE) con respecto al tiempo en ausencia de un campo eléctrico. Los parámetros considerados para la evaluación de las características del potencial a circuito abierto son: i) Concentración del electrolito soporte (pH de la solución), ii) Cantidad de catalizador depositada sobre el electrodo de trabajo (WE) y iii) Método de deposición del catalizador. La transferencia de especies se verá influenciada por la naturaleza del electrolito soporte y los portadores de carga presentes en la interfaz del electrodo (134), (135).

Voltametría lineal (VL).

Esta técnica es empleada en complementación a la voltametría cíclica para conocer a detalle la magnitud de la corriente, midiéndola en el electrodo de trabajo mientras se lleva el barrido lineal entre electrodo de trabajo y el de referencia. Como resultado será



posible estudiar los fenómenos ocurridos cuando se llevan interacciones ion-semiconductor, obteniendo las pendientes de Tafel en la zona anódica y/o catódica, y a partir de estos resultados estudiar los procesos involucrados a consecuencia de la interacción electrodo-electrolito.

2.3.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Esta técnica es empleada conjuntamente con la voltametría cíclica (VC) para vincular el transporte de cargas, y los fenómenos de resistencia en la zona capacitiva o farádica mediante circuitos de corriente alterna (135), (107). Un perfil de impedancia pueden ser analizados mediante un circuito eléctrico conectado en serie o paralelo, compuesto por resistencias (R), capacitancias (C) e inductancias (L). En un circuito de corriente directa la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm. Cuando se trabaja bajo régimen directo (DC) la relación entre el potencial (E) y la corriente (I) está dada por la Ley de Ohm: $E = IR$, donde R es la resistencia al paso de corriente. De la misma manera que se tiene la resistencia (R) con corriente directa, cuando se trabaja bajo régimen alterno (AC) se puede establecer una analogía para definir una impedancia (Z) que depende de la frecuencia de la señal aplicada: $V(t) = Z(\omega) I(t)$.

Para cada valor de frecuencia se tiene un punto en el plano Z'' vs Z' y a medida que se lleva el barrido, los puntos pueden representar rectas, semicírculos o ser puntos invariantes de acuerdo a la naturaleza de los procesos interfaciales (136). La técnica de impedancia fue empleada en semiconductores para analizar los cambios en la resistencia a la transferencia de carga de la interfaz electrodo- electrolito mediante el análisis de Mott-Schottky, dando como resultado el potencial de banda plana (E_{FB}) y la aproximación de la densidad de portadores de carga relacionada al nivel de Fermi (119), (89).

2.3.7. Polarización del electrodo

Consiste en aplicar un potencial fijo durante un intervalo de tiempo (ver Figura 2.2). Generalmente el valor del potencial corresponde a procesos anódicos (E_{pa}), al potencial de pico catódico (E_{pc}) o a un valor correspondiente a una zona de la reacción de interés. Con esta técnica se busca obtener información de los fenómenos redox que ocurren en la región interfacial y analizar la interacción del electrodo de trabajo con especies químicas presentes en solución para condiciones de oscuridad e iluminación UV-Vis, obteniendo transitorios de corriente para conocer el efecto de la luz pulsada, tiempo de respuesta a la foto-excitación y estudiar si en los procesos interfaciales predomina la transferencia de carga o masa (137).

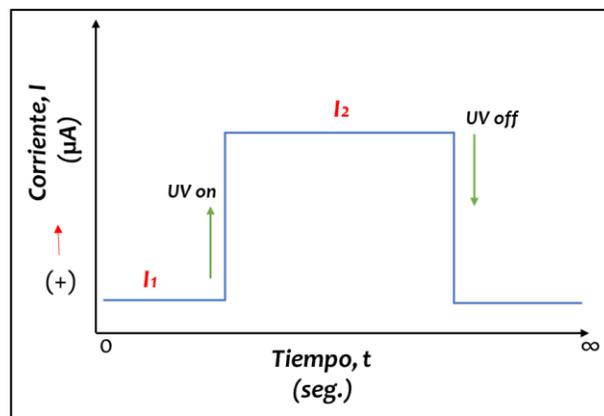


Figura 2.2. Perfil de Cronoamperometría I versus tiempo.

2.3.8. Eficiencia cuántica (%IPCE)

La medición de la eficiencia cuántica, relaciona la conversión de los fotones absorbidos hacia una corriente eléctrica. El índice % IPCE (Incident Photon-to current conversion efficiency), permite conocer el flujo de fotones o la magnitud de energía absorbida en la interfaz semiconductor – electrolito por medio de un barrido de potencial bajo irradiación continua en el intervalo de 200 a 1000 nm, correspondientes a las regiones del espectro electromagnético del ultravioleta hasta el infrarrojo (90),

(138), (139). Los experimentos fueron enfocados para la obtención de la eficiencia cuántica en intervalos de 200 a 620 nm a 0.6 V/RHE durante 320 segundos en condiciones de oscuridad e iluminación. El procedimiento para la alineación del haz y la obtención del espectro calibrado de la lámpara se describen en el Anexo 1.

2.4. Evaluación fotocatalítica del colorante Azo RB5 en presencia de TiO_2 modificado con B y Ce

Las mediciones foto-catalíticas fueron realizadas en presencia del colorante Reactive Black 5 (Azo) con el fin de conocer los procesos de separación de cargas, necesarios para analizar la cinética de reacción. Los parámetros obtenidos de los modelos cinéticos obtenidos, relacionan los mecanismos implicados durante la separación de portadores de carga y los procesos de oxidación en relación a la recombinación de cargas (55), (45). En la Figura 2.3 se ilustra el arreglo de la celda de trabajo:

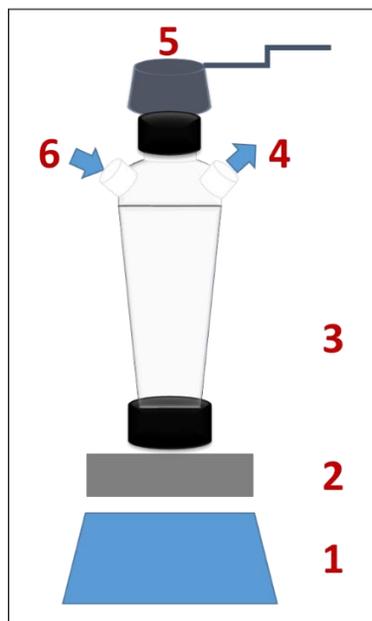


Figura 2.3. *Ensamble del sistema foto catalítico. 1) Lámpara de Xe, 300W/cm², 2) filtro de agua con ventana de cuarzo, 3) reactor catalítico de vidrio, 4) capilar para purga de oxígeno, 5) foto-radiómetro LP-471 RAD y 6) entrada de flujo de O₂. Volumen del reactor: 30 mL.*

2.4.1. Espectrofotometría de UV-Vis

En la Figura 2.4 se muestra un espectro UV-Vis para verificar la decoloración de la especie orgánica amarillo ácido 17 en presencia de TiO_2 bajo irradiación UV+Vis, observando que las bandas correspondientes al enlace Azo decrecen respecto al tiempo (133). De este modo, se puede establecer un modelo cinético en función al tiempo de exposición, donde la velocidad del proceso foto catalítico establece el orden de reacción y valor de la constante cinética (140), (139), (141).

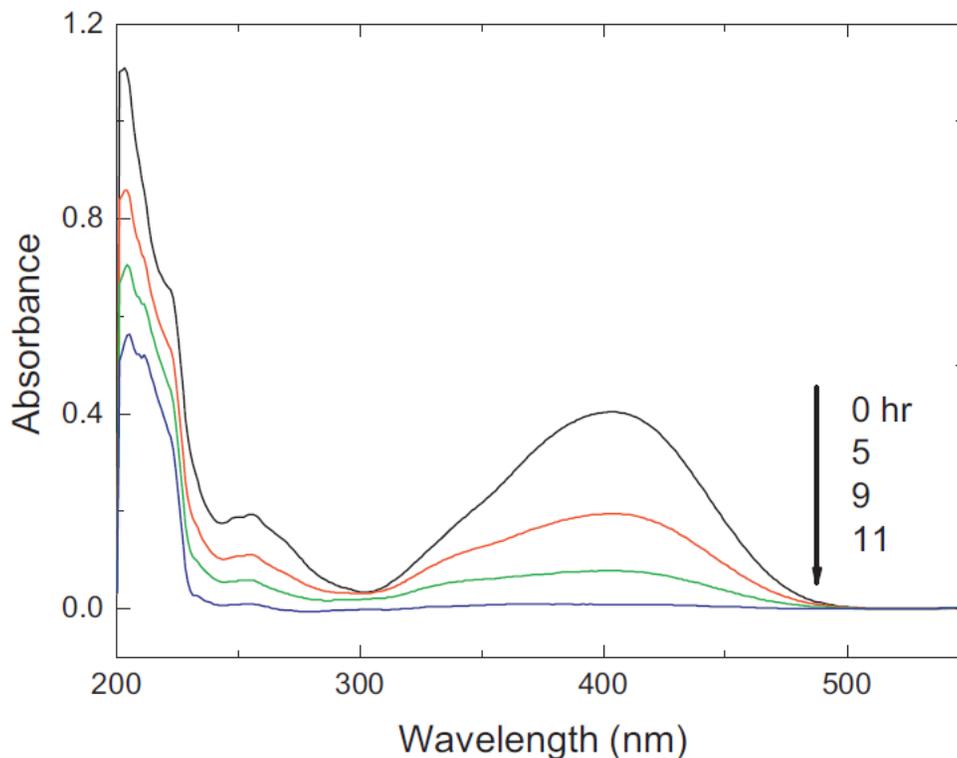


Figura 2.4. Espectro de absorción de una solución acuosa de acid Yellow 17 (10 ppm) en presencia de películas de TiO_2 bajo irradiación UV-Vis a diferentes intervalos de tiempo. Resultados tomados a partir de la referencia (133).

Para este caso, la actividad fotocatalítica de TiO_2 fue estudiada en presencia del colorante tipo Azo RB5 (Reactive Black 5) a 40.0 mg/lit durante un tiempo de reacción de 30 minutos bajo irradiación UV-VIS, estableciendo el equilibrio de adsorción/desorción bajo flujo de O_2 como agente oxidante durante 20 minutos antes



de adicionar el colorante con el fin de disminuir el efecto de recombinación. Al término de la reacción, se tomaron alícuotas de la solución resultante para ser sometidas a UV-VIS de líquidos (Thermo Scientific OMEGA UV/VIS Spectrophotometer) y conocer el mecanismo de decoloración en función de los espectros de absorción en el intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm referidos al pico principal centrado en 600 nm, señal relacionada al enlace tipo Azo del colorante negro reactivo 5.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Caracterización y evaluación TiO_2 sintetizado por la ruta sol-gel empleando diferentes ácidos como precursores de hidrólisis

3.1.1. Caracterización fisicoquímica

3.1.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 3.1 muestra los difractogramas para las muestras preparadas por sol-gel a 80°C y calcinadas a 400°C . Los espectros obtenidos, en el intervalo $2\theta = 20 - 70^\circ$ de las tres muestras preparadas con HNO_3 , CH_3COOH y H_3PO_4 indican que son materiales policristalinos con reflexiones características de la fase anatasa, tarjeta JCPDS No. 070-6826. Por otro lado, la intensidad del pico principal es similar. En la muestra de TiO_2 empleando H_3PO_4 existe evidencia de fase rutilo a $2\theta = 27.5^\circ$. Según la ecuación de Scherrer en $2\theta = 26^\circ$, el tamaño de cristalita se muestra en la Tabla 3.1. De acuerdo a estos resultados, el tamaño de cristal está ligado a la naturaleza del precursor de hidrólisis empleado (126,142).

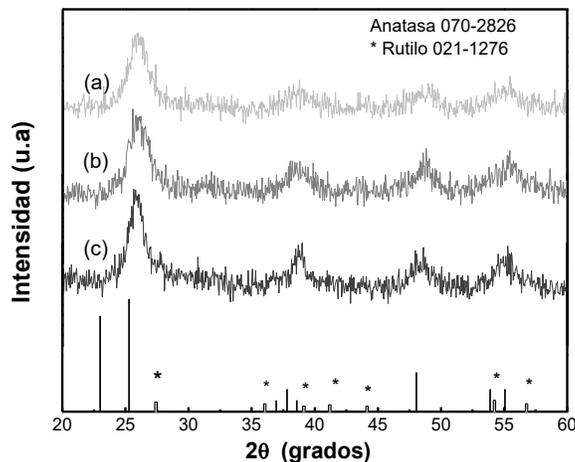


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de TiO_2 sintetizado con diferentes catalizadores de hidrólisis y tratados a 400°C , (a) $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CH}_3\text{COOH}$ y (c) $\text{TiO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4$.



Tabla 3.1. Principales propiedades fisicoquímicas de TiO_2 sintetizado por sol-gel empleando diferentes precursores de hidrólisis.

Muestra	Catalizador de hidrólisis	Tamaño de partícula (nm)	Band gap (eV)	Ka	Área superficial (m^2g^{-1})
TiO_2	HNO_3	14	3.1	10×10^2	94
	CH_3COOH	10	3.2	6.3×10^{-3}	120
	H_3PO_4	6	3.3	1.8×10^{-5}	251

3.1.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión.

Por otro lado, la Figura 3.2 muestra las imágenes obtenidas para las muestras estudiadas. Se puede observar que los sólidos están conformados por pequeñas partículas a escala nanométrica. Un incremento en el tamaño de cristal es demostrado a partir de la Figura 3.2-d, mismo que puede ser controlado mediante el precursor de hidrólisis. El valor promedio del cristal fue de 6, 10 y 14 nm para H_3PO_4 , CH_3COOH y HNO_3 respectivamente; como fue demostrado a partir de los análisis por DRX. El análisis HRTEM (ver insertos de las Figuras 3.2a-c) de las muestras calcinadas muestra espacios interplanares en el intervalo de 0.366 a 0.368 nm, asignados a la reflexión del pico (1 0 1) correspondiente a la fase anatasa.

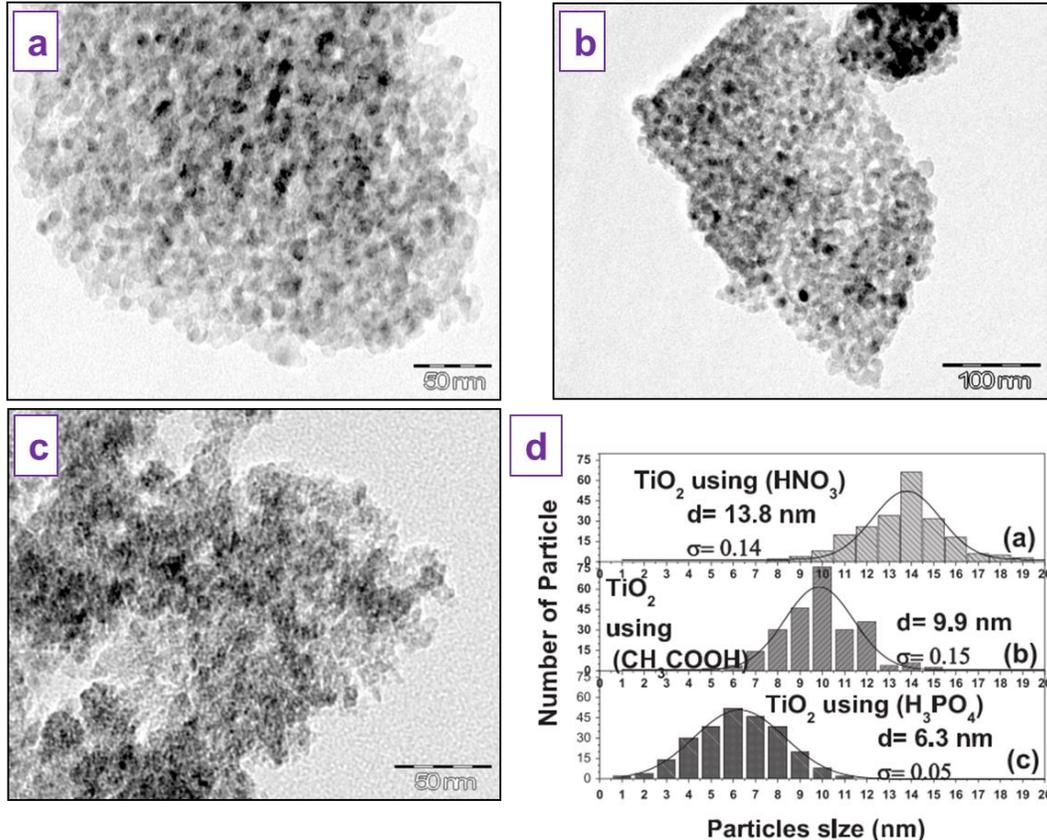


Figura 3.2. Microscopía electrónica de transmisión para TiO₂ sintetizado con diferentes catalizadores de hidrólisis y tratados a 400°C, (a) TiO₂-HNO₃, (b) TiO₂-CH₃COOH, (c) TiO₂-H₃PO₄ y (d) distribución del tamaño de partícula.

3.1.1.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis).

La determinación de la energía de banda prohibida (eV) fue importante para identificar los cambios en las propiedades electrónicas de TiO₂ obtenidos a partir de la hidrólisis. La Figura 3.3 muestra los valores de banda prohibida obtenidos usando la técnica de reflectancia a través del análisis de Kubelka-Munk. De acuerdo con estos resultados, los valores están en el orden 3.1 eV (HNO₃) < 3.2 eV (CH₃COOH) < 3.3 eV (H₃PO₄) como ha sido reportado (126). Esta situación puede ser explicada debido a la presencia de vacancias de titanio en la estructura cristalina como resultado del catalizador de hidrólisis usado, que sugiere que los protones y el oxígeno interactúan

para formar iones OH que durante el tratamiento térmico son liberados (142,143). Al emplear HNO₃ como precursor de hidrólisis, la ionización es prácticamente completa produciendo una alta concentración de protones. Sin embargo, en el caso de un ácido débil (H₃PO₄) el grado de ionización es mas bajo; como fue demostrado por XPS (144).

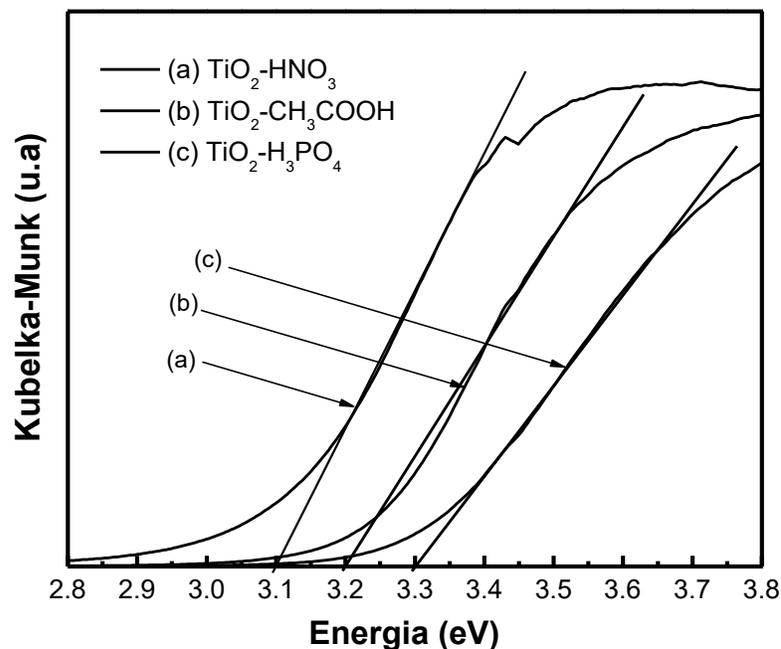


Figura 3.3. Banda prohibida para TiO₂ sintetizado con diferentes catalizadores de hidrólisis y tratados a 400°C, (a) TiO₂-H₃PO₄, (b) TiO₂-CH₃COOH y (c) TiO₂-HNO₃.

3.1.1.4. Fisisorción de nitrógeno (BET).

Por otro lado, el área específica de las muestras fue obtenida por el método BET y sus respectivas isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, Figura 3.4. Todos los semiconductores muestran una histéresis de tipo IV, indicando superficies mesoporosas. La forma de las isothermas también sugieren buena homogeneidad en el tamaño de poro (145,146). La influencia del catalizador de hidrólisis durante la síntesis del material es observada en el área superficial obtenida BET, con el valor

mas pequeño del TiO_2 empleando HNO_3 ($94 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), CH_3COOH ($120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y H_3PO_4 ($250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) respectivamente; diferencias principalmente vinculadas a los procesos de nucleación debido a la constante cinética (pK_a) del ácido en turno, ver Tabla 3.1.

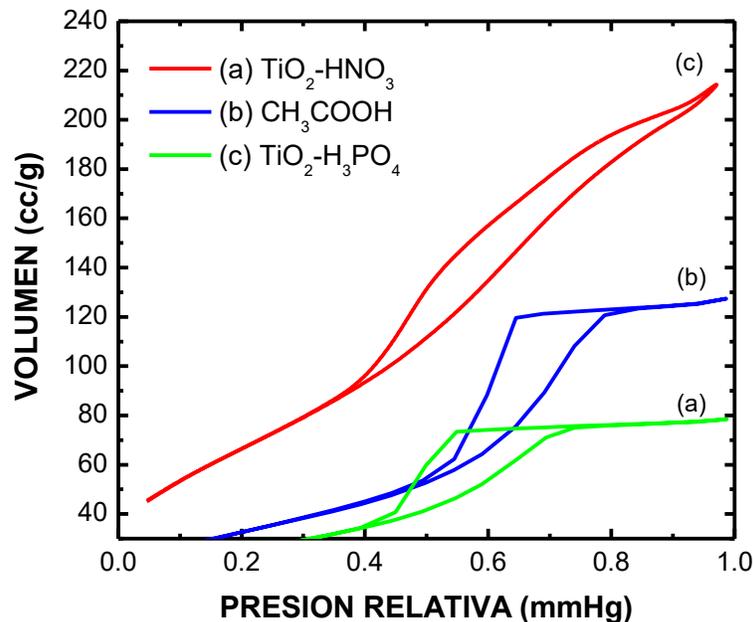


Figura 3.4. Isotermas de adsorción-desorción para TiO_2 sintetizado con diferentes catalizadores de hidrólisis y tratados a 400°C , (a) $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3$, (b) $\text{TiO}_2\text{-CH}_3\text{COOH}$ y (c) $\text{TiO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4$.

3.1.1.5. Espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS).

Los espectros XPS en regiones de alta energía, corresponden a enlaces N 1s, O 1s y Ti 2p como pueden ser observadas en la Figura 3.5 para las muestras de TiO_2 preparadas. Para el caso del TiO_2 usando HNO_3 , el espectro de la Figura 3.5a muestra un pico en ca. 400 eV que puede ser asignado a especies de N, debido posiblemente a un dopamiento intersticial promoviendo la formación de especies Ti-O-N (147–149). En las muestras preparadas con ácidos débiles, no se observan señales correspondientes a dopamientos intersticiales. Por otra parte, la señal correspondiente a la energía de enlace O 1s a 531.2 eV está presentada en la Figura 3.5b. Para el



caso de la muestra de TiO_2 preparada con CH_3COOH y H_3PO_4 las señales pueden ser atribuidas a bandas Ti-O. Además, la intensidad promedio del pico para la muestra sintetizada con CH_3COOH es mayor en comparación con H_3PO_4 , vinculada a una densidad de estados de oxígeno mayor. Sin embargo, en la muestra preparada con HNO_3 un desplazamiento de 0.4 eV de menor energía de enlace, es observado. Este desplazamiento, es atribuido a la presencia de especies N formando Ti-O-N y modificando el estado de oxidación de titanio, como ha sido reportado (150,151). Por otra parte, las energías de enlace O-Ti-O son evidentes en ca. 534.6 eV las cuales podrían vincularse a las vacancias de oxígeno en todos los casos, tal como se muestra en la Figura 3.5b. Una segunda señal se observa a 533.2 eV para la muestra TiO_2 empleando HNO_3 , que se puede relacionar a la presencia de oxígeno proveniente de NO_x formado tal como ha sido reportado (152). En este contexto, la Figura 3.5c muestra la región de energía correspondiente al Ti 2p. Para el caso de las muestras empleando ácidos débiles (CH_3COOH y H_3PO_4) un pico en ca. 460 eV, puede asignarse con la presencia de especies Ti^{2+} (153). Sin embargo, un desplazamiento pequeño a menor energía es observado en la muestra preparada con HNO_3 , como indicativo de una transformación de las especies de Ti hacia su forma metálica (153,154). Con base a estos resultados, la formación de TiO_2 es mayormente relacionada a la naturaleza del ácido; promoviendo modificaciones a la cinética de hidrólisis e induciendo alteraciones en la estructura principal del TiO_2 . En este contexto, la formación de especies Ti-O-N al emplear HNO_3 justifica los desplazamientos en la banda prohibida (E_g). El uso de diferentes ácidos como precursores de hidrólisis, tiene una influencia significativa a la transferencia de carga, como es discutido en la siguiente sección.

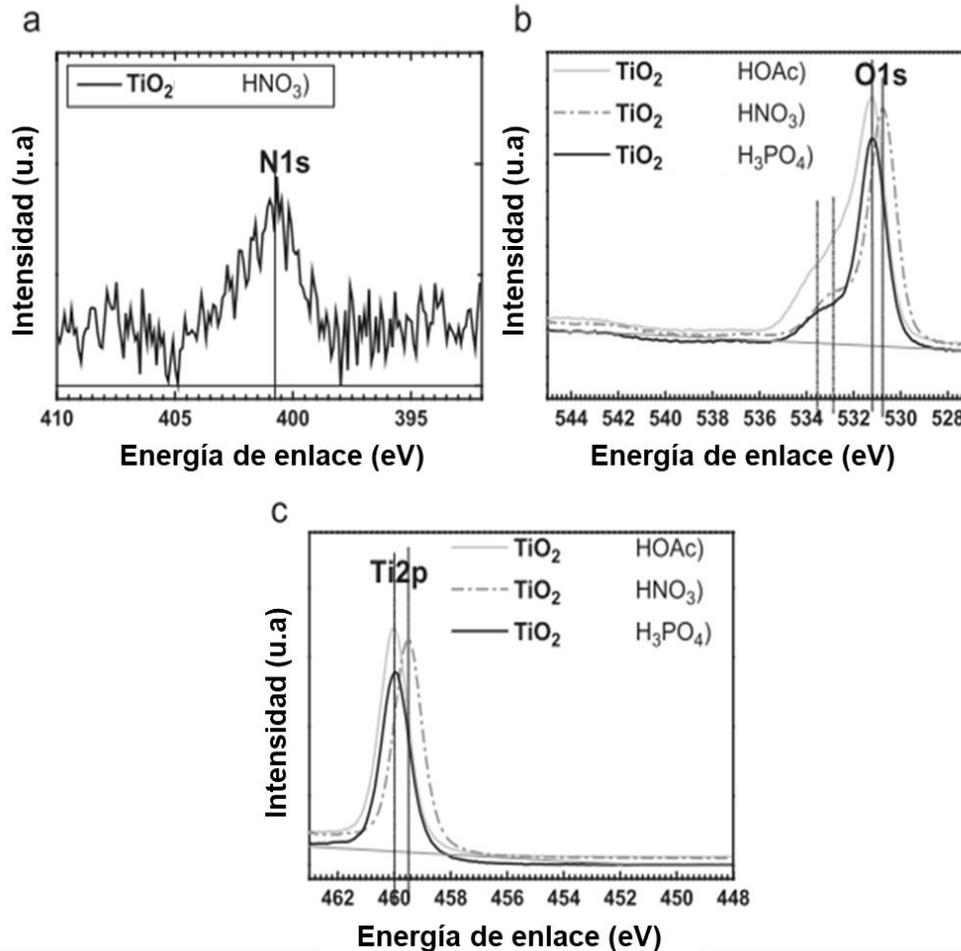


Figura 3.5. Espectros de alta resolución (XPS) para TiO₂ sintetizado por la ruta sol-gel en regiones correspondientes a (a) N 1s, (b) O 1s y (c) Ti 2p.

3.1.2. Caracterización electroquímica en medio neutro (KCl)

3.1.2.1. Voltametría Lineal (VL)

Para la caracterización electroquímica, los perfiles i-E fueron obtenidos mediante voltametría cíclica (VC) en una amplia ventana de potencial (-2 a 2 V/SCE) en una solución de KCl 0.1M a una velocidad de barrido de 20mV/s y comenzando en el potencial a circuito abierto (E_{OCP}) en dirección anódica. Los resultados obtenidos son

presentados en la Figura 3.6a y b como pendientes de Tafel ($\log i$ versus E), en una región de procesos redox característicos.

Para este caso, en el barrido negativo (3.6A) los perfiles $\log i$ versus E mantienen un comportamiento quasi-lineal y la misma pendiente, dentro del error experimental. Sin embargo, los procesos redox interfaciales se incrementan en relación al ácido empleado como precursor de hidrólisis en el orden $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3 > \text{TiO}_2\text{-CH}_3\text{COOH} > \text{TiO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4$. En este sentido, un comportamiento similar pudo ser observado durante el barrido positivo (3.6B). Estos resultados, ponen en evidencia la relación 3entre el precursor de hidrólisis como se demostró por XPS. Por ejemplo, el desplazamiento hacia energías de banda menores para TiO_2 obtenido con HNO_3 , promueve una modificación estructural y una reducción en el ancho de banda prohibida promoviendo una corriente farádica mayor. Estos resultados ponen en evidencia que la respuesta eléctrica de la superficie se vincula con su modificación estructural y electrónica en lugar del tamaño de partícula ó área superficial específica, ver Tabla 3.1.

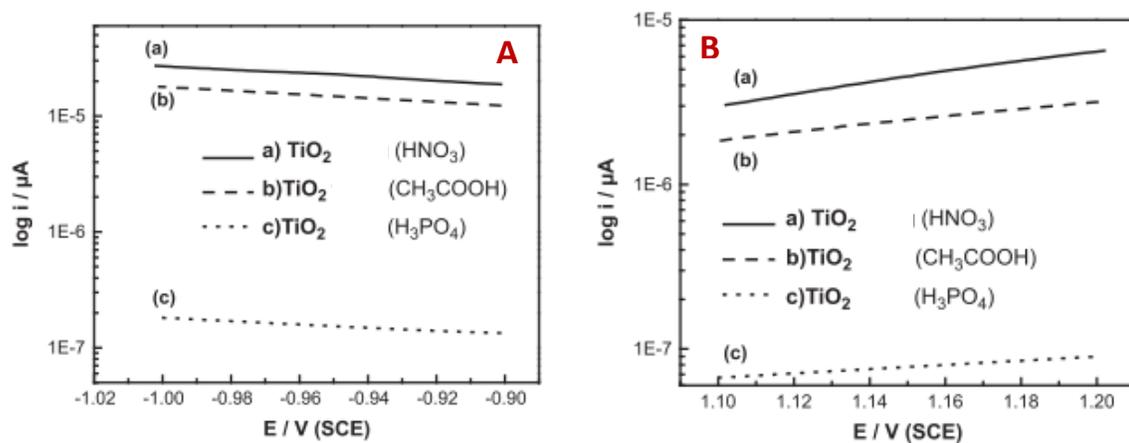


Figura 3.6. Perfiles $\text{Log } i$ versus E (pendientes de Tafel) para las muestras en estudio, obtenidos en presencia de 0.1M de KCl y a velocidad de barrido de 5 mV/s. (a) HNO_3 , (b) CH_3COOH y (c) H_3PO_4 .

3.1.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Por otra parte, la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) fue empleada para calcular la capacitancia total (C) en la interfaz electrodo-electrolito. En este enfoque, la frecuencia fue variada desde 10 a 1 kHz con una amplitud de 10 mV/SCE en 0.1M de KCl. Los perfiles de Mott-Schottky obtenidos, $1/C^2$ versus el potencial aplicado (E) se presentan en la Figura 3.7. El $\log 1/C^2$ versus potencial (E) incrementa en el orden $\text{TiO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4 > \text{TiO}_2\text{-CH}_3\text{COOH} > \text{TiO}_2\text{-HNO}_3$. Los resultados anteriores indican que la superficie de TiO_2 a partir de HNO_3 es la más activa a los procesos de transferencia de carga.

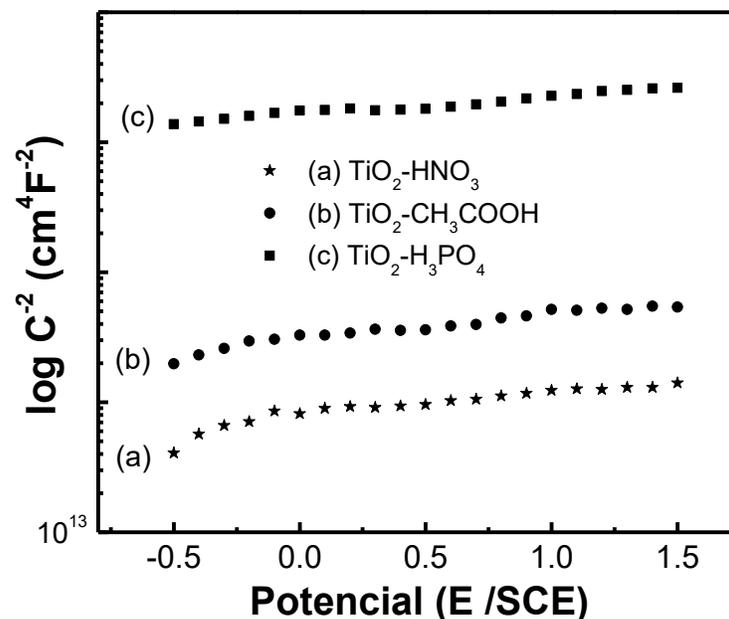


Figura 3.7. Perfiles $1/C^2$ versus potencial aplicado (E) para TiO_2 preparado empleando diferentes precursores de hidrólisis, en presencia de 0.1 M de KCl.

3.1.2.3. Cronoamperometría

Los perfiles foto-corriente (i) versus tiempo (t), fueron obtenidos mediante polarización a 0 V/SCE en condiciones de iluminación con electrodos modificados; ver Figura 3.8. Para este caso, la perturbación en corriente es evidente durante iluminación. En presencia de $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3$ el aumento de corriente indica una menor recombinación y una mayor eficiencia durante la separación del par electrón-hueco.

En resumen, se observa que las propiedades fisicoquímicas de las muestras preparadas están ligadas a la constante de disociación del ácido precursor de hidrólisis. Además, la modificación cinética de la hidrólisis promueve modificaciones de la estructura de TiO_2 , y la formación de especies Ti-O-N (con HNO_3) o variación en los picos correspondientes a O 1s y Ti 2p para las muestras sintetizadas con ácidos débiles como CH_3COOH y H_3PO_4 . Estas alteraciones también tienen impacto en la energía de enlace y en las propiedades electrónicas.

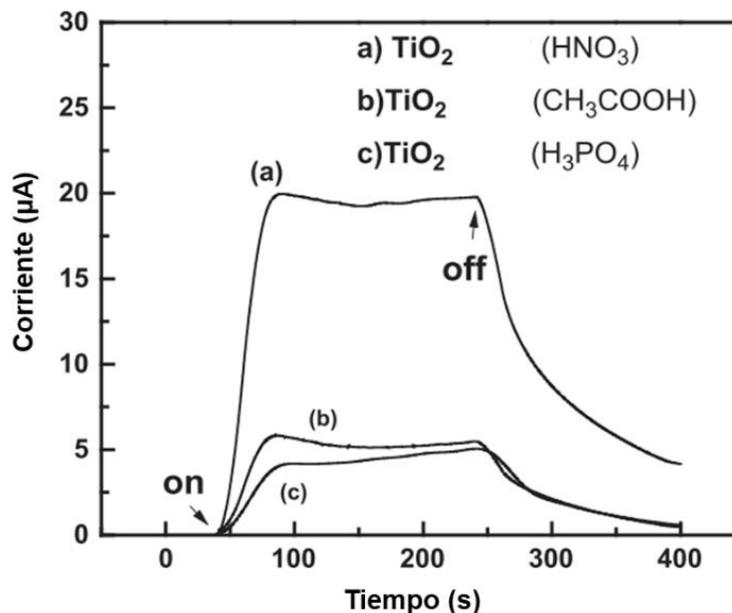


Figura 3.8. Transitorios de corriente obtenidos en condiciones de iluminación con luz UV. Electrolito soporte 0.1M de KCl.

3.2. Caracterización y evaluación de TiO_2 modificado con In y Sm

3.2.1. Caracterización fisicoquímica

3.2.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los resultados obtenidos mediante XRD para TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-In}$ y $\text{TiO}_2\text{-Sm}$, indican que los picos de reflexión principales corresponden a la fase anatasa y a rutilo, de acuerdo a las tarjetas JCPDS No. 9008213 y 9001681, Figura 3.9.

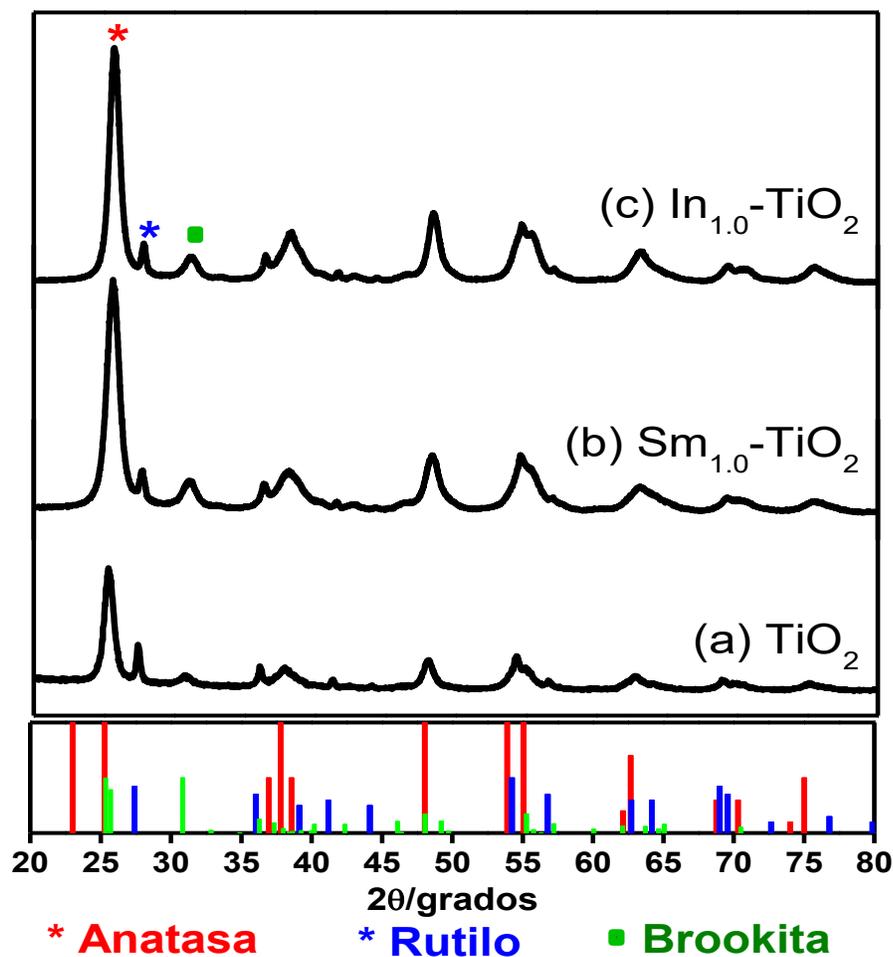


Figura 3.9. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-Sm}$, (c) $\text{TiO}_2\text{-In}$. Temperatura de calcinación de 450°C .



En todos los casos se observaron materiales policristalinos de menor tamaño comparados con TiO_2 . Debido principalmente, al método de síntesis y a los reordenamientos provocados por la nucleación y crecimiento (envejecimiento) de cristales (155,156).

No se observa la presencia de fases de In_2O_3 y Sm_2O_3 de acuerdo a las tarjetas JCPDS 00-041-1103, 00-006-0416 y 00-015-0813 respectivamente, debido al límite de detección de 8% como mínimo. En este sentido, el tamaño de cristal fue calculado mediante la ecuación de Sherrer. Los resultados son mostrados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Distribución de tamaño de cristal calculado por Sherrer.

Muestra	Tamaño (nm)
TiO_2	13
$\text{TiO}_2\text{-In}$	10.6
$\text{TiO}_2\text{-Sm}$	9

Se puede observar, el tamaño de cristal varía con relación al ion y en consecuencia existen cambios a nivel atómico. La tabla 3.3 muestra el tamaño de radio iónico y electronegatividad de los iones In y Sm que están vinculados a la distribución de las impurezas.

Tabla 3.3. Radio iónico y electronegatividad de Titanio en relación a lo iones dopantes.

Muestra	Radio iónico (Å)	Electronegatividad
Ti^{4+}	0.68	1.5
In^{3+}	0.81	1.5
$\text{Sm}^{3+/4+}$	1.04	1.1

3.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

Las micrografías obtenidas muestran la morfología posible para TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-In}$ y $\text{TiO}_2\text{-Sm}$. Los resultados muestran la formación de aglomerados debido al tamaño de las partículas (157), comprobada en el análisis de difracción de rayos X. En la Figura 3.10 se observa una distribución compuesta principalmente por aglomerados. Por otro lado, el análisis químico (EDS) verifica la presencia de indio en la muestra; la cantidad calculada fue de ca. 0.76 % en peso. Posterior a analizar el radio iónico de In^{3+} versus Ti^{4+} , el radio iónico de In^{3+} es mayor a Ti^{4+} ; motivo por lo cual no se observa una distribución homogénea (158).

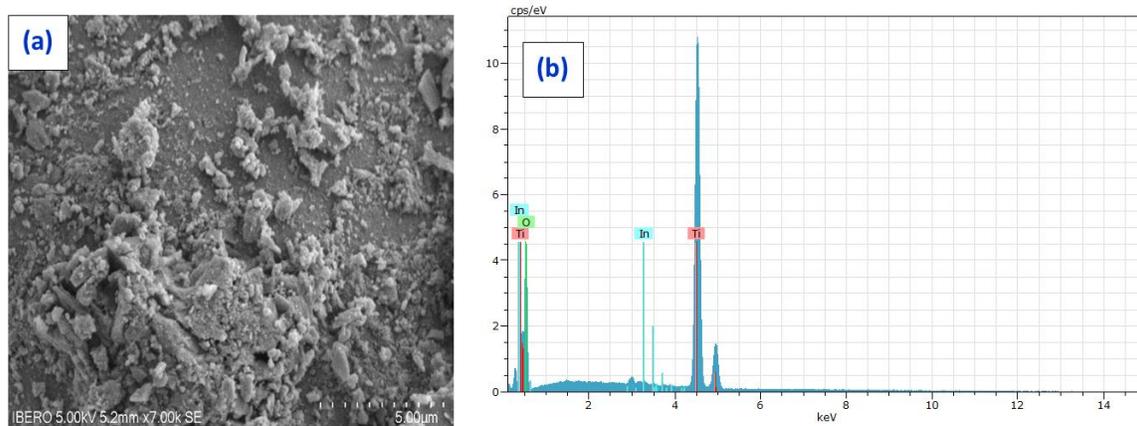


Figura 3.10. (a) Micrografías de $\text{TiO}_2\text{-In}$ calcinadas a 450°C . (b) Análisis químico estructural-EDS.

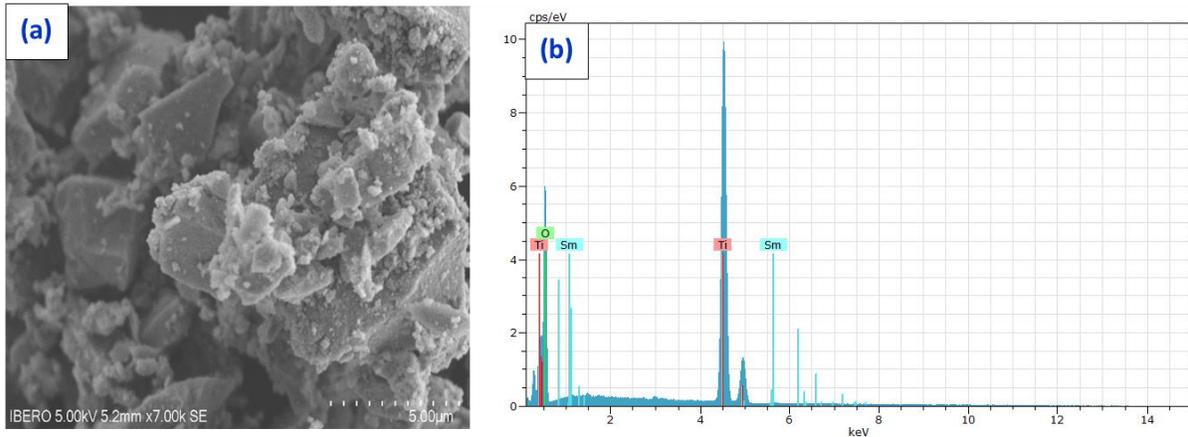


Figura 3.11. (a) Micrografías de $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ calcinadas a 450°C . (b) Análisis EDS.

En este contexto, la figura 3.11 una distribución morfológica con aglomerados es observada, atribuida posiblemente a una disminución de la fase rutilo y menor tamaño de cristal con respecto a indio (In). El análisis semicuantitativo por EDS confirma la presencia del ion dopante de ca. de 0.23 % en peso. La diferencia de radios iónicos entre $\text{Sm}^{3+/4+}$ (1.04\AA) y Ti^{4+} (0.68\AA) es mucho mayor debido a la posición de ambos elementos en la tabla periódica, por lo cual el dopaje es un reto.

3.2.1.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis)

Esta técnica fue empleada para conocer el valor de la banda prohibida (E_g) en comparación a la naturaleza de cada catalizador por la incorporación de iones dopantes en la estructura. Debido a que ésta es una propiedad fundamental en los materiales semiconductores a ser empleados como foto-electrocatalizadores, este valor contribuye a determinar los desplazamientos de absorción fotónica de la región UV hacia la región visible (159).

En la Figura 3.12 se muestran los desplazamientos de banda prohibida para los materiales modificados con In y Sm. No existen cambios significativos hacia la región visible.

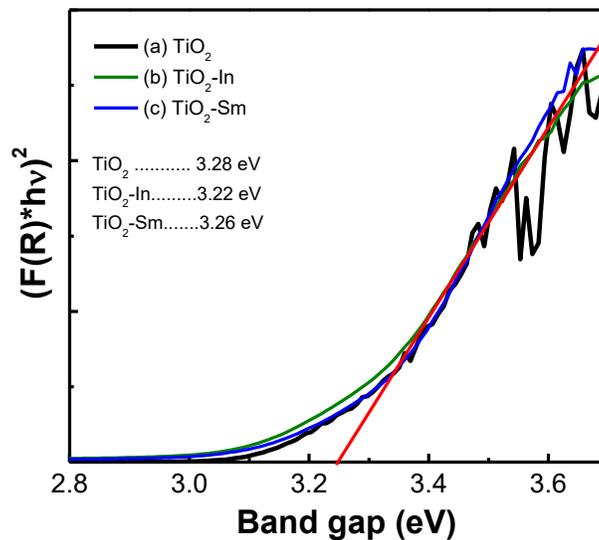


Figura 3.12. Band gap calculado mediante función de KM en (a) TiO₂, (b) TiO₂-In y (c) TiO₂-Sm.

De la figura anterior se observa que los desplazamientos de banda prohibida debido a la modificación de la superficie de TiO₂ con indio (In) y samario (Sm) se encuentran vinculados a los estados localizados formados cerca de la banda de valencia (BV) y conducción (BC) por la interacción de las impurezas (160), (161).

3.2.2. Caracterización y evaluación electroquímica en medio neutro (Na₂SO₄)

3.2.2.1. Voltametría cíclica (VC)

En la Figura 3.13, se presentan los perfiles corriente-potencial para TiO₂ en medio neutro, donde el efecto de la molécula de prueba (ácido fórmico y oxálico) y los procesos redox son evidentes. Sin embargo los procesos de reducción no son observados debido a la mezcla de fases cristalinas y las especies redox presentes (162). Bajo este contexto, se establece que la incorporación de impurezas puede modificar la estabilidad interfacial y vincular los procesos redox a las especies presentes.

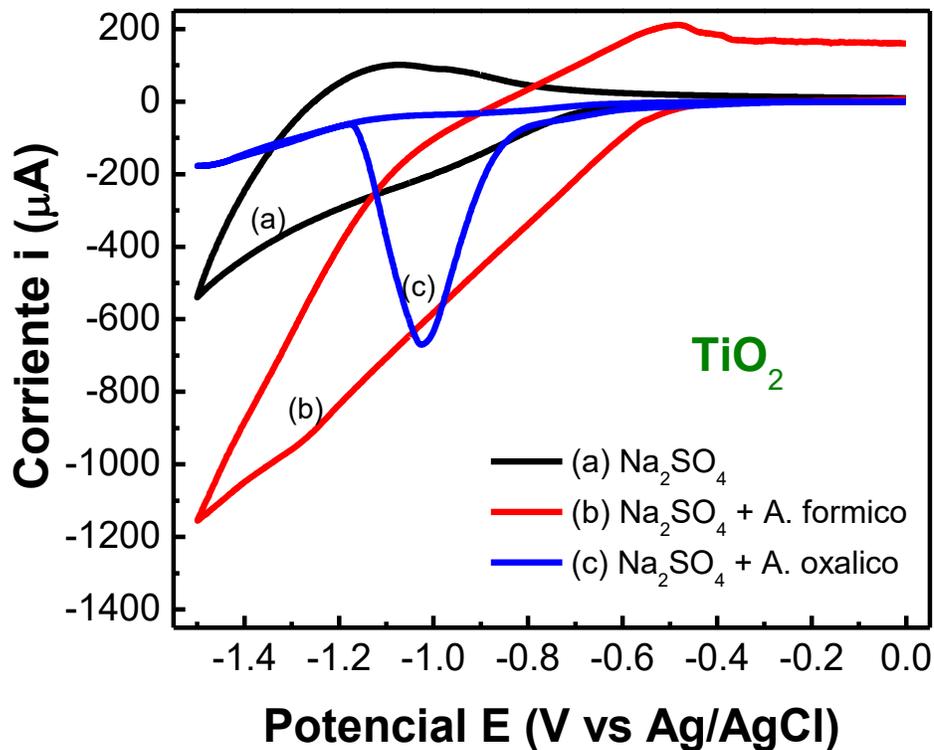


Figura 3.13. Voltametría durante polarización catódica de TiO_2 en presencia de ácido fórmico y oxálico. (a) Na_2SO_4 , (b) Na_2SO_4 0.1M + A. Fórmico 0.1M, (c) Na_2SO_4 0.1M + A. Oxálico 0.1M. Velocidad de barrido 5 mV/seg.

Por otro lado, en la Figura 3.14, se observan posibles procesos de reducción en valores de ca. -1.15 V/Ag/AgCl en la interfaz de TiO_2 -In para ambos ácidos. En presencia de ácido oxálico, se observa un posible proceso de desorción de especies en ca. -0.34 V/Ag/AgCl. Por otro lado, observando una mayor transferencia de carga cuando se emplea ácido oxálico como molécula de prueba.

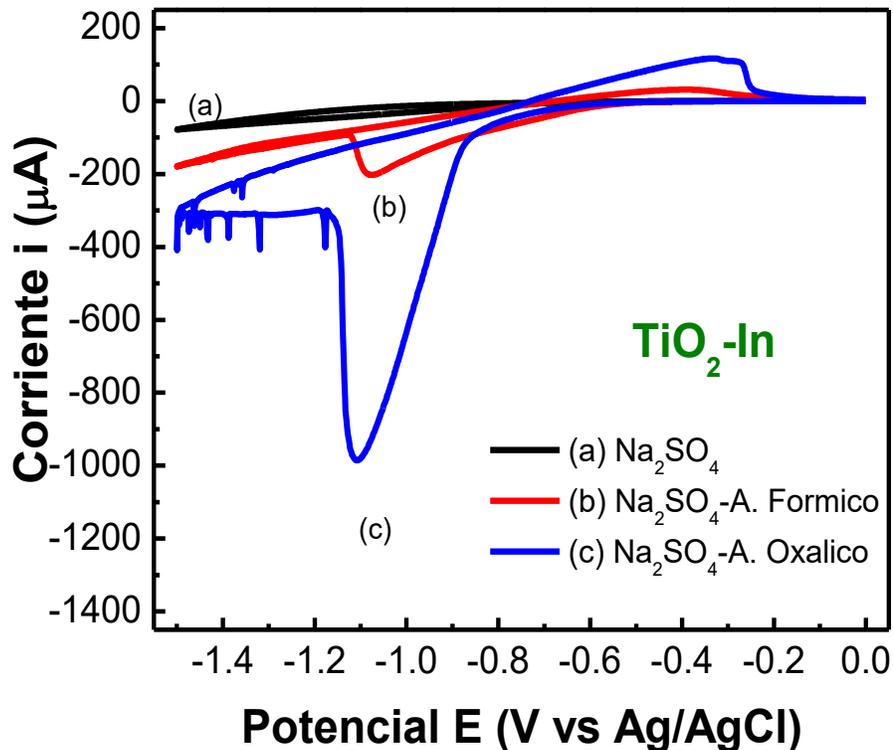


Figura 3.14. Perfil i versus E durante polarización catódica de In-TiO_2 en presencia de ácido fórmico y oxálico. (a) Na_2SO_4 , (b) Na_2SO_4 0.1M + A. Fórmico 0.1M, (c) Na_2SO_4 0.1M + A. Oxálico 0.1M. Velocidad de barrido 5 mV/seg.

También, se realizó la evaluación de $\text{TiO}_2\text{-Sm}$, donde se pudo observar que la corriente catódica aumentó respecto al uso de indio, promoviendo procesos de reducción en -1.15 V y -1.1 V para ácido fórmico y oxálico respectivamente tal como se muestra en la Figura 3.15.

Los resultados de DRX muestran un tamaño de cristal de 9 nm al introducir samario, por lo cual también aumenta la actividad electrocatalítica. Por otro lado, aun con la baja distribución de Sm en la muestra como se observó en SEM, se sabe que al dopar TiO_2 con tierras raras, se forman enlaces de mayor energía y pueden aportar mayor estabilidad (163), (159), (131).

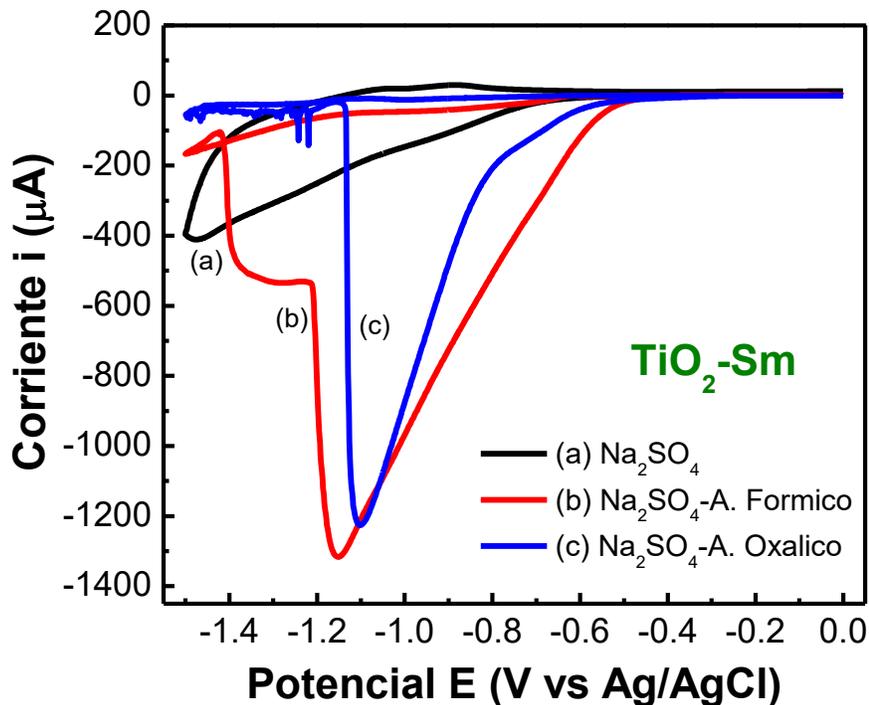


Figura 3.15. Perfil i versus E durante polarización catódica de Sm-TiO_2 en presencia de ácido fórmico y oxálico. (a) Na_2SO_4 , (b) Na_2SO_4 0.1M/A. Fórmico 0.1M, (c) Na_2SO_4 0.1M/A. Oxálico 0.1M. Velocidad de barrido 5 mV/seg.

3.2.2.2. Cronoamperometría

La cronoamperometría fue llevada a cabo para las muestras TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-In}$ y $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ empleando Na_2SO_4 0.1M como electrolito soporte, a un potencial de 0 V vs Ag/AgCl durante 100 segundos y un pulso de -1.0 V vs Ag/AgCl durante 200 segundos mas. En la Figura 3.16 se muestra la interacción semiconductor en función al pH y el tiempo.

En general, los procesos interfaciales son afectados por el tamaño de cristal y el pH de la solución. Además, el efecto del radio iónico de In y Sm incorporados a la estructura de TiO_2 fue comprobado.

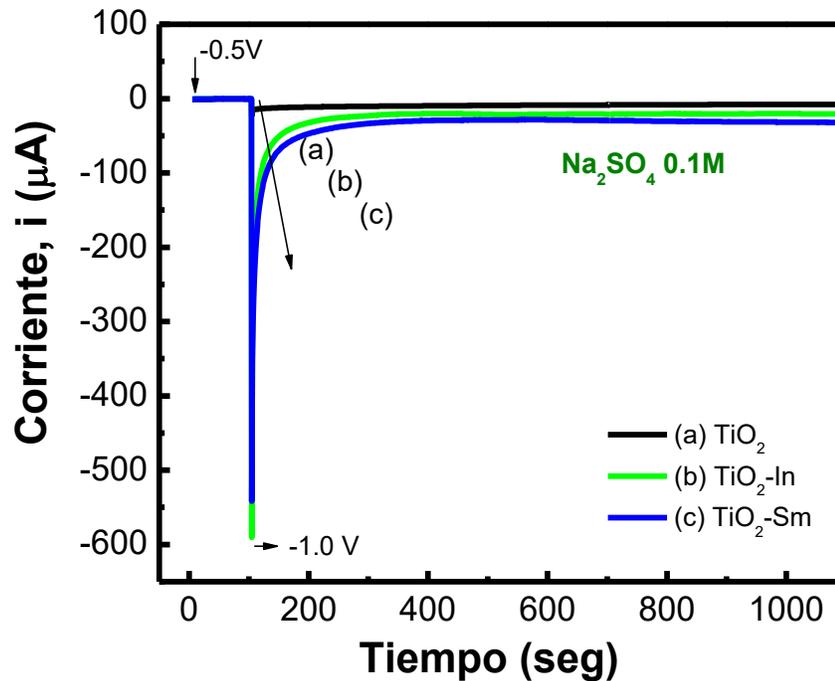


Figura 3.16. Cronoamperometría en Na_2SO_4 0.1 M. (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-In}$, (c) $\text{TiO}_2\text{-Sm}$.

Cuando estos materiales son evaluados en presencia de ácido fórmico y oxálico, se modifica el equilibrio al entrar el semiconductor en contacto con el medio acuoso. Por En la Figura 3.17 (a – b) se observa que el intercambio de especies se encuentra vinculado a los procesos de transferencia de masa. Por tal motivo, es evidente que la naturaleza de cada material sintetizado mostrará una respuesta o selectividad durante la reacción en relación a sus propiedades.

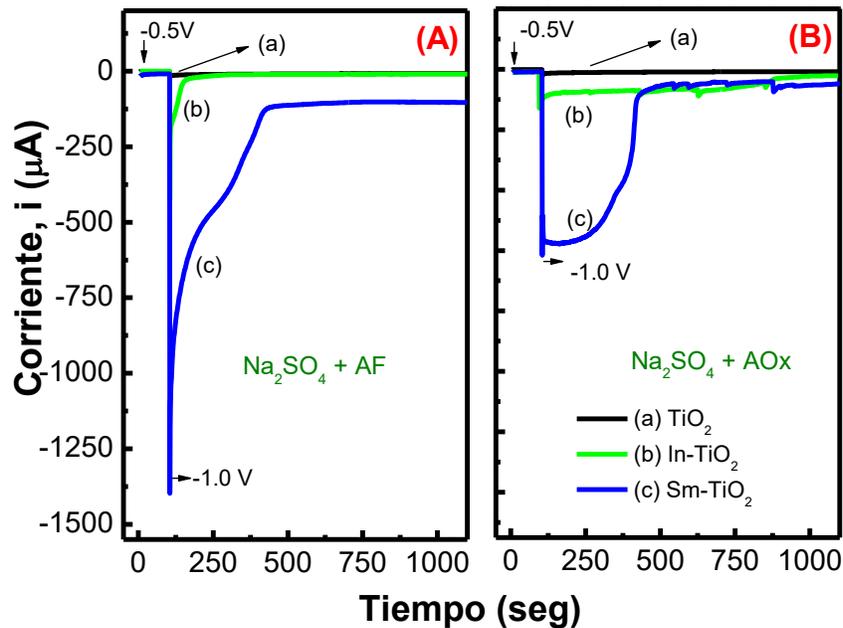


Figura 3.17. Cronoamperometría en condiciones de oscuridad y en presencia de (a) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{A}$ Fórmico y (b) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{A}$ Oxálico.

El cambio de corriente, derivado durante la aplicación de $-1.0 \text{ V} / \text{Ag}/\text{AgCl}$, alcanza un equilibrio debido al contacto con el electrolito soporte, el cual es limitado por la transferencia de masa en presencia de ácido fórmico y oxálico. Dicha transferencia de masa puede estar vinculada a la adsorción de especies H^+ en la solución y a la producción en serie de hidrógeno en la interfaz de la reacción.

3.2.2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica, fue realizada aplicando potenciales dentro de la zona capacitiva en medio neutro (Na_2SO_4 0.1M). Se le llama zona capacitiva al intervalo de potencial en el cual la corriente (i) es casi nula (también llamada sobre potencial), por lo que no existen mecanismos de transferencia de carga y de esta manera se puede estudiar el comportamiento puro del semiconductor al interactuar con el electrolito soporte. De esta manera conocer mediante impedancia

el tipo de semiconductor y por tanto la concentración de sus portadores de carga mayoritarios (e^- o h^+) a través de un análisis por Mott Schottky para obtener un valor de potencial de banda plana V_{FB} (107,123).

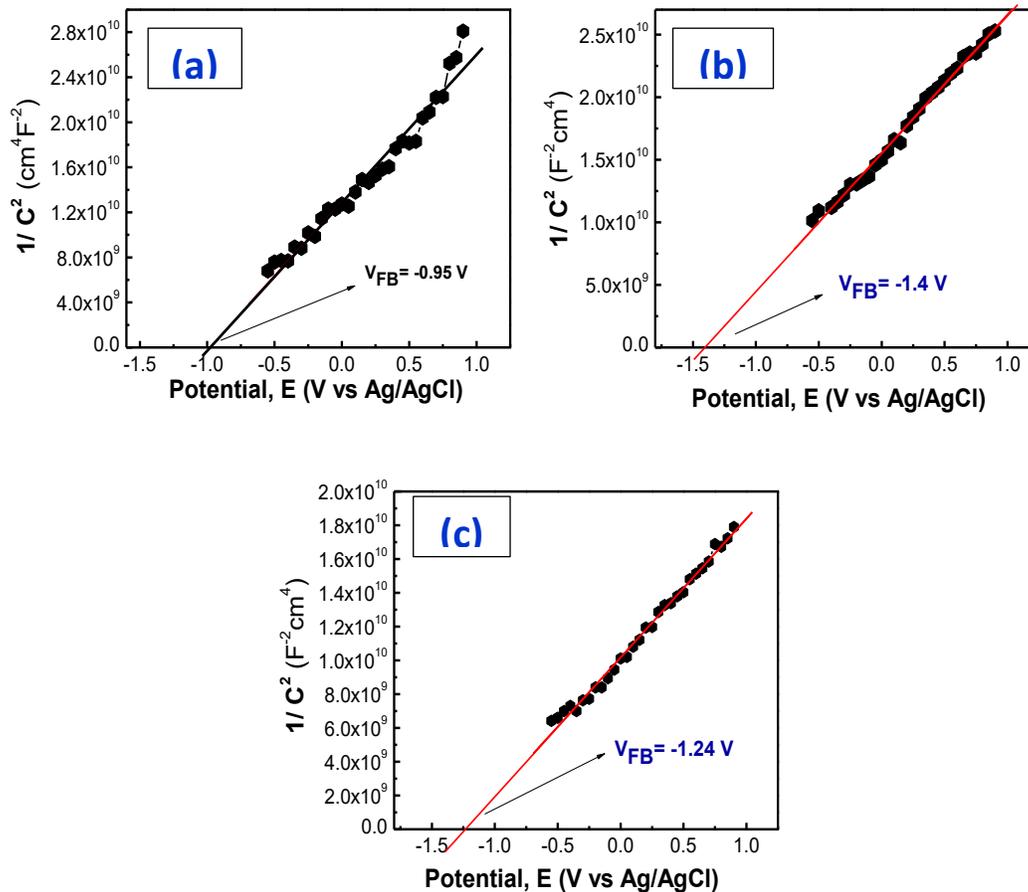


Figura 3.18. Perfiles Mott- Schottky en la zona capacitiva, en donde $i \approx 0$. (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2\text{-In}$ y (c) $\text{TiO}_2\text{-Sm}$.

Bajo este contexto, se puede observar que en la Figura 3.18 a-c todas las pendientes obtenidas corresponden a comportamientos de semiconductores de tipo n, por lo cual se considera que sus portadores de carga mayoritarios son los electrones (e^-) (89,96,107).



En la Tabla 3.4 se muestran los valores de la densidad de portadores de carga, calculados a partir de la ecuación de Mott-Schottky:

Tabla 3.4. Valores de N_D (cm^{-3}) y E_{fb} (V), obtenidos para los semiconductores de TiO_2 y TiO_2 modificado con indio y samario.

Muestra	electronegatividad	Radio iónico (Å)	E_{FB} (V)	N_D (cm^{-3})
TiO_2	1.5	0.63	-0.95	3.96E20
$\text{TiO}_2\text{-In}$	1.5	0.81	-1.4	2.55E20
$\text{TiO}_2\text{-Sm}$	1.1	1.04	-1.24	3.4E20

3.2.2.4. Foto-electrocatalisis

Las mediciones en medio neutro fueron llevadas a cabo empleando una lámpara de luz UV de 365 nm en presencia de Na_2SO_4 0.1 M como electrolito soporte. En la Figura 3.19a y b se demuestra que al excitar la interfaz del TiO_2 sin modificar, se provoca la excitación de los electrones, los cuales interactúan desde la banda de conducción hacia el seno de la solución. Es posible observar que el potencial redox de la solución respecto a la alineación de bandas de energía del semiconductor relaciona los mecanismos de transferencia de carga (32). Al adicionar los ácidos orgánicos, el potencial redox de la solución puede aumentar en función de la complejidad de la molécula, lo que impide que los procesos de reducción aumenten (122).

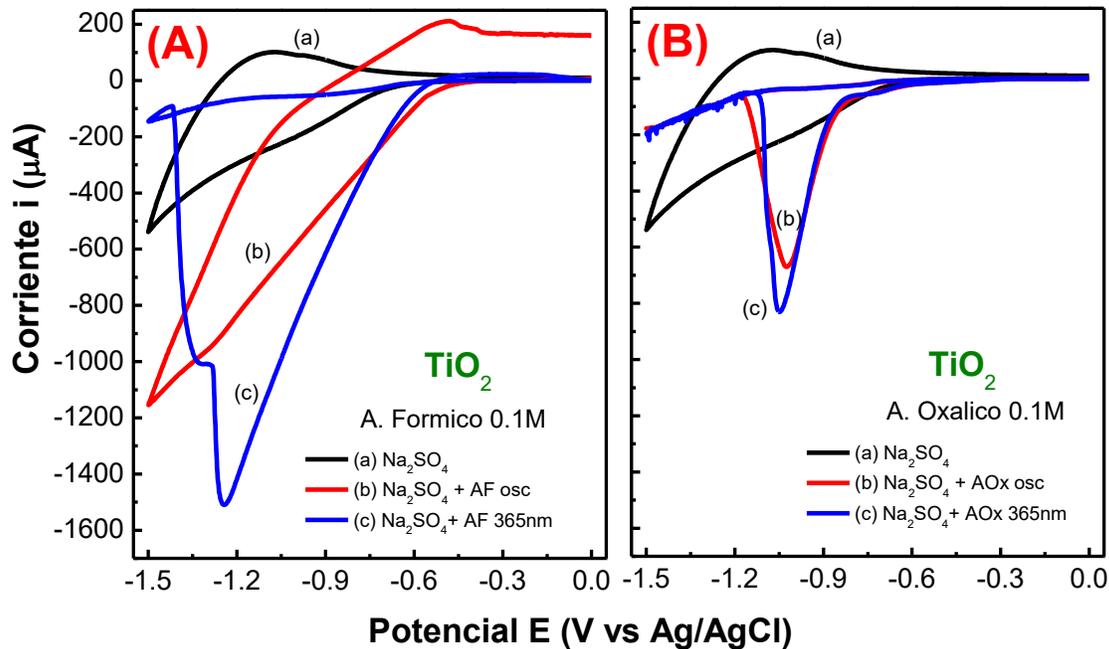


Figura 3.19. Efecto de luz UV (365 nm) durante polarización catódica en presencia del semiconductor TiO_2 en medio neutro, donde **(A)** Na_2SO_4 + Ácido fórmico, **(B)** Na_2SO_4 + Ácido oxálico. En ambos casos (a) Na_2SO_4 , (b) oscuridad y (c) iluminación a 365 nm. Velocidad de barrido 5 mV/seg.

En la Figura 3.20 a y b se muestra el perfil i versus V vs $Ag/AgCl$ para TiO_2 -In, donde se observa claramente un efecto positivo sobre los procesos de transferencia al excitar la superficie del semiconductor con luz UV (365 nm), alcanzando una corriente de ca. -1098 y -990 μA para ácido fórmico y oxálico respectivamente. El comportamiento en condiciones de oscuridad indica que la transferencia de carga es limitada por la cantidad de electrones transferidos y en relación al pH de la solución dado por el ácido carboxílico. Cuando TiO_2 -In es evaluado en presencia de ácido oxálico, las corrientes catódicas son similares como se observa en la Figura 3.16b.

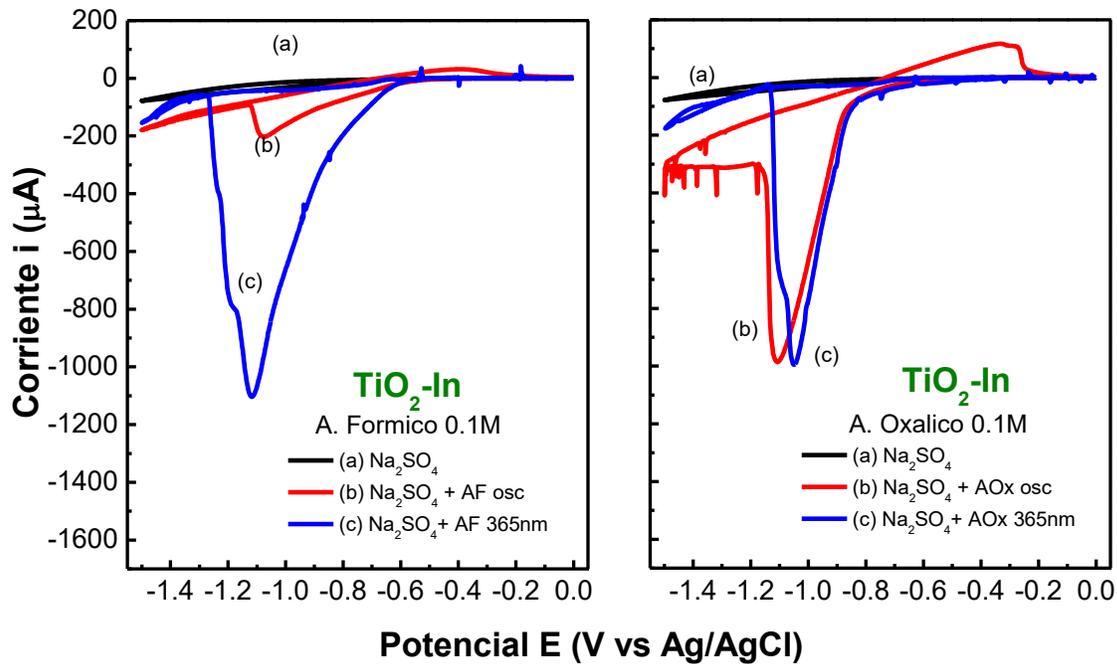


Figura 3.20. Efecto de luz UV (365 nm) durante polarización catódica en presencia del semiconductor TiO₂-In en medio neutro, donde (A) Na₂SO₄ + Ácido fórmico, (B) Na₂SO₄ + Ácido oxálico. En ambos casos (a) Na₂SO₄, (b) oscuridad y (c) iluminación a 365 nm. Velocidad de barrido 5 mV/seg.

Al modificar la superficie de TiO₂ con samario, la muestra TiO₂-Sm (ver Figura 3.21) es evaluada en medio neutro alcanzando corrientes catódicas alrededor de -1410 y -854 μA bajo iluminación, en presencia de ácido fórmico y oxálico respectivamente. Al iluminar en presencia de ácido oxálico, los procesos de reducción se ven afectados debido a la complejidad de la molécula y su potencial redox respecto a las bandas de energía del semiconductor. Por otro lado, el tamaño iónico del átomo dopante está altamente relacionado a su dispersión o sustitución sobre la estructura del sustrato. Por lo tanto, el Sm puede formar enlaces de alta energía, pero si no se encuentra disperso homogéneamente en la estructura de TiO₂, los procesos de transferencia se ven afectados por la recombinación y la separación de cargas ineficiente.

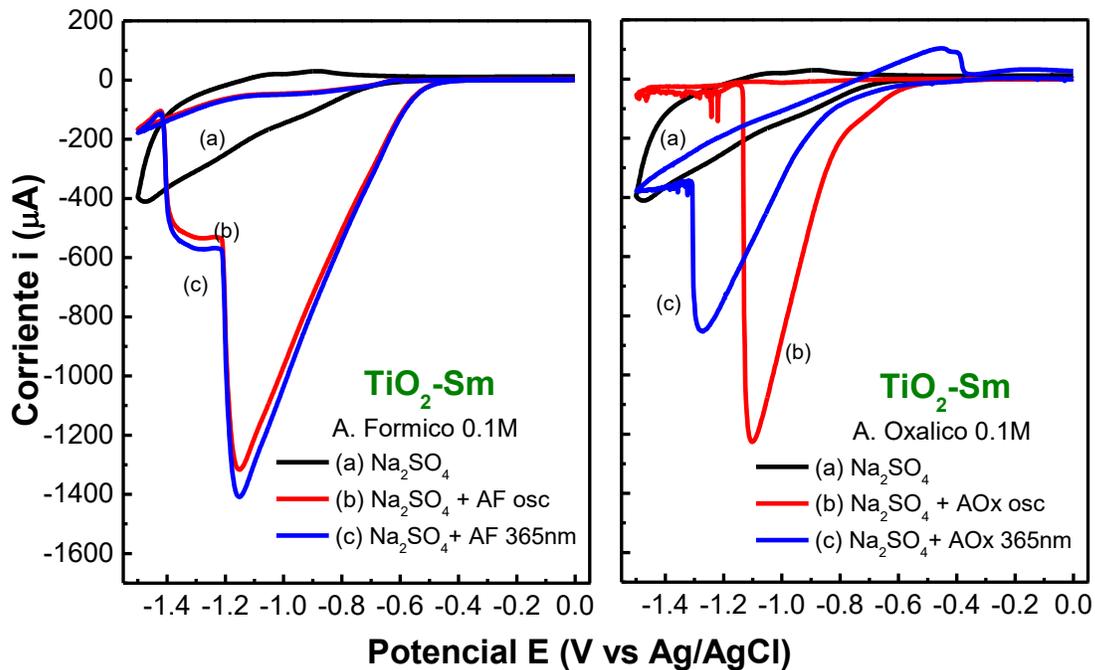


Figura 3.21. Efecto de luz UV (365 nm) durante polarización catódica en presencia del semiconductor TiO_2-Sm en medio neutro, donde (A) Na_2SO_4 + Ácido fórmico, (B) Na_2SO_4 + Ácido oxálico. En ambos casos (a) Na_2SO_4 , (b) oscuridad y (c) iluminación a 365 nm. Velocidad de barrido 5 mV/seg.

A partir de la caracterización foto-electroquímica en medio neutro, la naturaleza de los semiconductores está vinculada a la resistencia interfacial durante la transferencia de carga, como fue demostrado por voltametría lineal (VL) y cronoamperometría. Al incorporar los ácidos orgánicos es evidente que existe una influencia del transporte de carga y masa de las especies desde la interfaz electrodo-electrolito hacia el seno de la solución. Los procesos capacitivos indican que en todos los dopajes se obtuvieron semiconductores de tipo “n” con base a los perfiles de Mott-Schottky. Por lo tanto, los portadores de carga mayoritarios son electrones. Sin embargo el método de depósito puede contribuir a una mayor transferencia de carga.



En general, los procesos de transferencia indican que el comportamiento interfacial se vincula al radio iónico de los agentes dopantes, al tamaño de cristal, la distribución de las partículas y la morfología de las muestras. La mezcla de fases cristalinas comprobadas por DRX sugiere que los mecanismos de transferencia son más complejos. Entonces, es importante mantener la fase anatasa debido a su estabilidad durante la excitación fotónica. En la siguiente sección se demuestra cómo la presencia de una sola fase al modificar la estructura de TiO_2 favorece la separación de cargas en la banda de valencia (BV), la acumulación de electrones en la banda de conducción (BC) y la transferencia de carga interfacial (137).

3.3. Caracterización y evaluación de TiO_2 modificado con B y Ce

3.3.1. Caracterización fisicoquímica.

3.3.1.1. Difracción de rayos X.

Los resultados fisicoquímicos obtenidos para las muestras $\text{TiO}_2\text{-B}$ $\text{TiO}_2\text{-Ce}$, indican mediante los picos de las reflexiones principales que la presencia de ambos iones dopantes preservan la fase Anatasa al igual que TiO_2 , esto de acuerdo a la tarjeta JCPDS 01-083-2243 (128). En todos los casos (Figura 3.22), materiales policristalinos y en estados amorfos han sido observados (164), disminuyendo el tamaño de cristal en relación a la dispersión de las impurezas en la estructura de TiO_2 y el uso de ácido acético como precursor de hidrólisis debido a su constante de acidez (163). No se observaron reflexiones de la fase cristalina rutilo de acuerdo a la tarjeta JCPDS 0021-1276, en gran medida por el método de síntesis y a los reordenamientos provocados por la nucleación y crecimiento de cristales que dan lugar a reflexiones típicas de rutilo a partir de 500°C (133, 134, 135).

Como se ve en la Tabla 3.5, es evidente que al incrementar la cantidad de dopaje con B^{3+} (0.12 \AA) las distancias interplanares disminuyen debido al radio iónico, el cual es menor con respecto al titanio Ti^{4+} (0.68 \AA). Una tendencia opuesta se observa con el

dopaje de cerio, ya que las distancias indican un aumento relacionado al radio iónico mayor de Ce^{3+} / Ce^{4+} (1.03 / 1.02 Å) respecto a Ti.

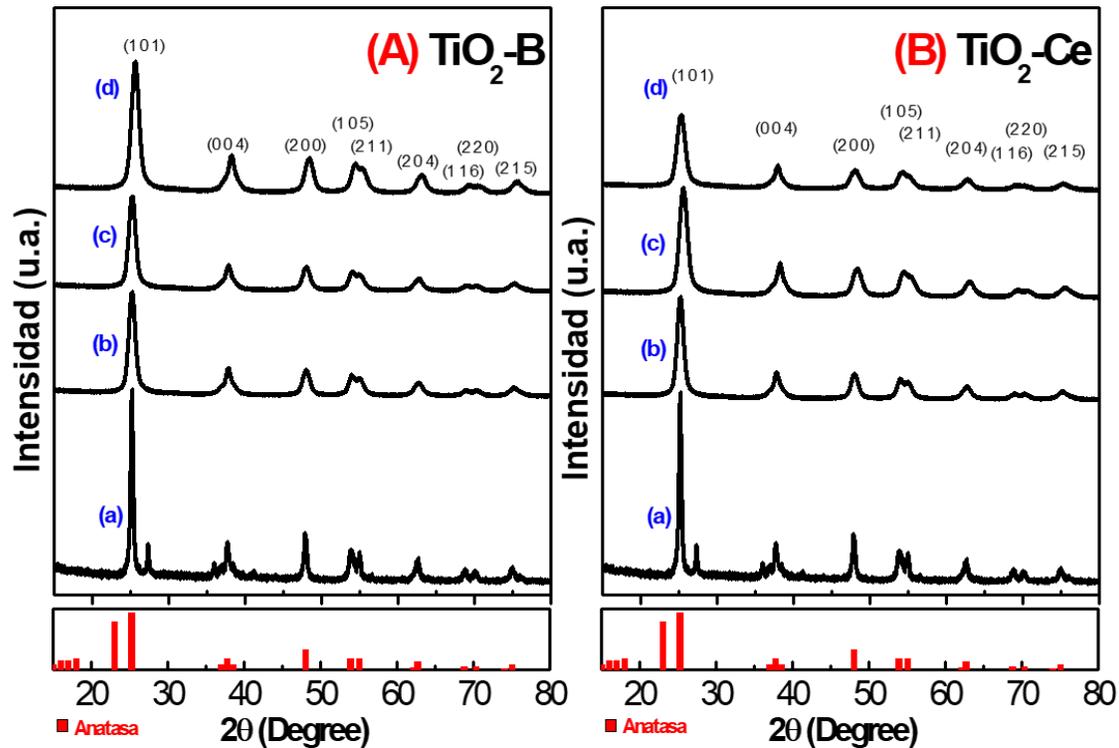


Figura 3.22. Patrones de difracción de rayos X (XRD) para fase anatasa en muestras dopadas con ion (A) boro y (B) cerio. En todos los casos: (a) p25, (b) TiO_2 , (c) TiO_2 -2%-ion y (d) TiO_2 -5%-ion.

En secciones siguientes, se relaciona la naturaleza química de la superficie, la cristalinidad y sus efectos sobre los mecanismos de transferencia de cargas en medio acuoso.

Tabla 3.5. Propiedades fisicoquímicas y estructurales obtenidas por la ruta sol-gel (163).

Sample	Tamaño cristalino (nm)	Area superficial BET (m^2g^{-1})	Tamaño de poro (Å)	Band gap (eV)
Degussa P25	50	56	1.75, (165)	3.15
TiO ₂	7.17	128	5	3.27
TiO ₂ -2%B	7.7	146	5.63	3.32
TiO ₂ -5%B	8.3	160	5.6	3.32
TiO ₂ -2%Ce	6.6	173	5.59	3.20
TiO ₂ -5%Ce	6.3	179	6.5	2.9

3.3.1.2. Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis).

Los espectros de reflectancia difusa (UV-Vis) están mostrados en la Figura 3.15. La determinación de la energía de banda prohibida fue basada en la derivación numérica de Tauc mediante las funciones de Kubelka-Munk versus energía (166), (167).

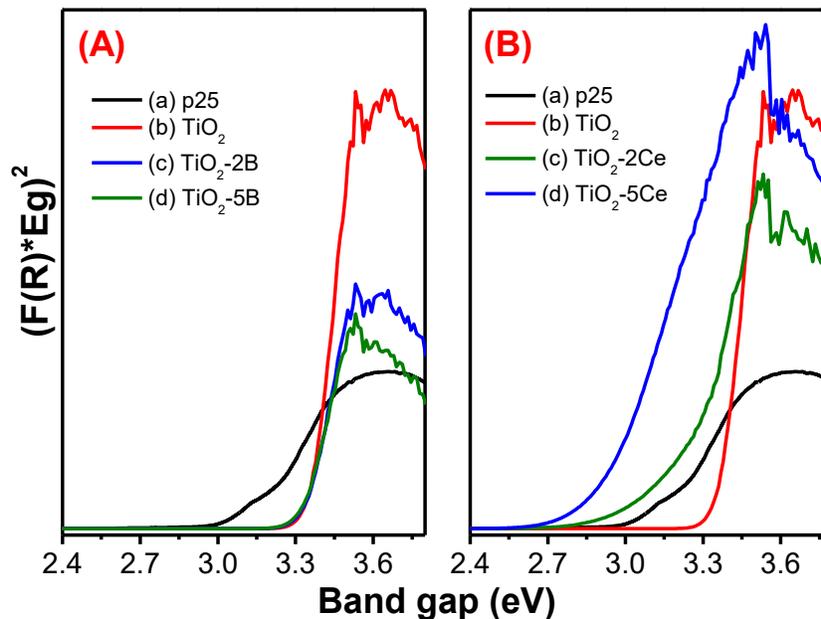


Figura 3.23. Espectros de reflectancia difusa para TiO₂ fase anatasa en muestras dopadas con ion (A) boro y (B) cerio. En todos los casos: (a) p25, (b) TiO₂, (c) TiO₂-2%-ion y (d) TiO₂-5%-ion.



La muestra de TiO_2 sin modificar, presenta una absorción en la región UV ($< 400 \text{ nm}$) y su energía de banda prohibida fue 3.35 eV (Figura 3.23A-b) (168), (169). Mientras que las muestras modificadas con boro (Fig. 3.23A) presentan picos de absorción hacia la región visible. Al incorporar cerio en TiO_2 se puede observar que las líneas de transición se atribuyen a las especies $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ formadas sobre la superficie de TiO_2 (Figura 3.23B) (170), (171), (172). Los valores calculados están mostrados en la Tabla 3.5.

3.3.1.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La caracterización química de superficie fue investigada mediante XPS. Los estados electrónicos de los elementos son mostrados antes y después de modificar la superficie de TiO_2 con boro y cerio. En la Figura 3.24, se discuten las muestras con 2% de boro y cerio respectivamente. La cuantificación corresponde al promedio de tres mediciones en la muestra. El porcentaje atómico detectado en Ce y B fue de 0.2 y 1.0% respectivamente, indicando mayor dispersión al emplear boro debido a la similitud de radio iónico con el titanio.

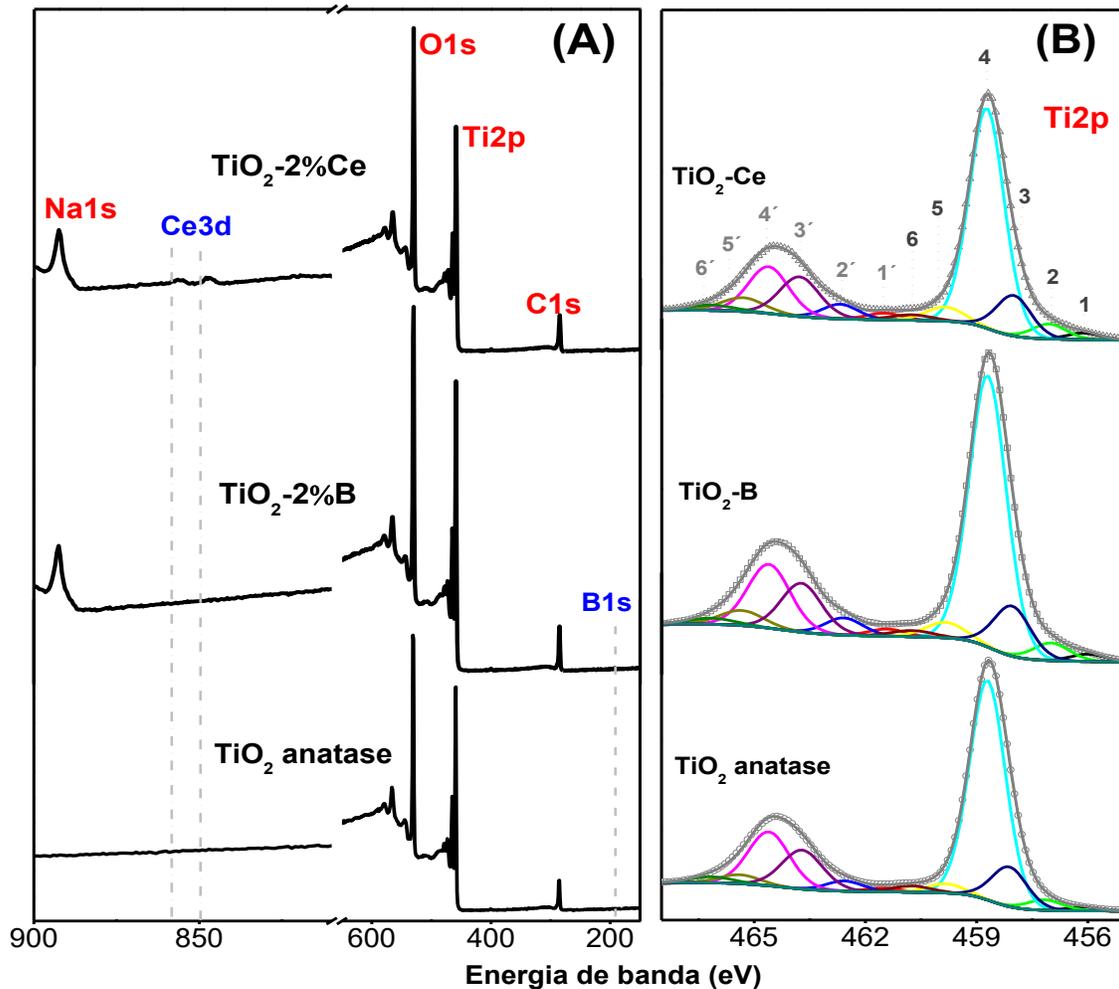


Fig. 3.24. (A) XPS general de TiO_2 modificado con boro y cerio por sol-gel para TiO_2 , TiO_2 -2%B y TiO_2 -2%Ce. (B) Deconvolución de $\text{Ti}2p$ en TiO_2 , TiO_2 -2%B y TiO_2 -2%Ce.

La deconvolución de los picos $\text{Ti}2p_{3/2}$ and $_{1/2}$ está mostrada en la Figura 3.16b. Dos picos con banda de energía de 456 y 456.99 ± 0.2 eV fueron encontrados relacionados a las especies Ti^{2+} y Ti^{3+} como menos estables derivadas de TiO_2 . Otra banda de energía a 458 ± 0.2 eV está vinculada a la interacción de las impurezas dadas por cerio y boro como han sido descritas por Sami Rtimi et al (173). En este sentido, las fuerzas de Van Der Waals coexistiendo entre la estructura de TiO_2 y los agentes dopantes promueven un incremento del pico de energía de enlace (458 ± 0.2 eV) en función a la dispersión de cerio y boro dadas por sus radios iónicos (174,175). El pico $\text{Ti}2p$, localizado a 458.71 ± 0.2 eV es atribuido a los enlaces Ti-O por los estados Ti^{4+}

(121), (176). Otras contribuciones dadas por especies $\text{TiO}(\text{OH})_2$ halladas a 459.85 ± 0.2 eV se relacionan a la conversión del alcóxido durante la síntesis por sol-gel y las especies OH adsorbidas, las cuales incrementan al emplear cerio como dopante debido a su baja dispersión dentro de la red de TiO_2 (177). Una interacción relacionada a interacciones Ti-C fueron encontradas a 460.75 ± 0.2 eV. Los demás picos son referidos a los satélites de cada especie por la deconvolución.

En relación a las especies de B1s, la Figura 3.25a muestra enlaces B-O-Ti y B_2O_3 observados a 192.08 y 192.85 ± 0.2 eV principalmente relacionados al efecto sinérgico entre el B^{3+} para promover una separación de portadores de carga durante la iluminación en medio acuoso o interfaz electroquímica (168), (178). Segundas contribuciones a 193.7 y 190.8 ± 0.2 eV se relacionan a residuos de H_3BO_4 provenientes de la síntesis y otros compuestos como B-N. Como se puede observar en la Figura 3.25b para especies de O1s, la influencia de especies como TiO_2 , B-O, Ti-O-B y B^{3+} fue encontrada a 530.03 , 532.15 y 533.07 ± 0.2 eV respectivamente, promoviendo la aparición de vacancias de oxígeno también. La Tabla 3.6 muestra las composiciones experimentales (% peso) calculadas de la deconvolución de los picos de B1s y O1s.

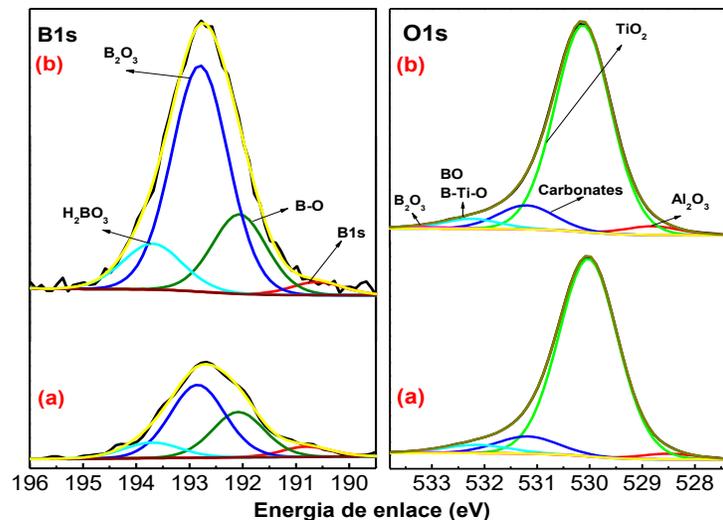


Fig. 3.25. Deconvolución de picos **B1s** y **O1s** en muestras de TiO_2 dopadas con boro, (a) TiO_2 -2% B y (b) TiO_2 -5% B.

Tabla 3.6. Composiciones químicas para O1s, Ce3d _{3/2, 5/2} y B1s

Species	TiO ₂ -2%B		TiO ₂ -5%B		TiO ₂ -2%Ce		TiO ₂ -5%Ce		
	Weight (%)	Bind energy (eV)	Weight (%)	Bind energy (eV)	Weight (%)	Bind energy (eV)	Weight (%)	Bind energy (eV)	
B1s	B-N	6.59	190.8	3.34	190.6	-	-	-	-
	H3BO3	11.44	193.7	13.21	193.69	-	-	-	-
	B-O, BCO ₂	30.6	192.08	21.03	192.06	-	-	-	-
	B2O3	51.38	192.85	62.42	192.8	-	-	-	-
O1s	TiO ₂	85.48	530.03	82.4	530.12	76.7	529.94	80.8	530.01
	OH ads	-	-	-	-	4.3	532.21	4.0	532.2
	Carbonates	7.84	531.19	9.6	531.2	8.6	531.2	6.0	531.32
	B-O, Ti-O-B, Nitrates	3.99	532.15	4	532.25	-	-	-	-
	Al ₂ O ₃	2.3	528.49	3.4	528.8	-	-	-	-
	B3+ (B ₂ O ₃)	0.39	533.07	0.6	533.2	-	-	-	-
	Ce ⁴⁺ (CeO ₂)	-	-	-	-	3	528.51	2.44	528.44
	Ce ³⁺ (Ce ₂ O ₃)	-	-	-	-	7.5	530.59	6.7	530.46
Ce3d _{3/2, 5/2}	Ce ³⁺	-	-	-	-	72.8	885.7		
	Ce ⁴⁺	-	-	-	-	27.2	882.55		
Ti2p	4) Ti(IV)	73.7	458.71	-	-	72.76	458.72	-	-
	3) Ti(IV)-Ce	13.4	458.05	-	-	13.24	458	-	-
	5) TiO(OH) ₂	4.7	459.85	-	-	5	459.85	-	-
	2) Ti(III)	4.5	456.99	-	-	4.8	457.04	-	-
	1) Ti(II)	1.9	456	-	-	2.13	456.09	-	-
	6) Ti-C	1.9	460.75	-	-	2.07	460.75	-	-

En este sentido, la Figura 3.26a y b muestra la deconvolución de las especies químicas o estados de oxidación presentes de Ce3d y O1s al modificar el TiO₂ con cerio al 2 y 5% en peso. En el espectro de Ce3d la prevalencia de Ce₂O₃ como Ce³⁺ es detectada a 885.7 ± 0.2 eV como evidencia de los óxidos formados sobre la superficie de TiO₂ en comparación con especies Ce⁴⁺ observadas a 882.55 ± 0.2 eV (172).

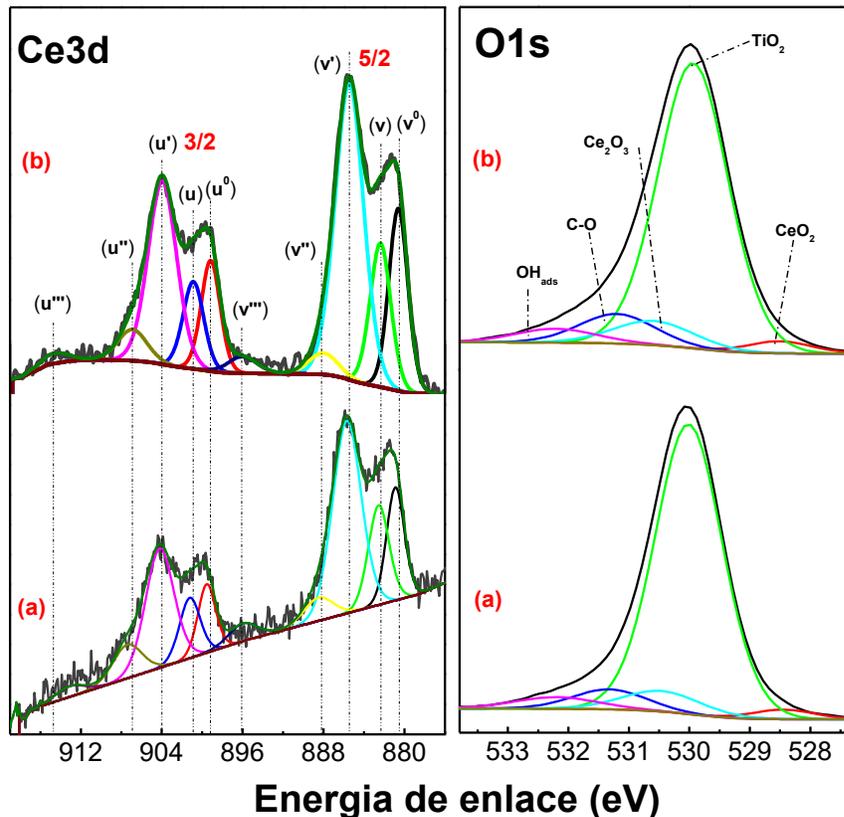


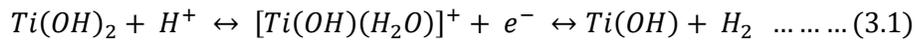
Fig. 3.26. Deconvolución de los picos $Ce3d_{5/2, 3/2}$ y $O1s$ en muestras de TiO_2 modificadas con cerio, (a) TiO_2 -2% Ce y (b) TiO_2 -5% Ce.

Las bandas de energía localizadas en v^0 , v' , u^0 y u' señaladas en la Figura 3.26 para la deconvolución de $Ce3d$ se encuentran relacionadas a las especies Ce^{3+} , donde u' y v' presentan bandas de alta energía que sugieren una configuración electrónica de tipo $Ce3d^9 4f^1 O2p^6$ como estados finales, mientras que las especies u^0 y v^0 son derivadas de los estados finales $Ce3d^9 4f^2 O2p^5$ (179). Por lo tanto, los picos observados como u''' y v''' están vinculados a las especies Ce^{4+} (71). En este sentido, sus espectros de $O1s$ confirman la presencia de las especies Ce^{3+} y Ce^{4+} presentes como Ce_2O_3 y CeO_2 a 530.5 y 528.5 ± 0.2 eV respectivamente(180).

3.3.2. Caracterización y evaluación foto-electroquímica en medio ácido (H₂SO₄)

3.3.2.1. Activación del electrodo

La respuesta i-E en condiciones ácidas (pH= 1.27) y bajo atmósfera de N₂ se muestra en la Figura 3.27 durante la activación del electrodo y respecto al sustrato inerte FTO. Para los electrodos soportados (Figura 3.27a y b) los procesos redox son promovidos por la presencia de Ti³⁺/Ti⁴⁺ siguiendo la reacción mostrada en la ecuación 3.1.



En ambos casos, la transferencia de carga disminuye al incrementar el porcentaje en peso de dichos agentes, lo cual indica una acumulación de especies oxidadas (relacionadas a boro y cerio) sobre la superficie de TiO₂.

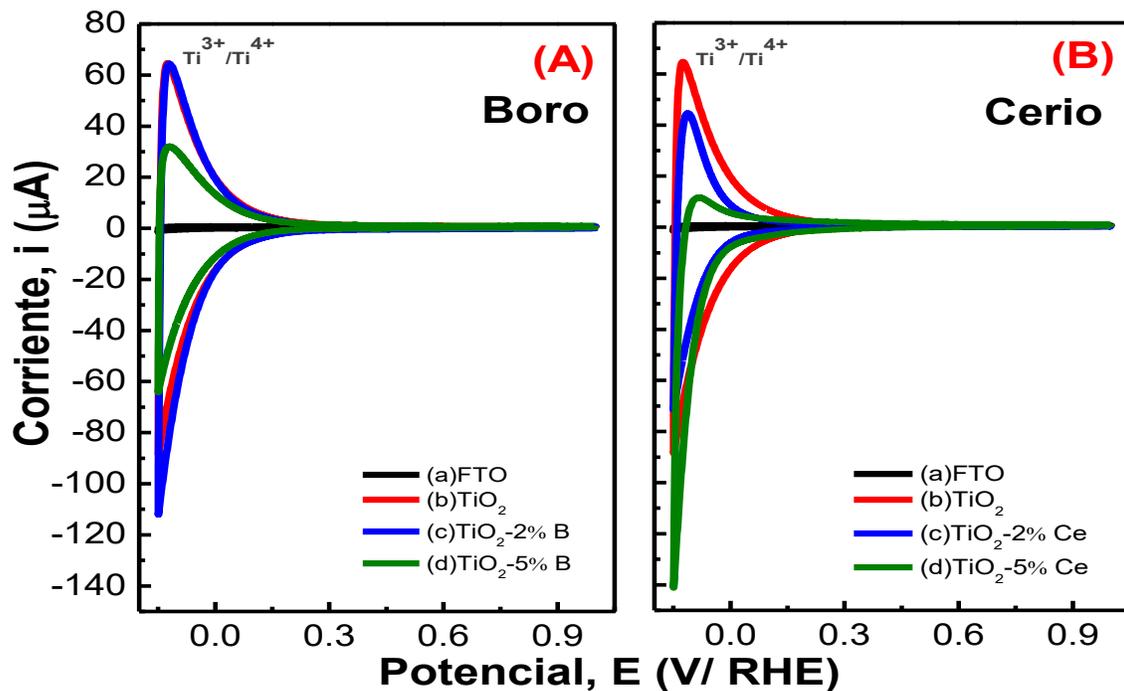


Figura 3.27. Perfiles corriente-potencial durante activación en solución de H₂SO₄ 0.5M para (A) TiO₂ modificado con boro (B) y (b) TiO₂ modificado con cerio (Ce). En todos los casos: (a) sustrato FTO, (b) TiO₂, (d) TiO₂-ion 2% peso y (d) TiO₂-ion 5% peso. Masa depositada: 0.2 mg. Velocidad de barrido 50 mV/s.

Tomando como base los diagramas de Pourbaix y la activación del electrodo, se confirma que la estabilidad de las muestras es observada entre c.a. -0.15 a 1.0 V/RHE, donde las especies más evidentes fueron Ti^{3+} y Ti^{4+} , par redox confirmado por XPS y observado con base a la ecuación 3.1 (162).

3.3.2.2. Voltametría lineal en oscuridad e iluminación.

Los electrodos fueron evaluados bajo atmósfera inerte con nitrógeno, en presencia de metanol y ácido fórmico como agentes de sacrificio; es decir, donadores de electrones. Para tal fin, se empleó un barrido lineal de 1.0 a -0.15 V/RHE con un tiempo de polarización inicial de 30 segundos a 1.0 V/RHE. Las evaluaciones bajo iluminación se realizaron en las mismas condiciones. En la Figura 3.28 se muestra la separación de portadores de carga a partir de la iluminación del electrodo en presencia de H_2SO_4 como electrolito soporte y empleando TiO_2 como semiconductor intrínseco.

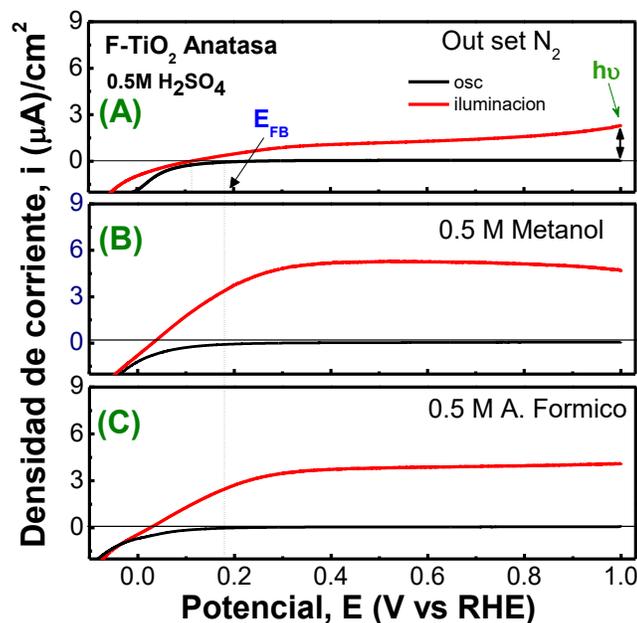
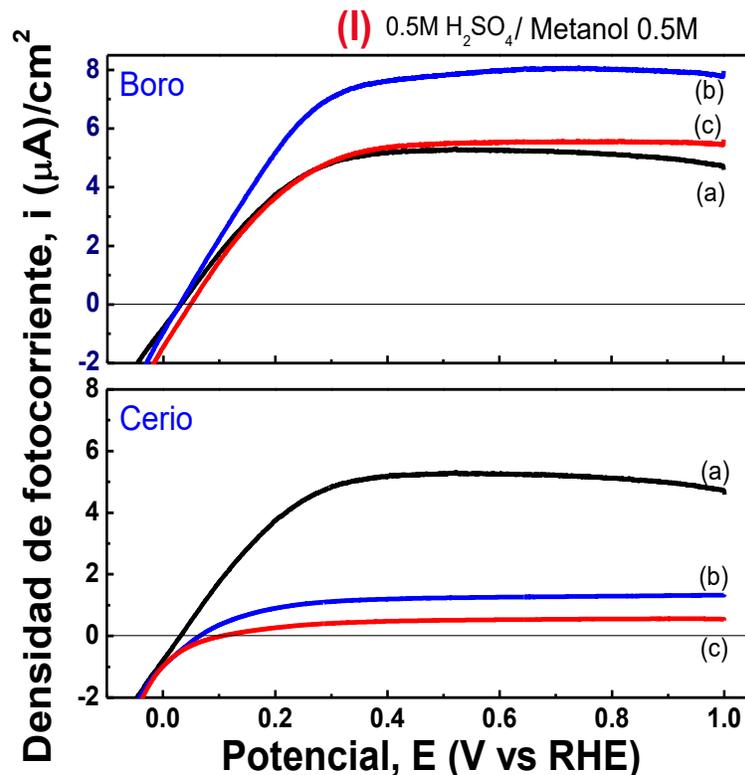


Figura 3.28. Barrido de potencial bajo iluminación en los perfiles de foto-corriente versus potencial en TiO_2 anatasa obtenido por sol-gel y soportado sobre sustrato FTO. (A) $0.5M H_2SO_4$ atmosfera inerte, (B) $H_2SO_4/0.5M$ metanol $0.5M$ y (C) $H_2SO_4/0.5M$ ácido fórmico $0.1M$. Masa depositada: 0.2 mg por “spin-coating”. Velocidad de barrido: 1 mV/s.

La diferencia de corriente foto-generada respecto a la oscuridad, indica desplazamientos hacia potenciales negativos, procesos relacionados al potencial de banda plana de la interfaz SC-electrolito. En este contexto, al adicionar un agente de sacrificio (donador de electrones), la corriente anódica puede incrementar en relación a los procesos de acumulación de e^- en la banda de conducción, relacionados al semiconductor y a la interfaz SC-electrolito (97).

La Figura 3.29 muestra una densidad de corriente mayor en presencia de metanol atribuida a los foto-huecos atrapados por el agente de sacrificio, los cuales promueven una mayor velocidad de oxidación en el ánodo (72), (181). En este sentido, la presencia de metanol promueve un mayor desplazamiento de potencial a valores negativos respecto a ácido fórmico debido a los cambios por el band bending (V_{FB}) después del acoplamiento del SC-electrolito (182).



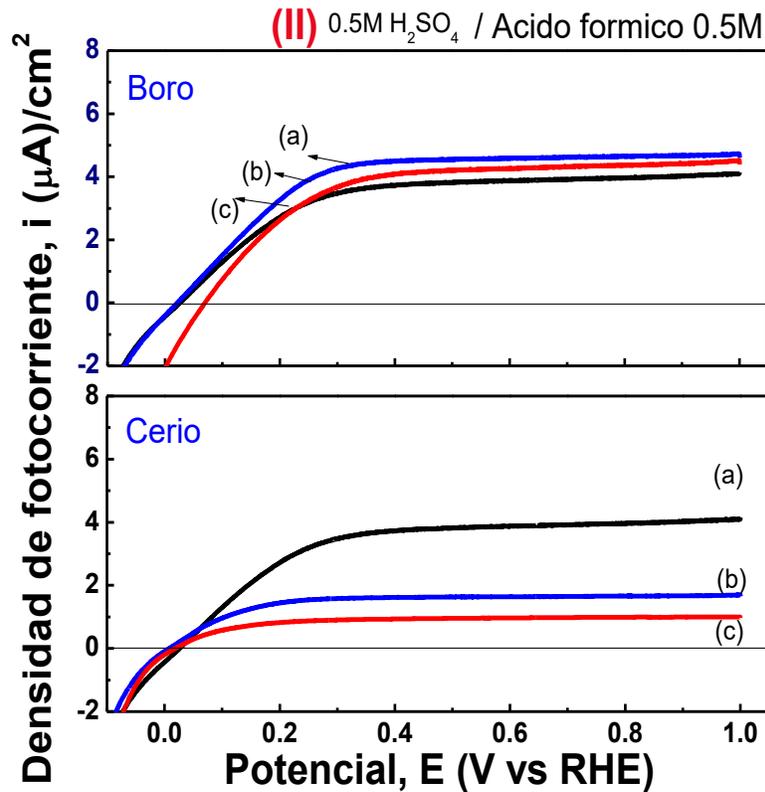
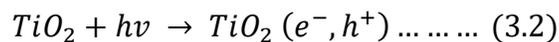


Figura 3.29. Foto-corriente registrada durante iluminación en TiO_2 modificado con boro y cerio. Electrolito soporte 0.5M H_2SO_4 . (I) En presencia de 0.5M Metanol y (II) en presencia de 0.5M ácido fórmico. (a) TiO_2 , (b) TiO_2 -ion 2% peso y (c) TiO_2 -ion 5% peso. Masa depositada: 0.2 mg/FTO. Velocidad de barrido 1 mV/s. UV-Vis ($30.8 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

En las ecuaciones 3.2 a 3.4 se indican los procesos redox iniciales después de la separación de huecos y electrones (h^+/e^-) en el foto ánodo y la interacción con metanol (donador de electrones), y/o ácido fórmico (aceptor de electrones) empleados como agentes de sacrificio (73), (74).





La influencia positiva de las especies de boro en la estructura de TiO_2 , son asociadas a un decremento en la recombinación, una mayor transferencia de carga y fotoestabilidad (177). A pesar del uso continuo de especies de cerio como agente dopante, la mezcla entre $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ y su acoplamiento con TiO_2 no permite una interacción efectiva cuando el semiconductor entra en contacto con la interfaz electroquímica. Las principales diferencias de los mecanismos de transferencia de cargas, se puede vincular a: i) una excitación electrónica de la superficie; ii) una separación de portadores de carga; y iii) cambios en el potencial de banda plana (1,84,107,111,169,183,184).

El TiO_2 modificado con 2% en peso de boro presenta una corriente de oxidación de $7.93 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en presencia de metanol al ser iluminado con luz UV-Vis ($30.8 \text{ mW}/\text{cm}^2$) en comparación con TiO_2 a una densidad de corriente de $5.55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Al modificar la estructura del TiO_2 con cerio, se observa un efecto negativo con el incremento de las especies de cerio debido a la baja dispersión por el radio iónico. Esto provoca la formación de estados Ce^{3+} y Ce^{4+} , por tanto estos pueden afectar o modificar la disponibilidad de huecos en el TiO_2 , resultando en procesos de recombinación en medio ácido. Al emplear ácido fórmico, la velocidad de oxidación siempre será menor que metanol debido a que su potencial redox también es menor con respecto a las bandas de energía de TiO_2 (7).

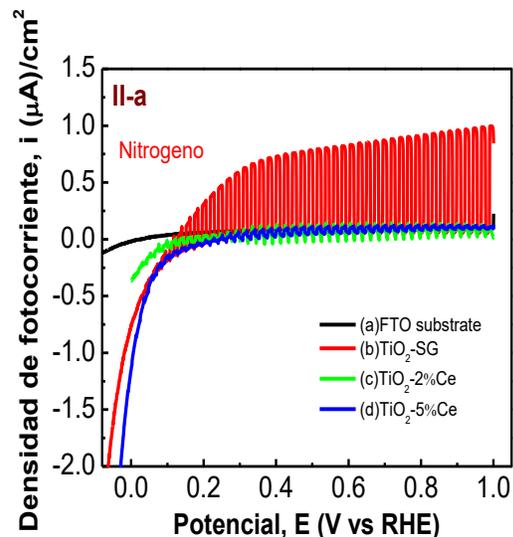
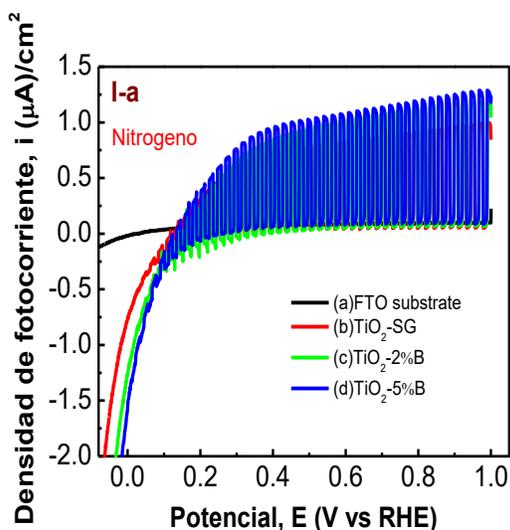
3.3.2.3. Voltametría lineal bajo luz pulsada.

La Figura 3.30 muestra el efecto en la corriente bajo luz pulsada de varios electrodos semiconductores en pH ácido ($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$). En las Figuras 3.30 I-a y II-a se observa una magnitud de corriente anódica alrededor de $1 \mu\text{A}$. Las inflexiones de la (foto) corriente pueden atribuirse al aumento de especies B_2O_3 en la superficie de los materiales (confirmado por el análisis XPS) que afecta la transferencia de carga interfacial.

En presencia de metanol y ácido fórmico, se observa un aumento de la fotocorriente (Fig. 3.30 I-b, c y II-b, c). Este resultado comprueba que debido a la excitación de la superficie en condiciones de iluminación la fotocorriente aumenta en relación a la oxidación del agente de sacrificio dada por un aumento en el potencial a circuito abierto, es decir; un aumento en los procesos de acumulación de electrones relacionado al potencial redox de la interfaz.

De igual manera, se confirma que al modificar la superficie con cerio se forman estados Ce^{3+} y Ce^{4+} , los cuales fueron observados por XPS, mismos que promueven la recombinación durante la transferencia de carga debido a que la estructura electrónica del semiconductor no permite una separación de cargas efectiva dada por la naturaleza de las especies de cerio que interactúan con TiO_2 ; en consecuencia, la foto-corriente generada es menor que en presencia de boro como parte de la heterounión.

En este sentido, con base a los resultados obtenidos por XPS, la muestra TiO_2-2B mantiene una mejor distribución de las especies de B^{3+} y en consecuencia, mayor interacción de los sitios activos al formar a interfaz electroquímica.



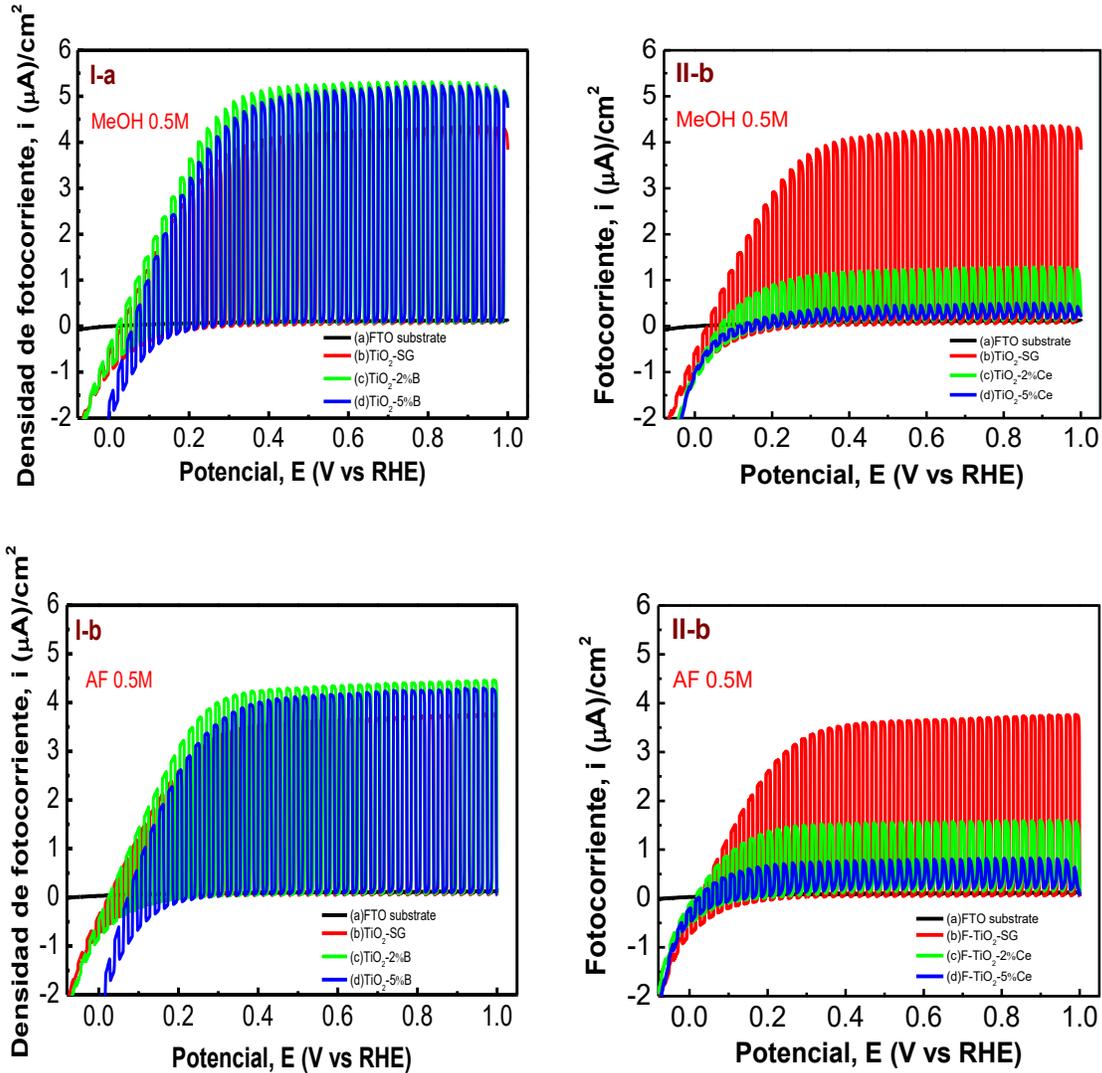


Figura 3.30. Foto-corriente bajo luz cortada versus E/RHE en TiO_2 modificado con boro (I) y cerio (II) en 2 y 5% en peso en presencia de: (a) 0.5M H_2SO_4 atmósfera inerte con N_2 (b) 0.5M H_2SO_4 saturado con 0.5M de Metanol + 0.5M H_2SO_4 y (c) 0.5M de ácido fórmico + 0.5M H_2SO_4 . En todos los casos: (a) FTO substrato, (b) TiO_2 anatasa, (c) TiO_2 - 2% y (d) 5%. Masa depositada: 0.2mg. Velocidad de barrido 1 mV/s. Tiempo de apertura cerrado: 10 segundos.

3.3.2.4. Cronoamperometría

Midiendo el tiempo de respuesta y los efectos de recombinación, la Figura 3.31 a-f muestra la fotocorriente medida en intervalos de 10 segundos bajo iluminación y oscuridad, aplicando un potencial anódico de 0.6 en presencia de metanol y ácido fórmico. Una diferencia entre las especies de boro y cerio es observada, debido a la sustitución reticular verificada por XRD. En este sentido al emplear cerio no se promueve una influencia importante debido a los óxidos depositados sobre la superficie de TiO_2 y límites de grano verificados por XPS.

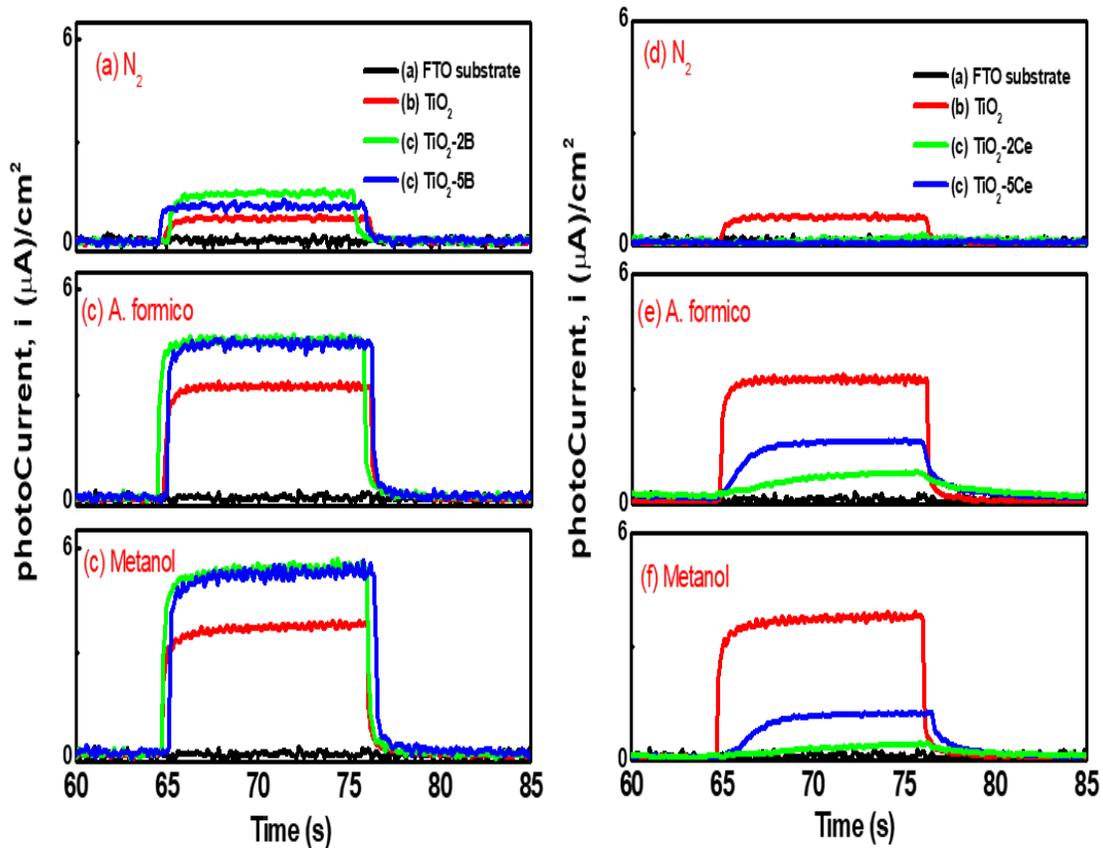


Figura 3.31. Polarización anódica bajo luz cortada (UV-Vis). **Panel izquierdo:** TiO_2 -B en: (a) 0.5M H_2SO_4 (b) oxígeno (c) 0.5 de ácido fórmico y (d) 0.5M de Metanol. **Panel derecho:** F- TiO_2 -Ce en: (e) 0.5M H_2SO_4 (f) oxígeno (g) 0.5 de ácido fórmico y (h) 0.5M de Metanol. Masa depositada: 0.2mg. Potencial aplicado: 0.6V/ RHE. Tiempo de apertura-cerrado: 10 segundos.



3.3.2.5. Estudio del espesor de película depositada por spin-coating.

Otros experimentos relacionados con el espesor de la película depositada sobre FTO fueron llevados a cabo, los detalles (volumen depositado, peso, espesor obtenido) pueden verse en la Tabla 3.7. Bajo estas condiciones, la eficiencia cuántica, IPCE (Incident Photon to Current Conversion Efficiency) fue determinada para cada semiconductor.

Tabla 3.7. Pesos y espesores formados en P25, TiO₂, TiO₂-B y TiO₂-Ce mediante spin coating.

item	W(mg)	Area (cm ²)	Thickness (μm)	
1	0.60	0.855	1.7	P25 50, 25
2	0.20	0.9025	0.53	μl directly
A	0.05	0.81	0.15	TiO ₂
B	0.10	0.81	0.29	(50,100,20
C	0.20	0.9	0.53	0 and 300
D	0.25	0.95	0.62	μl sp)
A	0.05	1.05	0.11	TiO ₂ -2%Ce
B	0.08	0.9	0.21	(50,100,20
C	0.20	0.9	0.53	0 and 300
D	0.30	0.9	0.8	μl sp)
A	0.15	0.855	0.42	TiO ₂ -5%Ce
B	0.11	0.9	0.3	(50,100,20
C	0.30	0.9	0.79	0 and 300
D	0.30	0.9114	0.78	μl sp)
A	0.05	0.9	0.13	TiO ₂ -2%B
B	0.10	0.9	0.26	(50,100,20
C	0.40	0.9	0.9	0 and 300
D	0.30	0.85	0.84	μl sp)
A	0.10	0.9	0.26	TiO ₂ -5%B
B	0.20	0.9	0.53	(50,100,20
C	0.30	0.95	0.75	0 and 300
D	0.21	0.89	0.56	μl sp)

Los procesos de activación de los electrodos y la carga calculada durante el proceso de adsorción/desorción de Ti⁺³/Ti⁺⁴ fueron estudiados en la interfaz semiconductor-electrolito para (a) P25, (b) TiO₂, (c) TiO₂-2% Ce, (d) TiO₂-5%Ce y (e) TiO₂-2% B. Los resultados indican que el volumen depositado afecta el transporte de carga debido, a



la dispersión del catalizador y al espesor formado. Bajo este contexto, en la Tabla 3.8 se indican los valores de transferencia de carga.

Tabla 3.8. Pesos y espesores formados en P25, TiO_2 , TiO_2 -B y TiO_2 -Ce mediante spin coating.

Samples	Wf (mg)	A (cm ²)	Thickness (μm)	Charge (μC)	Charge/mass (μC/mg)	Charge/surface (μC/cm ²)
P25	0.2	0.9	0.529	65.05	325.2	72
P25 D.B.	0.8	0.86	2.2	853	1065	990
N- TiO_2	0.22	0.9	0.58	293.7	1574	349
A- TiO_2 anat	0.2	0.8	0.595	189	948	237
TiO_2 -2B	0.2	0.7	0.68	362	1810	517
TiO_2 -5B	0.2	0.8	0.59	159	793	198
TiO_2 -5Ce	0.2	0.8	0.59	21.4	107	26

En presencia de metanol, es posible observar que la naturaleza de la superficie está vinculada a la eficiencia cuántica y a la separación de cargas que dan lugar a la fotocorriente producida bajo iluminación UV+Vis promoviendo a un aumento en la acumulación de carga (e^-) en la banda de conducción.

Con base al estudio de espesores se han seleccionado los electrodos que contienen una masa depositada de 0.2 mg para todas las muestras por el método spin coating. En la Figura 3.32 a-f se muestran las activaciones obtenidas y los procesos redox son estudiados en relación a la masa depositada. Para la obtención de la eficiencia cuántica se llevaron a cabo experimentos de 300 a 620 nm con una polarización de 0.6V/RHE para la obtención del espectro de acción. Los resultados de IPCE obtenidos se expondrán en secciones posteriores.

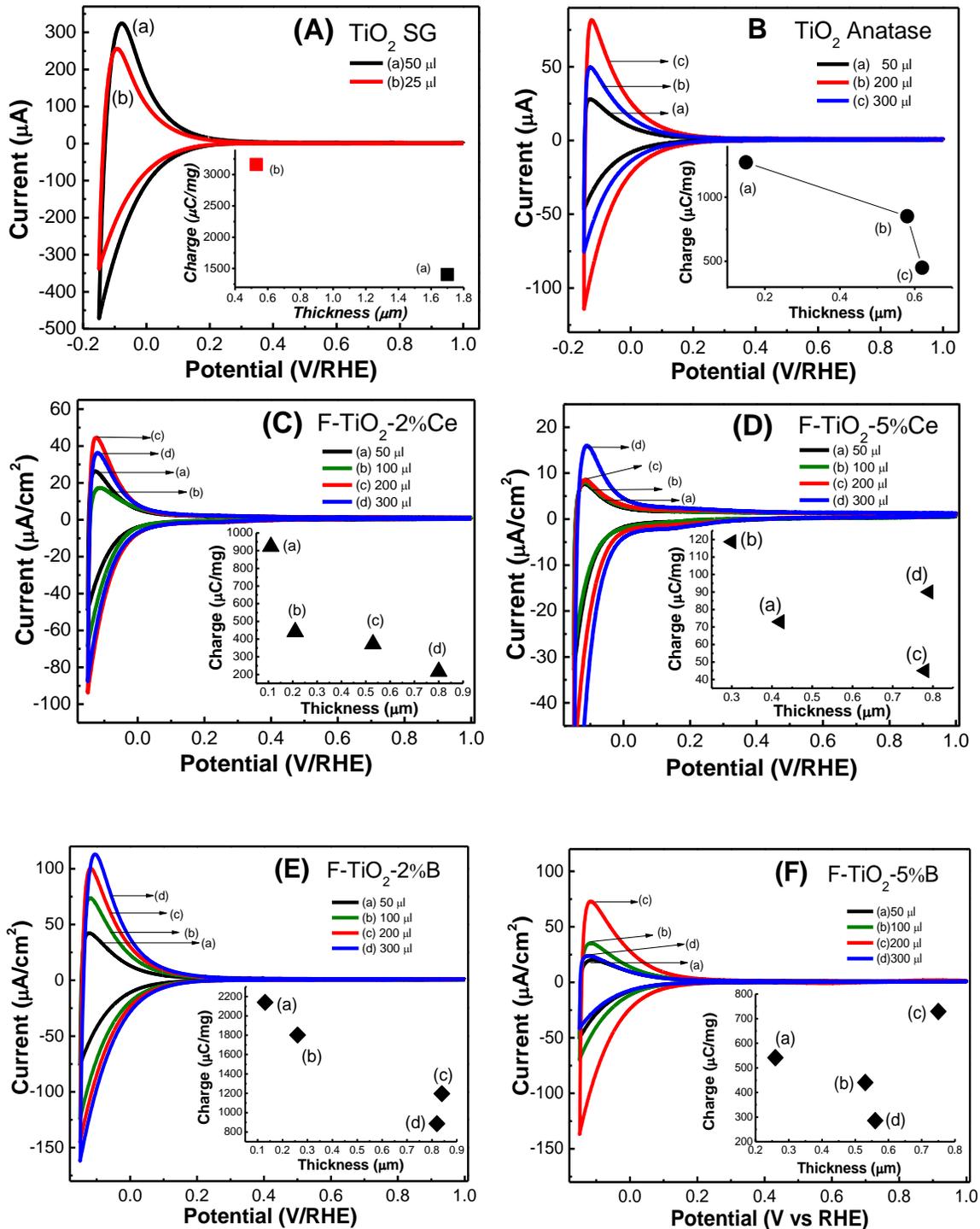
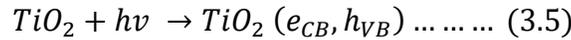


Figura 3.32. Activación en ácido sulfúrico 0.5M de (A) TiO_2 -anatasa en 50 y 25 μl de tinta depositados directamente, (B) TiO_2 -anatase por spin coating, (C) TiO_2 -2% Ce_2O_3 , (D) TiO_2 -5% Ce_2O_3 , (E) TiO_2 -2% B_2O_3 y (F) TiO_2 -5% B_2O_3 . Insertos: Carga máscica. Velocidad de barrido: 50mV/s.



3.3.2.6. Potencial a circuito abierto (OCP)

Por otro lado, los huecos foto-generados durante la medición del potencial a circuito abierto (OCP) son consumidos por el donador de electrones (e^-). En paralelo, los electrones de la banda de conducción (BC) son atrapado por los sitios Ti^{4+} (74). En este sentido, en la banda de conducción existe un proceso de acumulación de electrones que promueve los desplazamientos del nivel de Fermi (E_F), favoreciendo los procesos de transferencia al momento de romper la capacitancia de la doble capa eléctrica, tomando como base el siguiente mecanismo:



Así, el rol del agente de sacrificio es capturar los huecos generados, y por esta razón la velocidad de oxidación está vinculada al potencial redox del agente de sacrificio tras formar la interfaz con las bandas de energía de TiO_2 (7).

En la Figura 3.33 se muestran los procesos de acumulación de cargas bajo oscuridad y condiciones de iluminación ($\lambda > 200-1100$ nm) en presencia de TiO_2 y TiO_2 modificado con boro y cerio respectivamente. Los valores obtenidos de OCP se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Valores de ΔE_{ph} , determinados de las Figuras 3.33 en condiciones de oscuridad e iluminación. Tamaño de cristal estimado mediante análisis de Rietvel.

		TiO_2	$TiO_2-2\%B$	$TiO_2-5\%B$	$TiO_2-2\%Ce$	$TiO_2-5\%Ce$
Mass electrode (mg)		0.2	0.2	0.22	0.2	0.25
Particle size (nm) (rietvel)		14.2	13	12	11	11
ΔE (V)	Nitrogen	0.47	0.52	0.45	0.43	0.28
	Methanol	0.62	0.64	0.58	0.37	0.26
	Formic acid	0.51	0.58	0.58	0.49	0.48
	MeOH + O₂	0.53	0.59	0.56	0.4	0.32
	Formic A. + O₂	0.52	0.52	0.49	0.35	0.29

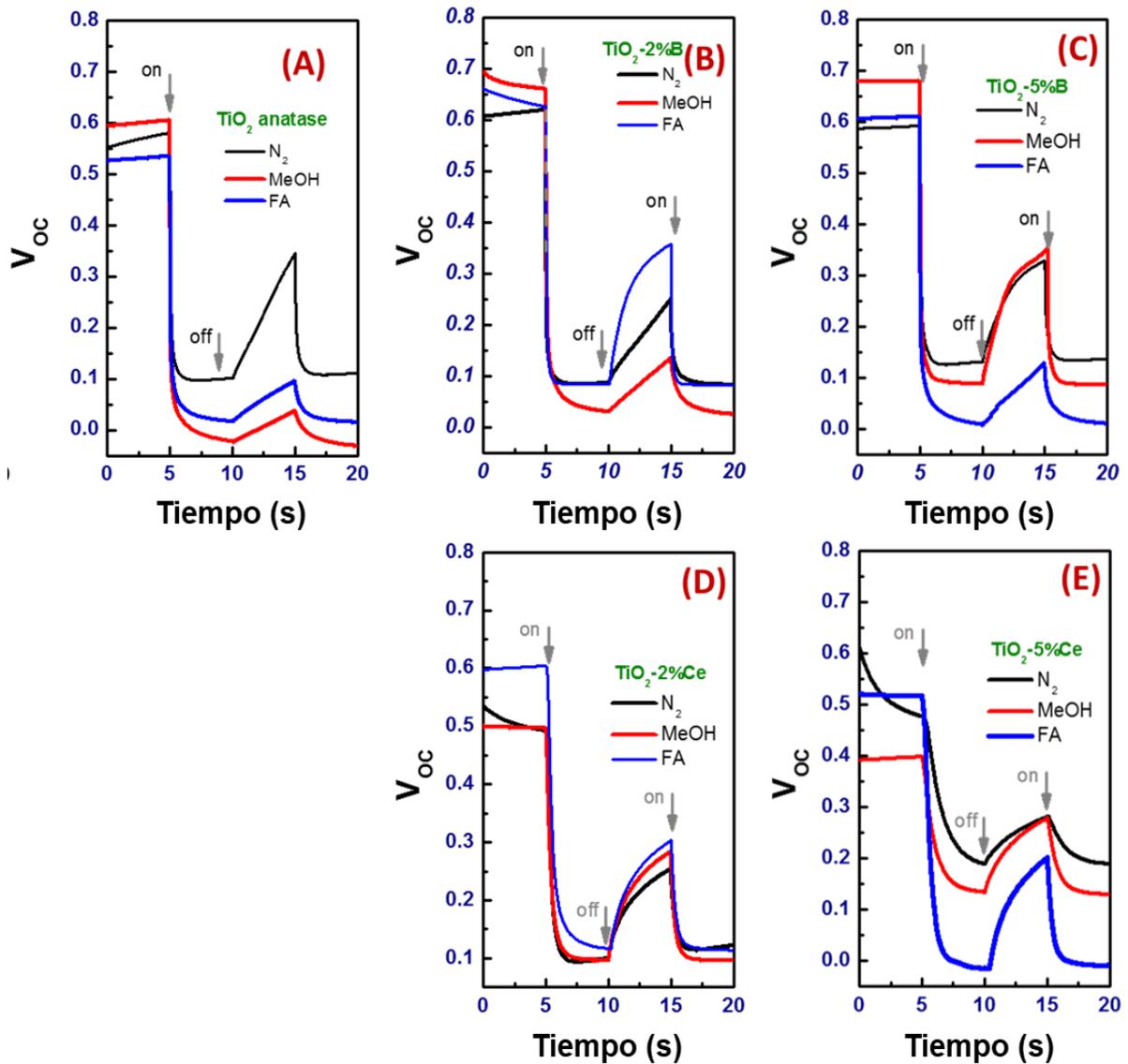


Figura 3.33. Perfiles de potencial a circuito abierto (OCP) bajo condiciones de iluminación y oscuridad en presencia de: (a) TiO_2 , (b) TiO_2 -2%B, (c) TiO_2 -5%B, (d) TiO_2 -2%Ce y (e) TiO_2 -5%Ce, respectivamente. Condiciones evaluadas: flujo de N_2 , 0.5M metanol y 0.5M ácido fórmico. Tiempo de medición: 20 minutos.

Con base a los resultados obtenidos se confirma la relación que existe entre la foto-oxidación y la separación de portadores de carga observadas en las pruebas foto-electroquímicas, además del efecto de acumulación de electrones derivado de la medición de la ΔE muestra que el potencial a circuito abierto es mayor en el TiO_2 modificado con 2% en peso de boro con respecto a todas las muestras.

3.3.2.7. Eficiencia cuántica (%IPCE).

La eficiencia cuántica, conocida como “The incident-photon-to-current conversion efficiency” fue estudiada bajo condiciones de metanol y es representada por %IPCE versus λ (nm), datos observados en la Figura 3.34. Los valores calculados a partir del espectro de acción son normalizados con el espectro nominal de la lámpara.

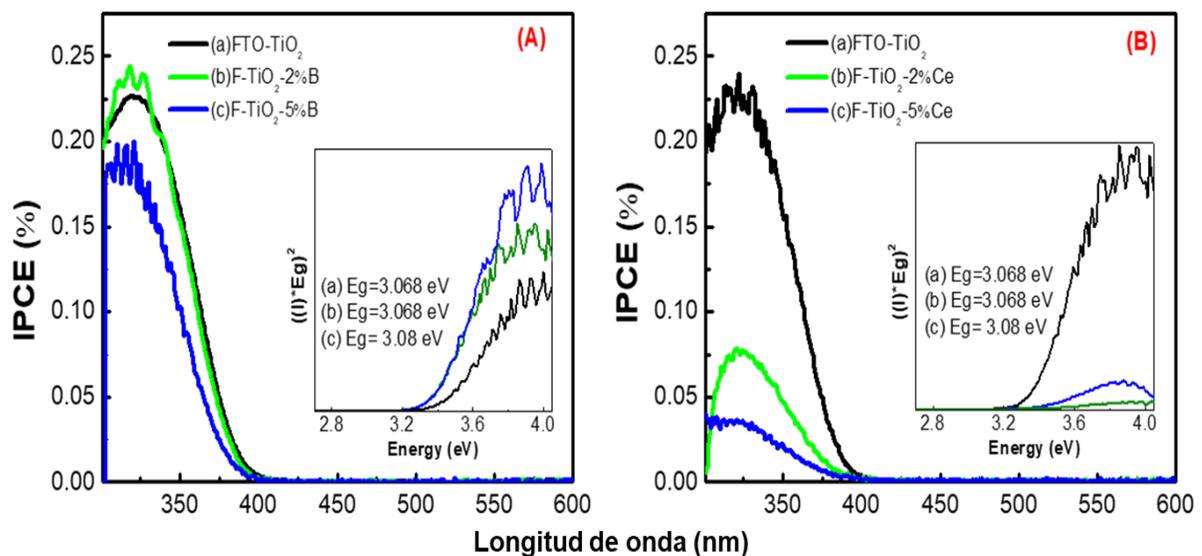


Figura 3.34. Espectros de acción obtenidos mediante polarización anódica a 0.6 V/RHE para electrodos basados en TiO_2 y TiO_2 modificado con boro y cerio respectivamente en presencia de 0.5M H_2SO_4 /0.5M MeOH. **A)** TiO_2 y TiO_2 modificado con boro y **B)** TiO_2 y TiO_2 modificado con cerio depositados por spin coating. Intervalo de estudio bajo iluminación: 300 a 600 nm. Tiempo de iluminación: 320 s.



Los resultados de la eficiencia cuántica (IPCE) sugieren que al modificar el TiO_2 con 2% de boro, se alcanza un tiempo de vida mayor de los electrones foto-generados, por lo cual la separación de carga es más eficiente con respecto a TiO_2 . Efecto contrario durante la interacción de la superficie $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ debido a las especies oxidadas de cerio (CeO_2 y Ce_2O_3) que influyen en la actividad foto-electrocatalítica. Los valores obtenidos sugieren que el electrodo de TiO_2 tiene una eficiencia cuántica cercana a 0.35% con transiciones a 320 nm, mientras que la muestra $\text{TiO}_2\text{-2B}$ mantiene el valor más alto con 0.4% seguido de $\text{TiO}_2\text{-2Ce}$ con 0.12%, mecanismos relacionados a la composición cristalina, la cual relaciona la foto-generación y colección de portadores de carga (90,185–187). Los insertos de cada figura revelan la relación con los espectros obtenidos mediante reflectancia difusa, obtenidos a partir del análisis de Tauc.

Como parte de la eficiencia cuántica, los procesos redox referidos a la interacción en presencia de H_2O y metanol respectivamente, fueron analizados. Se comprueba que las especies presentes afectan directamente la separación de portadores de carga y los procesos redox presentes. Por ejemplo, en la Figura 30.35 se observa un efecto positivo al modificar el TiO_2 con boro (2% en peso). Este efecto disminuye al incrementar el porcentaje de boro.

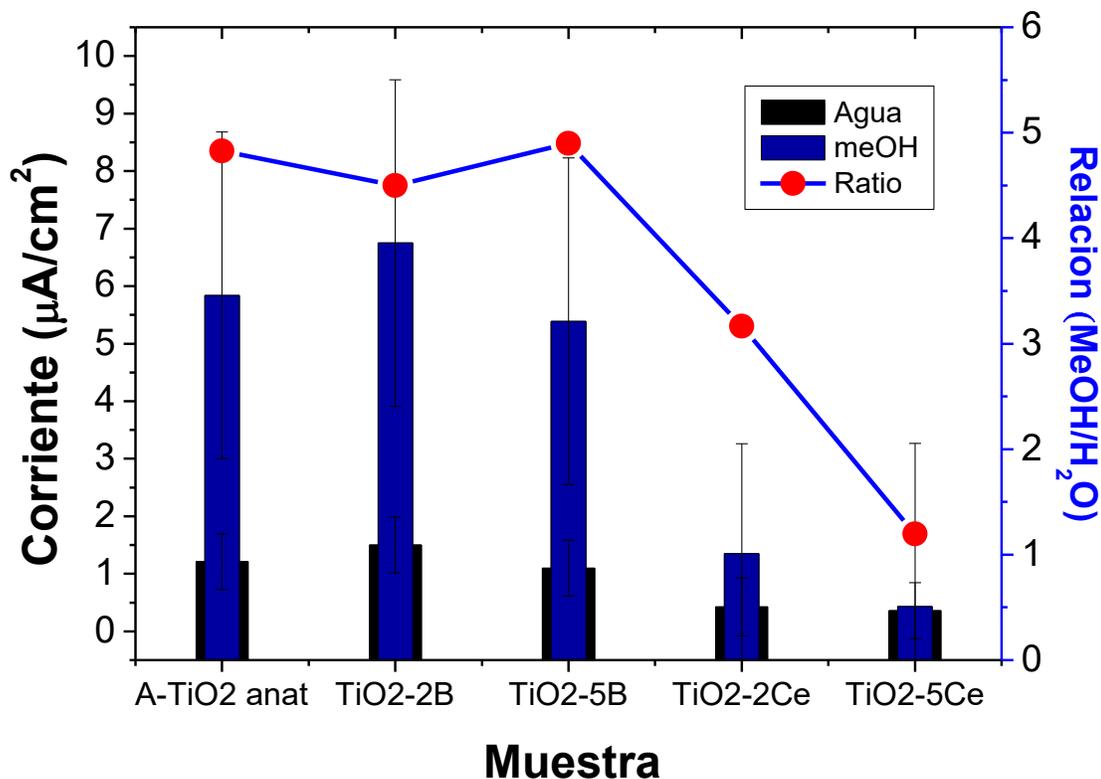


Figura 30.35. Eficiencia de reacciones H₂O/meOH bajo condiciones ácidas.

3.3.3. Caracterización y evaluación foto-electroquímica en medio neutro (K₂SO₄).

Para verificar estos resultados, se evaluaron los electrodos de TiO₂ en fase anatasa y TiO₂-2%B en presencia de 0.5M de K₂SO₄ (Figura 3.36a) para analizar los cambios del potencial a circuito abierto (OCP) y la respuesta foto-electroquímica durante barridos de potencial en una celda foto-electrocatalítica de tres electrodos. Flujo de oxígeno y 0.5M de metanol fueron empleados como trampa de electrones y agente de sacrificio respectivamente. Las mediciones usando un electrodo de calomel saturado (SCE) fueron corregidas por pH y temperatura (18°C) para comparar con respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE). En la Figura 3.36a y b. se puede observar

que la ventana de potencial (E) ya está referida al electrodo reversible de hidrógeno, tomando como base una temperatura de 18°C y la corrección mediante el pH y potencial de electrodo tal como se indica en las ecuaciones 3.7 y 3.8 a partir de la ecuación de Nernst (118).

$$E_{RHE} = E_{SHE} + 0.0577 * pH \dots \dots (3.7)$$

Donde el potencial del electrodo de calomel a 18°C es $E_{SHE} = 0.236 V/SHE$

$$E_{RHE} = E_{SCE} + 0.236 + 0.0577 * pH \dots (3.8)$$

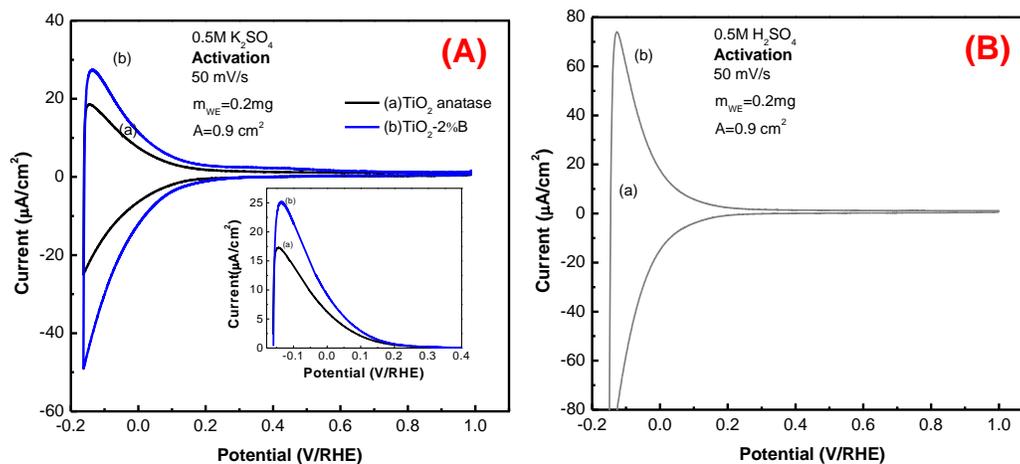


Figura 3.36. Activación del electrodo empleando un electrodo de referencia: (a) saturado de calomel (SCE) en presencia de 0.5M K_2SO_4 y (b) Reversible de hidrógeno (RHE) en presencia de 0.5M H_2SO_4 . Velocidad de barrido: 50 mV/s.

También se observa en la Figura 3.36a que el valor de la carga anódica (Q_{an} [=] μC) durante la activación es de 50 y 72.5 μC para TiO_2 y TiO_2 -2%B respectivamente, indicando que el aumento del boro como aceptor de electrones incrementa la interacción con las especies. Es importante señalar que en la Figura 3.36b empleando el electrodo de referencia RHE, la Q_{an} =148.7 μC debido al pH ácido y a la interacción de las especie Ti^{3+} con los iones H^+ en la solución dadas por el H_2SO_4 .

Bajo el mismo procedimiento, la corrección fue realizada para todos los barridos de potencial y potencial a circuito abierto (OCP). En la Figura 3.37 se observa un perfil corregido I vs E/RHE durante un barrido de potencial de TiO_2 anatasa y TiO_2 -2%B en presencia de K_2SO_4 bajo flujo de nitrógeno.

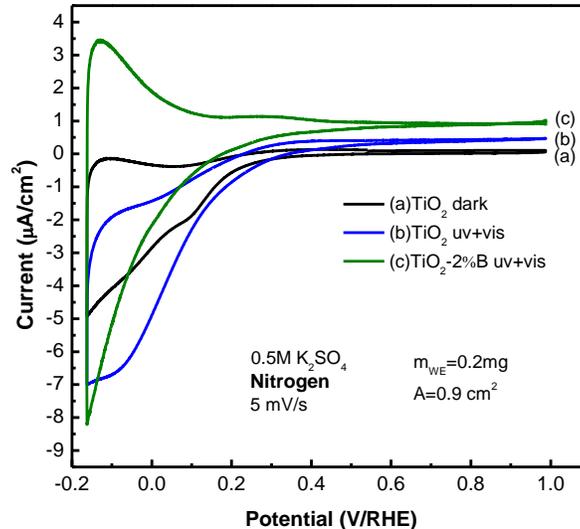


Figura 3.37. Barrido de potencial en presencia de $0.5\text{M K}_2\text{SO}_4$ y flujo de N_2 , potencial corregido tras emplear electrodo saturado de calomel (SCE). (a) TiO_2 en oscuridad, (b) TiO_2 UV+Vis y (c) TiO_2 -2%B UV+Vis Velocidad de barrido: 5mV/s .

Para este caso, el aumento de la fotocorriente anódica es debido a la excitación de la superficie tras la iluminación y una mayor separación de cargas, misma que es más eficiente en presencia de TiO_2 -2%B. Sin embargo, el efecto de recombinación se mantiene presente, inhibiendo la fotocorriente. Por lo tanto, es necesario tomar en cuenta el efecto de un agente como trampa de electrones o un agente de sacrificio.

Bajo flujo de oxígeno se puede observar que existe un desplazamiento de potencial relacionado al potencial de banda plana, indicando que la reducción del oxígeno se favorece después de excitar la superficie, los perfiles I vs E/RHE se muestran en la Figura 3.38. También se observa que al modificar la superficie con boro, las especies

aceptoras de electrones aumentan, y por lo tanto la interacción favorece la reducción del oxígeno.

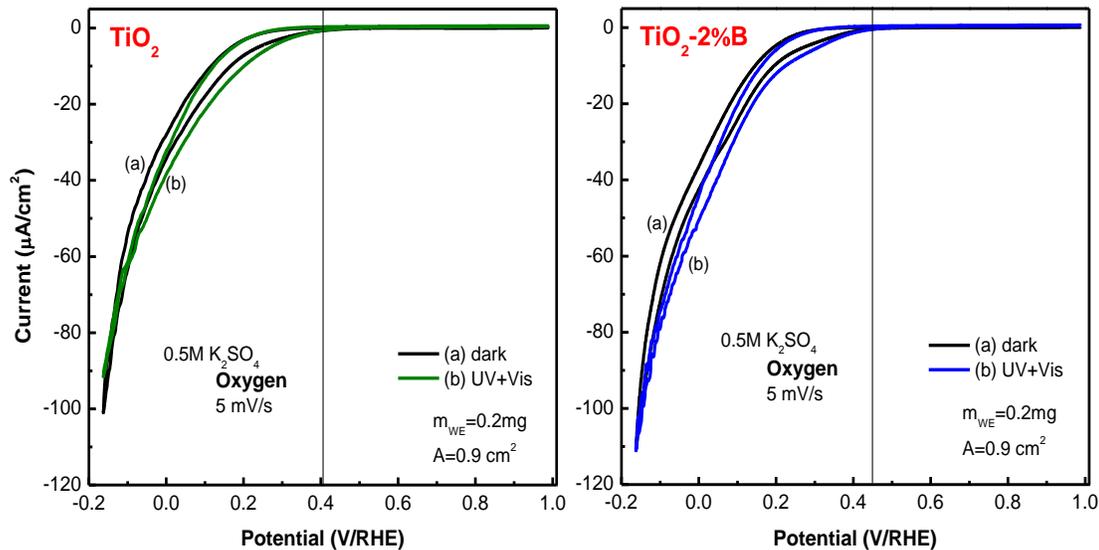


Figura 3.38. Barrido de potencial del electrodo (a) TiO_2 y (b) $\text{TiO}_2\text{-2\%B}$ bajo flujo de oxígeno y $0.5\text{M K}_2\text{SO}_4$ como electrolito soporte. Velocidad de barrido: 5mV/s .

Por otro lado, un barrido de potencial fue realizado después de incorporar el agente de sacrificio (metanol) a una concentración de 0.5M (Figura 3.39). La magnitud de corriente incrementa debido a una menor recombinación de cargas por la presencia de este alcohol.

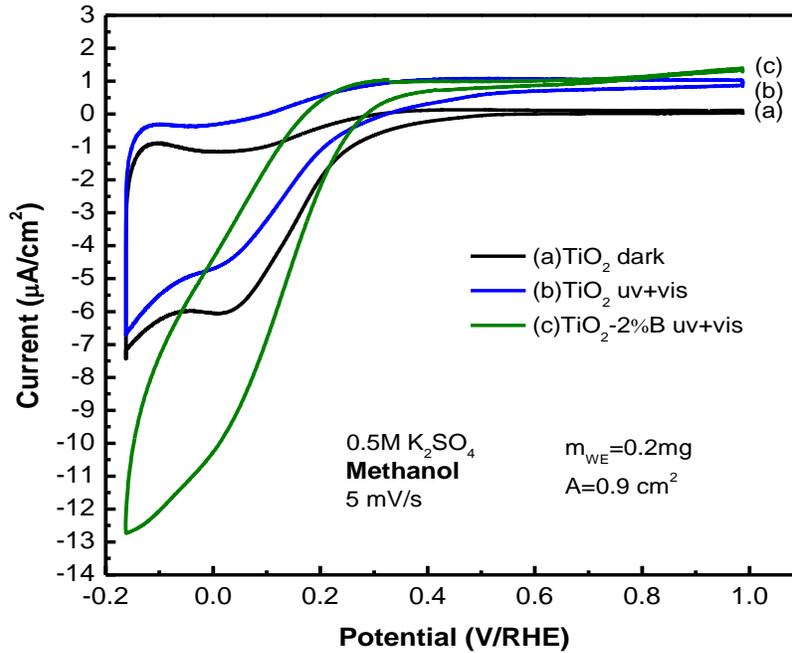


Figura 3.39. Barrido de potencial en condiciones de 0.5M metanol y 0.5M K₂SO₄, donde el potencial es corregido tras emplear electrodo saturado de calomel (SCE). (a) TiO₂ oscuridad, (b) TiO₂ UV+Vis y (c) TiO₂-2%B UV+Vis. Velocidad de barrido: 5mV/s.

En presencia de oxígeno, el potencial a circuito abierto involucra cambios relacionados a los procesos de acumulación de electrones facilitados por el agente de sacrificio. Los valores de ΔE medidos se pueden ver en la Tabla 3.10, comprobando el incremento de la capacidad de acumulación de cargas en la superficie del semiconductor.

Tabla 3.10. Valores de ΔE medidos durante condiciones de iluminación.

		TiO ₂ anatase	TiO ₂ -2%B
ΔE (V/RHE)	N ₂	0.471	0.291
	O ₂	0.167	0.251
	Metanol	0.316	0.27



Durante la medición del OCP y barridos de potencial, se observa que la presencia de K_2SO_4 favorece la separación de portadores de carga en TiO_2 con 2% de boro, tal como se muestra durante los procesos de activación y los perfiles I vs E/RHE. Con base a los resultados en medio ácido, se observa que los procesos de transferencia se ven favorecidos en presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4) que con respecto a sulfato de potasio (K_2SO_4).

3.3.4. Evaluación fotocatalítica del colorante tipo Azo RB5 en presencia de TiO_2 modificado con B y Ce

Se realizaron experimentos en una celda fotocatalítica empleando polvos de TiO_2 y TiO_2 modificado con 2 y 5 % en peso de boro y cerio para evaluar la cinética de decoloración durante 30 minutos en presencia del colorante doble Azo RB5 (Reactive Black 5) a una concentración de 40 mg/L. Los valores de absorbancia medidos mediante espectroscopia UV-Vis se presentan en la Tabla 3.10. La transmitancia es referida al pico principal centrado en 600 nm.

Tabla 3.11. Absorbancia en presencia del colorante RBS referidos al pico en 600 nm después de 30 minutos de iluminación.

Tiempo de reacción: 30 minutos			
Muestra	Abs	Inicial	Trasmitancia
RB5(40mg/L)	1.0857		0.08209
TiO_2 anatase	0.2	Final	0.63096
P25	0.1		0.79433
TiO_2 -2B	0.06		0.87096
TiO_2 -5B	0.25		0.56234
TiO_2 -2Ce	0.58		0.26303
TiO_2 -2Ce	0.81		0.15488

Es posible observar, de los datos de la Tabla 3.11, que la absorbancia disminuye debido a la interacción del colorante y el catalizador. Las Figuras 3.40 a y b indican que los procesos de decoloración son promovidos por un aumento de separación de cargas en relación a la dispersión del ion dopante y el flujo de oxígeno como trampa de electrones para controlar la recombinación de cargas. Sin embargo, la degradación de la molécula no es completa, debido a que al inicio de cada espectro es posible observar picos relacionados a especies aún presentes en la solución (188).

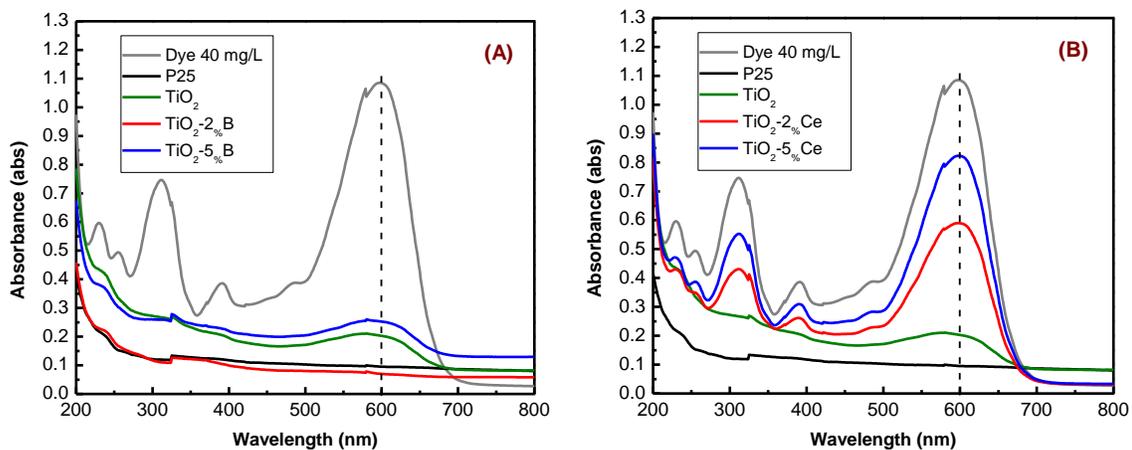


Figura 3.40. Espectros de UV-Vis de líquidos referidos a la decoloración de black RBS en: TiO_2 y TiO_2 modificado con (A) boro y (B) cerio. Tiempo de reacción 30 min. Masa de catalizador: 20 mg.

Se observa además que al modificar el TiO_2 con 2% en peso de boro, existe una decoloración de 94.5% en 30 minutos con relación a la concentración inicial y mayor que el TiO_2 sintetizado vía sol-gel y el comercial P25. Cuando existe un exceso de electrones en el material se induce un desplazamiento del nivel de Fermi y por lo tanto la velocidad de recombinación de los portadores de carga se incrementa, acompañada de la disminución en la actividad fotocatalítica (189). Por tanto, la posible formación de especies oxidadas en la superficie mesoporosa del dióxido de titanio observada a partir del análisis BET, y el pH del óxido metálico influyen en la cantidad de electrones

y huecos presentes en las bandas de valencia y conducción, por lo cual la degradación se lleva a cabo con una selectividad diferente (190).

La degradación del colorante black RBS fue monitoreada durante 30 minutos en condiciones de iluminación empleando un foto radiómetro (fotodetector). Los resultados en la Figura 3.41a y b confirman la actividad fotocatalítica de TiO_2 modificado con 2% de boro en comparación al comercial P25 y el TiO_2 sintetizado vía sol-gel. Las pendientes indican la constante cinética de decoloración (k) (191).

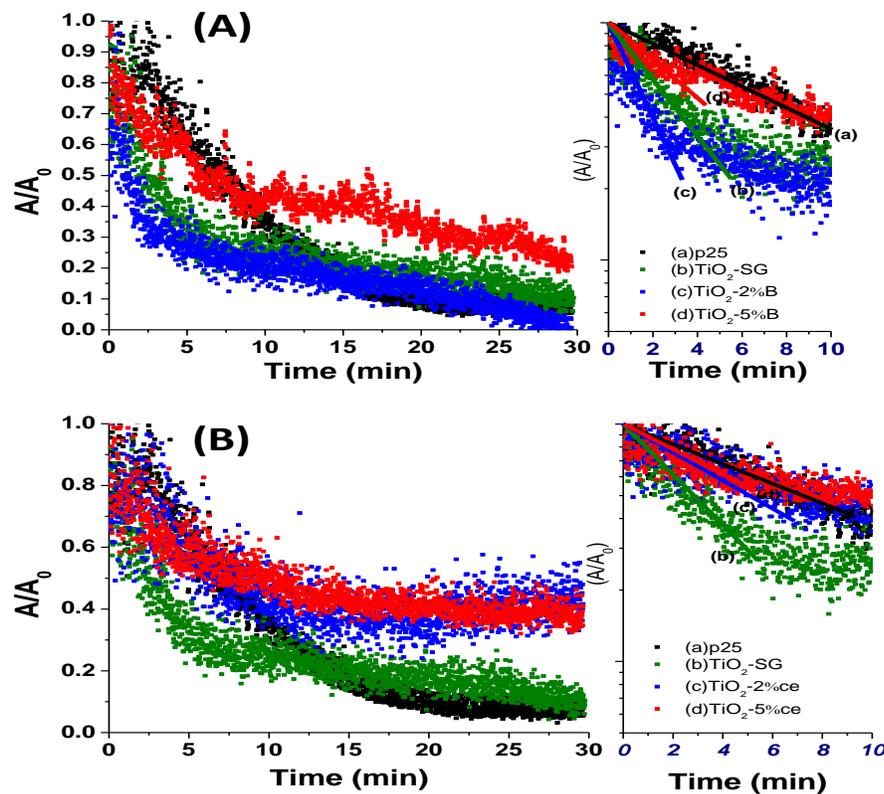


Figura 3.41. Log (A/A_0) para el análisis de degradación de black RBS empleando flujo de oxígeno y en presencia de TiO_2 y TiO_2 modificado con (A) boro y (B) cerio. Tiempo de reacción 30 min.



La actividad fotocatalítica muestra procesos de absorción con un comportamiento típico de tipo Langmuir-Hishelwood en los primeros 10 minutos en todas las muestras (Figuras 3.41 a y b). Los valores de las constantes cinéticas de degradación se muestran en la Tabla 3.12, correspondientes a reacciones de pseudo-primer orden.

Tabla 3.12. Valores de constantes cinéticas de pseudo primer orden durante 30 minutos de reacción en condiciones de iluminación

	Constante cinética k (min^{-1})
P25	0.04
TiO ₂	0.08
TiO ₂ -2B	0.14
TiO ₂ -5B	0.04
TiO ₂ -2Ce	0.03
TiO ₂ -5Ce	0.02

Los resultados obtenidos en las pruebas fotocatalíticas muestran un comportamiento similar a los experimentos realizados en una celda foto-electroquímica convencional en medio ácido y en presencia de metanol y ácido fórmico. Este efecto, indica que los electrones son capturados por los huecos que se generan debido al agente de sacrificio; o en el caso de la degradación fotocatalítica, a la presencia de oxígeno en la solución.

Durante un proceso redox empleando un semiconductor, la separación de portadores de carga efectiva y la prevención de procesos de recombinación es muy importante. Esto es posible dependiendo de la naturaleza del catalizador, o la cantidad de impurezas (boro o cerio) para la dispersión efectiva de cargas, así como un agente de sacrificio que actúe como trampa de huecos y/o electrones para dar lugar a una reacción de oxidación o reducción en presencia de un semiconductor bajo condiciones de iluminación.



CONCLUSIONES

Nanopartículas de óxidos semiconductores soportadas en TiO_2 fueron expuestas a radiación UV-Vis (200-1100 nm), y sometidos a equilibrio de cargas durante el contacto semiconductor/electrolito en medio ácido y en medio neutro para confirmar la relación de pH con la transferencia de cargas.

Una fuerte interacción en la separación de cargas hacia la actividad foto-electrocatalítica y fotocatalítica se vincula directamente a la naturaleza del semiconductor, la dispersión de impurezas en la estructura y los mecanismos de transferencia de carga promovidos por la interfaz SC-electrolito. Bajo este contexto, al estudiar diversos semiconductores basados en TiO_2 se encontró que con TiO_2 -2%B se obtuvo una respuesta positiva respecto al TiO_2 fase anatasa sintetizado por la ruta sol-gel. Los resultados indican que es posible inducir procesos redox más eficientes (i.e. producción de hidrógeno en el cátodo) como fuente alterna de energía mediante la implementación de semiconductores dopados y/o híbridos tomando como soporte dióxido de titanio. El estudio del potencial a circuito abierto (OCP), muestra que el equilibrio interfacial está vinculado a los procesos de acumulación de cargas debido a las especies presentes, y por tanto, al tiempo de respuesta durante la foto-excitación. Bajo este argumento, mediciones foto-catalíticas fueron llevadas a cabo en presencia del colorante doble AZO Negro reactivo 5 (40 mg/l) con el fin de entender y comprobar los procesos de separación de cargas, mismos que indican un comportamiento cinético de pseudo-primer orden dentro del modelo de Lagmuir-Hinshelwood durante los primeros 10 minutos de reacción. Por otro lado, para verificar la eficiencia de absorción fotónica de cada semiconductor, un análisis de la eficiencia cuántica (IPCE) fue llevado a cabo, indicando un flujo de fotones durante la iluminación superior en la muestra TiO_2 -B 2% en peso, resultados que fueron comprobados durante las evaluaciones fotocatalíticas y foto-electrocatalíticas.



PERSPECTIVAS

El desarrollo de semiconductores eficientes es un campo amplio para investigación. Cada día es necesario explorar las propiedades de los soportes en relación a sus estados cristalinos y morfológicos. La formación de hetero-uniones mediante híbridos basados en TiO_2 puede ser de gran ayuda para mejorar los mecanismos de transferencia de electrones y por tanto los desplazamientos de energía hacia la región visible. También es necesario la adaptación de dispositivos para la medición in-situ empleando más moléculas orgánicas como donadores de electrones durante los procesos de oxidación en el ánodo y de forma secundaria los procesos relacionados a la reducción para generar compuestos de interés.



TRABAJOS DERIVADOS DE LA TESIS

PUBLICACIONES

1. A. Manzo-Robledo^a, A. Cruz López^b, **A.A. Flores Caballero^a**, A.A. Zaldívar Cadena^b, Máximo López^c, O. Vázquez-Cuchillo^d. *Photo electrochemical properties of sol-gel synthesized titanium dioxide nano-particles using different acids: X-ray photoelectron spectroscopy reveals the induced effect of hydrolysis precursor*. Materials Science in Semiconductor Processing 31 (2015) 94–99.

PUBLICACIONES EN COLABORACIÓN

1. V. Silva-Castro^a, J.C. Durán-Álvarez^b, J. Mateos-Santiago^a, **A.A. Flores-Caballero^a**, L. Lartundo-Rojas^c, A. Manzo-Robledo^a. *Photo-electrochemical and interfacial-process analysis of WO₃ nanostructures supported on TiO₂: An approach to BPA oxidation*. Materials Science in Semiconductor Processing 72 (2017) 115–121.
2. M. A. Ruiz-Preciado¹, **A. A. Flores Caballero²**, A. Manzo Robledo² and A. Morales-Acevedo¹. *Nanostructured NiTiO₃ as a Catalytic Material for Methanol Electrochemical Oxidation in Alkaline Conditions*. Journal of The Electrochemical Society, 165 (3) H84-H90 (2018)

CONGRESOS INTERNACIONALES

1. **2014**. Effect of boron doped TiO₂ nano-structures synthesized by the sol-gel route on induced capacitive process. MEX-International.
2. **2015**. Response of cerium doped TiO₂ nano-structures for induced electrochemical and capacitive processes-MEX-International
3. **2015**. Response of cerium incorporation at TiO₂ nano-structures for induced electrochemical and capacitive processes at neutral conditions MEX-International.
4. **2018**. Reducción electro-catalítica de compuestos NO_x (NO³⁻, NO²⁻ y NO_(g)) empleando catalizadores nano-estructurados Pd y PdCu soportados en carbón



vulcan. PERÚ. XXIII-Congreso de la sociedad Iberoamericana de electroquímica.

5. **2018.** The photo electrochemical effect of boron and cerium incorporation in TiO₂ nano-structures. MEX. XVIII International Congress of the Mexican Hydrogen Society.

CONGRESOS NACIONALES

1. **2014.** EFFECT OF BORON INCORPORATION AT TITANIUM DIOXIDE NANO-STRUCTURES SYNTHESIZED BY THE SOL-GEL ROUTE.MEX-Nacional.
2. **2015.** Respuesta de TiO₂ dopado con cerio en procesos electroquímicos y capacitivos en medio neutro. MEX-Nacional
3. **2015.** Electro-catalytic reduction of nitrate species at the interface of Pt and Pt-Ni nano-structures supported on carbon Vulcan. MEX-Nacional.
4. **2016.** Evaluación electrocatalítica de catalizadores nano- estructurados Pd/C en la reacción de reducción de nitratos (RRN). MEX-Nacional
5. **2016.** Actividad electro-catalítica de NiTiO₃ en la electro-oxidación de metanol en medio alcalino MEX-Nacional.
6. **2016.** Reducción foto-electrocatalítica de ácido fórmico inducida sobre nano estructuras de TiO₂-Ga MEX-Nacional

ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN

7. **Université de POITIERS. Sep-2016 a Jul-2017.**

Equipo "SAMCat". UMR-CNRS 7285, IC2MP - Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, 4 rue Michel Brunet, F-86022 Poitiers Cedex, France

Profesor Nicolás Alonso-Vante. Responsable directo.



ANEXO A. Determinación del espectro de la lámpara UV-Vis Spectral products ABB-Xe-175

Para la obtención del espectro de la lámpara, se ha llevado a cabo la calibración del monocromador MDR-204 empleando un haz de rayo láser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) a una intensidad de irradiación de 94.1 y 710.3 W/m^2 respectivamente. Se aplicó un barrido de longitud de onda desde 500 a 700 nm con una velocidad de 1 nm/s para calibrar la posición del haz del rayo láser. La determinación del espectro de la lámpara de Xe UV-Vis Spectral products ABB-Xe-175 fue llevada a cabo por medio de dos dispositivos: 1) Termopila (200 a 1100 nm) y 2) Foto-detectores LP 471 RAD/uv (280 a 410 nm) y LP 471 RAD/uva (350 a 1100 nm). La temperatura de la termopila fue controlada previamente mediante una camisa (enchaquetado) manteniendo 24°C durante 1 hora. Para caracterizar el espectro obtenido, un dispositivo de Si de alta foto sensibilidad ($\lambda=950 \text{ nm}$) (192) fue empleado como diodo con un área de 0.06 cm^2 . Los experimentos fueron realizados mediante un potencióstato Bio Logic Science Instruments SP-300 y controlados con el software EC-LAB. El análisis se llevó a cabo en un intervalo de potencial de -0.5 a 1.0 V a una velocidad de barrido de 5 $\text{mV}\cdot\text{seg}^{-1}$. Los experimentos de espectroscopía de impedancia se realizaron aplicando un potencial de -0.3 V en un intervalo de frecuencia desde 300kHz a 1 MHz. Todos los experimentos fueron medidos en condiciones de oscuridad e iluminación.

A.1. Medición del sistema de iluminación

A.1.1. Monocromador

Para la verificación del monocromador MDR-204, una termopila y un foto-radiómetro Delta Ohm HD 2102.2 fueron empleados, donde la radiación de longitud de onda aplicada fue mediante un rayo láser de $\lambda=632.8 \text{ nm}$. El barrido de análisis fue desde 500 a 700 nm con una velocidad de barrido de 1 nm/1 s. Es importante mencionar que la sensibilidad de la termopila es alta y previamente fue estabilizada durante 60

minutos con un sistema de recirculación de agua para mantener la temperatura controlada a 24°C. En la Figura A.1 se muestra la señal de la línea base durante el tiempo de estabilidad de la temperatura.

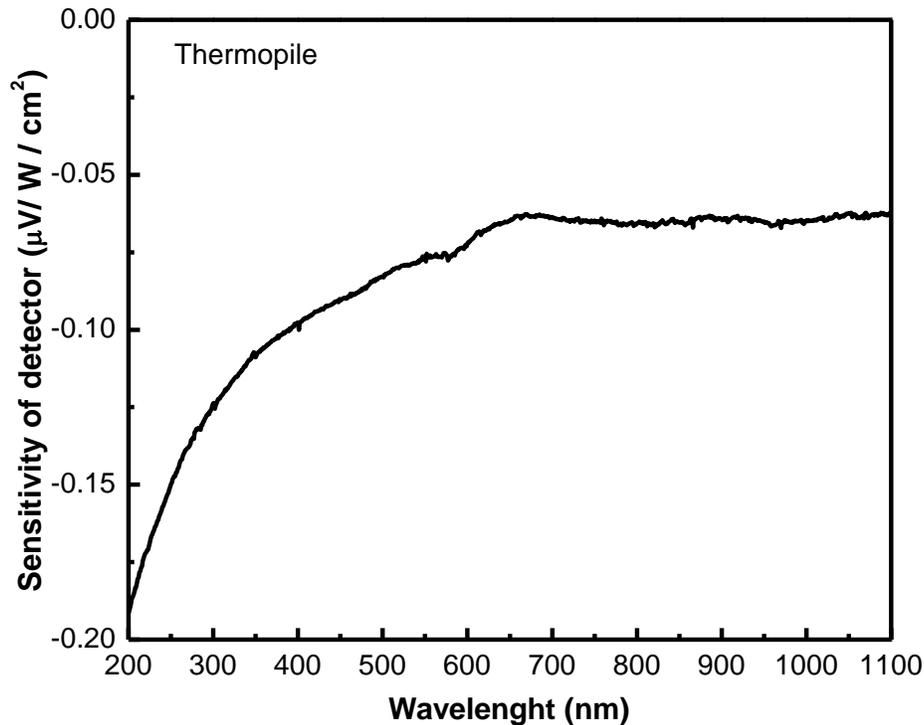


Figura A.1. Línea base antes de la estabilización de la termopila en condiciones de oscuridad de 200 a 1100 nm.

Posteriormente, se llevó a cabo la obtención del espectro mediante la termopila y fotoradiómetro respectivamente para observar y comparar la sensibilidad de los detectores (Fig. A.2). Se halló que la termopila es un dispositivo altamente sensible con respecto al foto-radiómetro por lo cual fue empleado para calibrar el pico de detección del haz de rayo láser. En la Figura A.2 -a se observa el desplazamiento de la señal original desde 648.5 a 632.8 nm con una diferencia de 15.7 nm empleando la termopila con una sensibilidad de $39.08 \mu\text{V}/\text{W}/\text{cm}^2$. Por otro lado, para complementar la verificación correcta del monocromador las aperturas fueron revisadas, así como la alineación de las lentes que se encuentran a la salida del monocromador asegurando

una recepción eficaz de la señal del haz luminoso. En la Figura A.2 –también se muestra el espectro final obtenido con el foto radiómetro y normalizado considerando una sensibilidad nominal de 43.9 W/cm^2 .

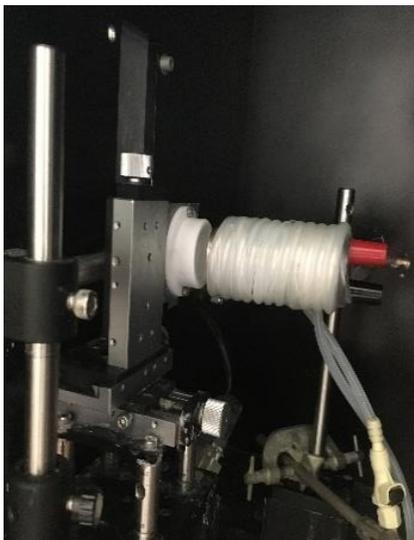
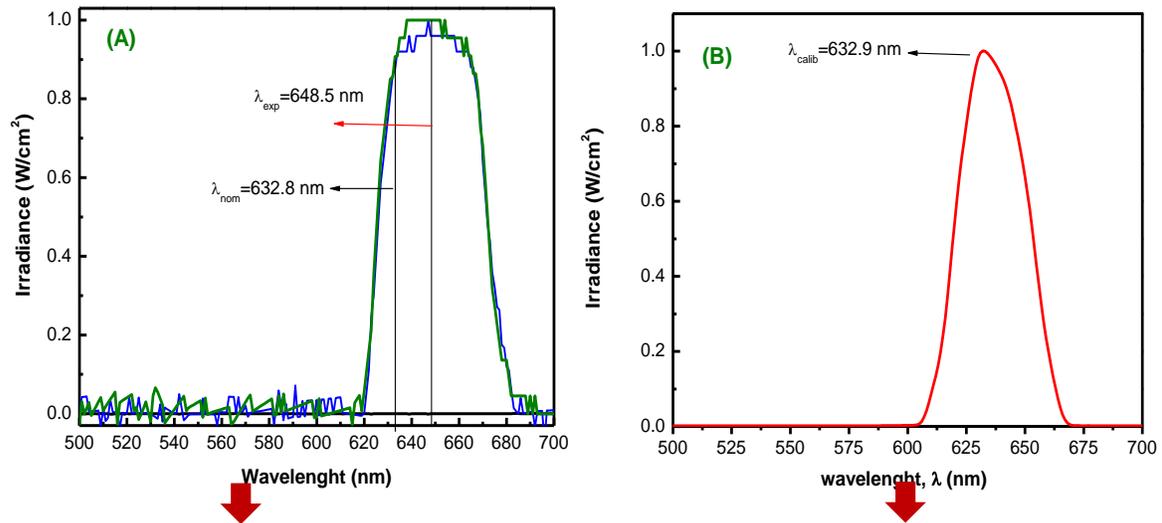


Figura A.2. Calibración del monocromador empleando un haz de rayo láser. (a) medición con **termopila** y valoración del desplazamiento de haz original y (b) haz de luz calibrado y obtenido mediante el **foto radiómetro**.

Bajo estas condiciones se pudo realizar por separado la medición del espectro de la lámpara de Xenón UV-Vis Spectral products ABB-Xe-175 empleando el foto



radiómetro y la termopila como detectores y en condiciones ambientales de total oscuridad para obtener mayor precisión de absorción de luz.

A.1.2. Medición del espectro de la lámpara

A.1.2.1. UV-Vis Spectral products ABB-Xe-175 mediante foto radiómetro.

Previamente, la lámpara y monocromador fueron encendidos y preparados durante 15 minutos para alcanzar la intensidad máxima de irradiación. Para el espectro de la lámpara UV se emplearon 2 detectores para analizar la sensibilidad en la respuesta de absorción de energía de la lámpara con una velocidad de barrido de 1 nm/s controlados mediante el software *“monoprogram2”*. En la Figura A.3 -a se muestra la señal de 2 espectros obtenidos desde 300 a 450 nm y el segundo de 400 a 1100 nm respectivamente, los cuales fueron obtenidos mediante 2 detectores conectados en forma separada al foto radiómetro con una sensibilidad de 43.9 W/cm² posterior a la corrección de sensibilidad del detector dada por el fabricante (ver Figura A.4).

A.1.2.2. UV-Vis Spectral products ABB-Xe-175 mediante termopila.

Para el uso de la termopila fue necesario controlar la temperatura debido a la alta sensibilidad del dispositivo, para lo cual fue empleado un sistema de recirculación de agua estabilizado a 24°C durante 1 hora. En el programa *“monoprogram2”* se seleccionó el modo “termopila” para asegurar el registro de datos. La sensibilidad de la termopila fue considerada en 39.08 $\mu\text{V}/\text{W}/\text{m}^2$ y ésta fue conectada a un nano voltímetro para observar los cambios en el potencial durante el barrido.

En la Figura A.3 -b se muestra la señal normalizada del espectro de la lámpara desde 300 a 1100 nm considerando la sensibilidad del detector mencionada anteriormente y la intensidad del pico de absorción al variar la velocidad de barrido del espectro en la cual se observa una señal similar en ambos casos.

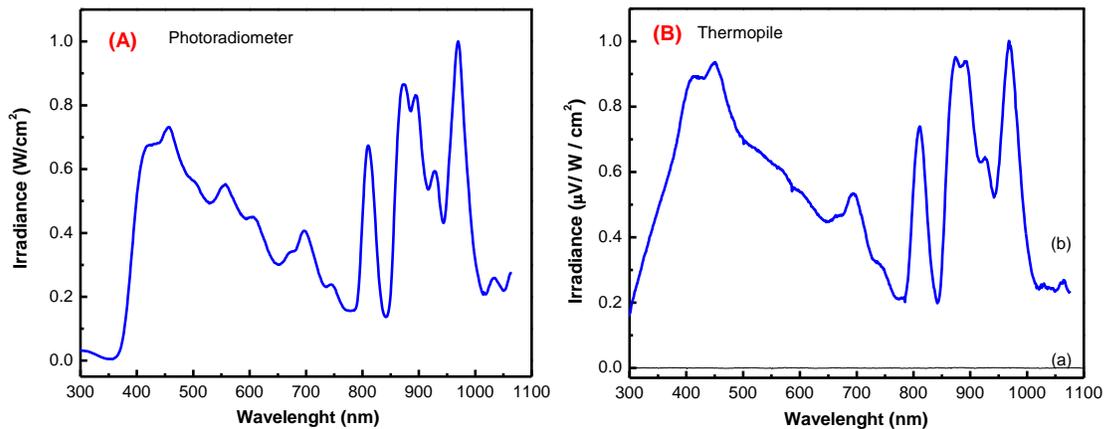


Figura A.3. A) Medición del espectro de la lámpara UV-Vis empleando el foto radiómetro. B) Medición del espectro de lámpara de luz UV-Vis empleando la termopila como detector. Dónde: (a) línea base en oscuridad, (b) espectro con velocidad de barrido de 1 nm/2 s.

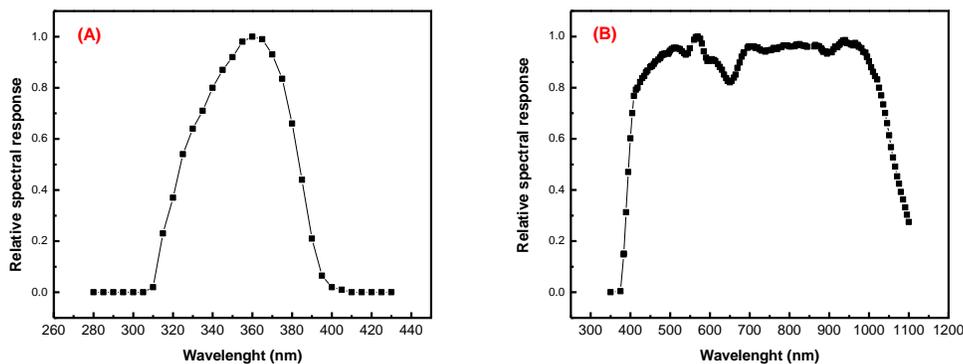


Figura A.4. Señal de sensibilidad para el foto-radiómetro mediante los detectores: (A) LP 471 RAD/uv (280 a 410 nm) y (B) LP 471 RAD/uva (350 a 1100 nm)

Durante el barrido no se emplearon filtros para eliminar el segundo orden. En adición, se establece que no existe diferencia en la señal obtenida mediante el foto radiómetro y la termopila debido a que el espectro no depende del detector empleado, por lo que ambos detectores son sensibles a la absorción de fotones, y dentro del error experimental solo existe una diferencia en el tiempo de respuesta de 20 segundos en el foto radiómetro con respecto a la termopila.

A.2. Medición del espectro de luz mediante el diodo de silicio

Experimentos en condiciones de iluminación fueron llevados a cabo en el diodo para observar la intensidad de irradiación aplicando un potencial de 0V (zona capacitiva) en un intervalo de longitud de onda de 400 a 1400 nm, a una velocidad de 1nm/1 segundo, tal como se ilustra en la Figura A.5. Se obtuvo una señal de absorción de energía con una sensibilidad de 43.9 W/cm², mismos que fueron normalizados a un valor de 1.

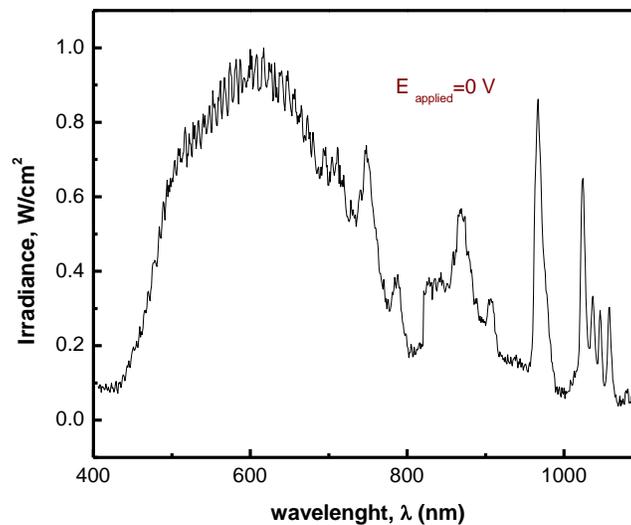


Figura A.5. Espectro obtenido aplicando un potencial de 0V en función de un barrido de longitud de onda desde 400 a 1400 nm durante iluminación con un haz de rayo láser ($\lambda=632.8$ nm) de 710.3 W/m².

El espectro mostrado anteriormente presenta picos de absorción de energía con incrementos relacionados a la fotocorriente generada, lo que comprueba la sensibilidad del diodo empleado aun cuando el potencial aplicado no implica procesos de transferencia de carga. Para la determinación de la energía de banda prohibida, se ha tomado en cuenta que el diodo de silicio es un dispositivo de transición directa (193), (194), lo cual implica que los extremos de las bandas de valencia y conducción se encuentran en valores diferentes de vector de onda y están dados por la ecuación:

$$\alpha = A(h\nu - E_g \pm (h/2\pi)W_n)^{1/2}$$

En la Figura A.6 -a se muestra la señal de absorción del diodo en relación a la señal del espectro medida empleando la termopila. Se puede observar que el dispositivo es foto-sensible en una longitud de onda alrededor de 950 nm. Bajo este contexto, aplicando la ecuación de Planck:

$$E_g = E_g(\lambda) = \frac{hc}{\lambda}$$

Dónde: h es la constante de Planck (4.1356×10^{-15} eV.seg), c es la velocidad de la luz (3×10^8 m/s) y $\lambda = 950$ nm el punto de inflexión de la longitud de onda absorbida, se puede comprobar que la energía de banda prohibida obtenida para el diodo se encuentra en 1.3 eV. Por otro lado, mediante el análisis de Tauc (195) se comprobó el E_g y por tanto la transición directa de los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción (Ver Fig. A.6- b).

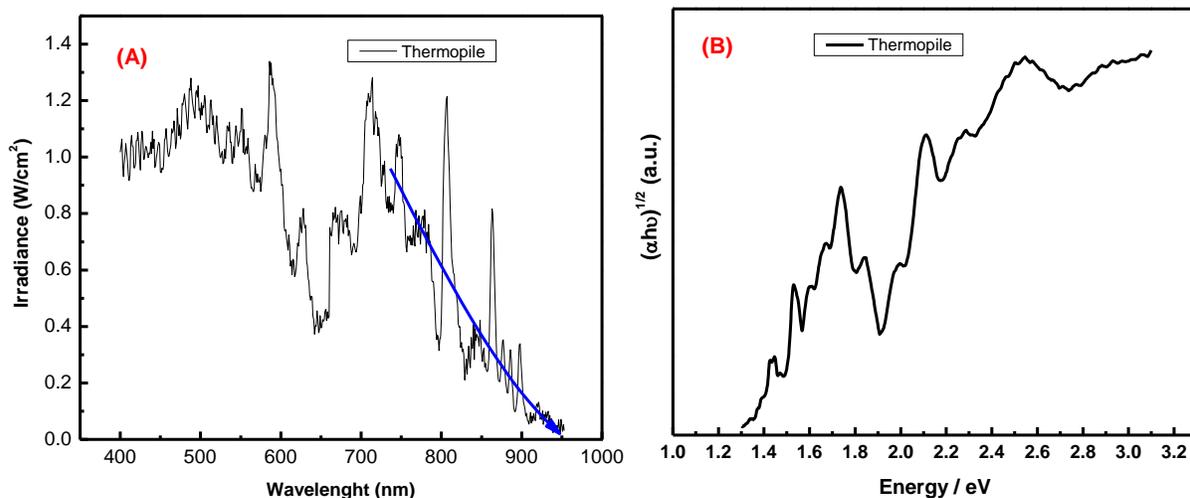
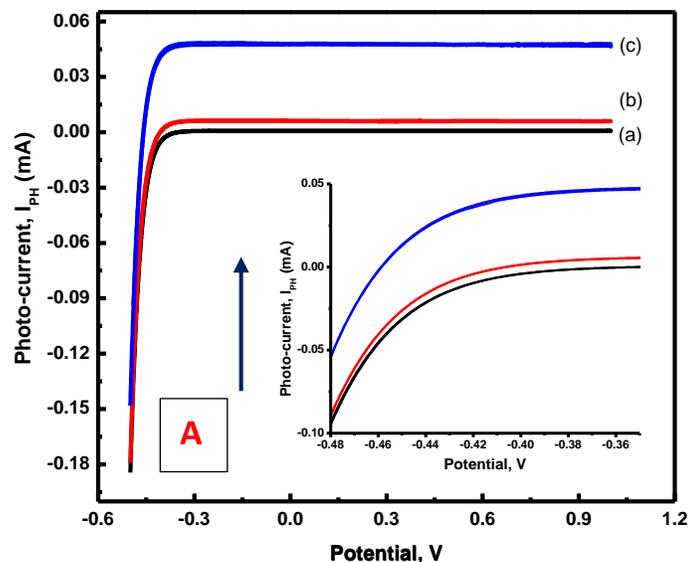


Figura A.6. (A) Espectro de absorción de energía del foto-diodo durante iluminación con un haz de rayo láser ($\lambda = 632.8$ nm) de 710.3 W/m², señal obtenida mediante la termopila y (B) análisis mediante ecuación de Tauc para modelos de transición directa (195).

A.3. Barrido de potencial. Voltametría lineal

Los experimentos fueron llevados a cabo para obtener un perfil de foto-corriente I_{PH} (mA) versus potencial E (mV) en un intervalo desde -0.5 a 1.0 V en dirección catódica como se muestra en la Figura A.7 -a. Se puede observar que existe un incremento en la foto-corriente derivado del aumento de la intensidad del haz luminoso (Fig. A.7 -a y b) con respecto a condiciones en oscuridad (c), así como un desplazamiento del potencial cuando la densidad de corriente es cero ($j=0$) como se detalla en la Figura A.8 -a y b (137). El desplazamiento del potencial de equilibrio fue de -0.059 y -0.11 V con respecto a las condiciones de oscuridad para una intensidad de irradiación del haz de 94.1 y 710.3 W/m² respectivamente.



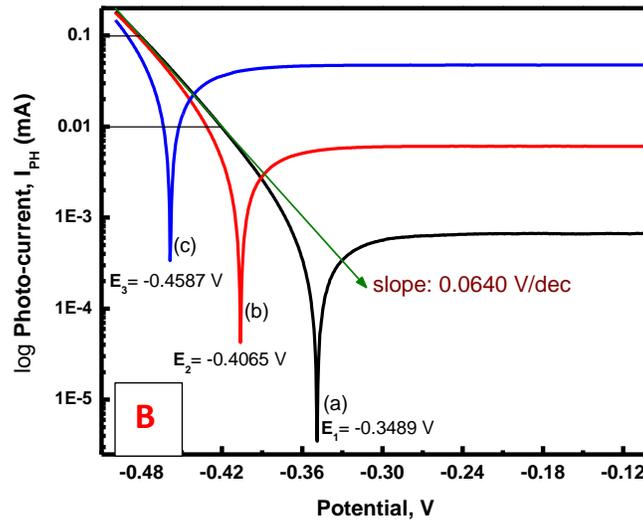


Figura A.7. Voltametría cíclica en sentido catódico para diodo Si y desplazamientos de potencial, donde: (a) oscuridad, (b) haz de rayo láser 94.1 W/m^2 y (c) haz de intensidad 710.3 W/m^2 . Velocidad de barrido 5 mV/seg .

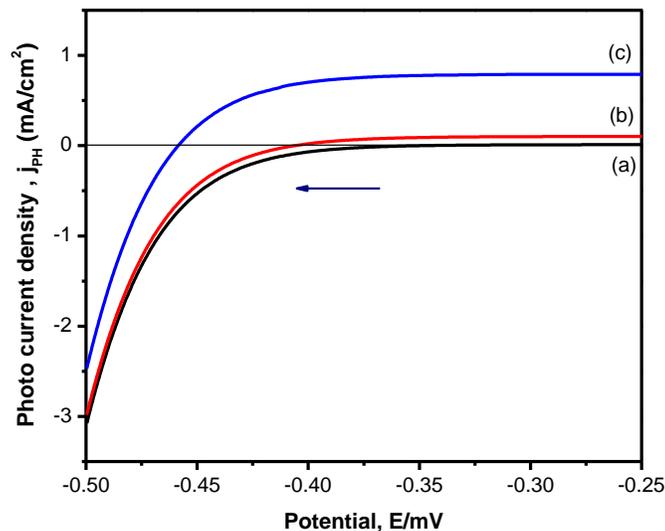


Figura A.8. Desplazamientos del potencial de equilibrio versus la densidad de corriente del foto-diodo. (a) Oscuridad, (b) haz de rayo láser 94.1 W/m^2 y (c) haz de intensidad 710.3 W/m^2 . Velocidad de barrido 5 mV/seg .



En este contexto, las propiedades eléctricas y ópticas se encuentran vinculadas al material empleado o concentración de impurezas. El modelo matemático empleado para analizar un diodo, es el modelo de Shockley, donde se relaciona la corriente de saturación (i_0) con la función trabajo que representa los cambios de potencial en función del diodo:

$$j_{th} = A^* T^2 e^{\frac{-\Phi_B}{kT}}$$

Donde: $A^* = \frac{4\pi q k_B^2}{h^3} \left(\frac{m}{m_e}\right) \cong 1$ en este caso, A=constante de Richarson.

Y la densidad total se expresa: $j_{tot} = j_{SC \rightarrow M} - j_{M \rightarrow SC}$

$$j_{tot} = \left(A^* T^2 \exp \left[\frac{-\Phi_{B,SC \rightarrow M}}{k_B T} \right] \right) - \left(A^* T^2 \exp \left[\frac{-\Phi_{B,M \rightarrow SC}}{k_B T} \right] \right)$$

En condiciones termodinámicas $j_{tot}=0$, por tanto:

$$\Phi_{B,M \rightarrow SC} \equiv \Phi_B \quad \text{Y} \quad \Phi_{B,SC \rightarrow M} \equiv \Phi_B - qV$$

Sustituyendo se obtiene:

$$j_{tot} = \left(A^* T^2 \exp \left[\frac{-\Phi_B}{k_B T} \right] \right) * \left[\exp^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right]$$

$$j_{tot} = j_0 \left[\exp^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right]$$

Para los cálculos se tomaron en cuenta los datos obtenidos de la gráfica 8b en condiciones de oscuridad e iluminación a 710.3 W/m^2 (c), donde:

$$I_0 = 6 \times 10^{-4} \text{ mA}$$

$$I_{ph} = 0.048 \text{ mA}$$



$$I_T = I_d + I_{ph} , \quad I_T = 6 \times 10^{-4} + 0.048$$

$$mA \rightarrow I_T = \mathbf{0.0486 \text{ mA}}$$

A partir de las condiciones anteriores, se puede evaluar el diodo en condiciones de oscuridad e iluminación para conocer el foto-potencial y finalmente relaciona la calidad del diodo:

$$V_{ph} = \frac{Ak_B T}{q} \ln \left(\frac{j_{ph}}{j_0} + 1 \right) \approx \frac{Ak_B T}{q} \ln \left(\frac{j_{ph}}{j_0} \right) = 0$$

$$V_{ph} = \frac{AkT}{e} \ln \left(\frac{j_{ph}}{j_0} \right) \rightarrow V_{ph} = (1 * 0.026V) \ln \left(\frac{0.048mA}{6.0 \times 10^{-4}mA} \right) , V_{ph} = \mathbf{0.114 \text{ V}}$$

Para el cálculo de la eficiencia se ha calculado la potencia ($P=V \times I_{ph}$) del dispositivo a partir de la Figura A.9:

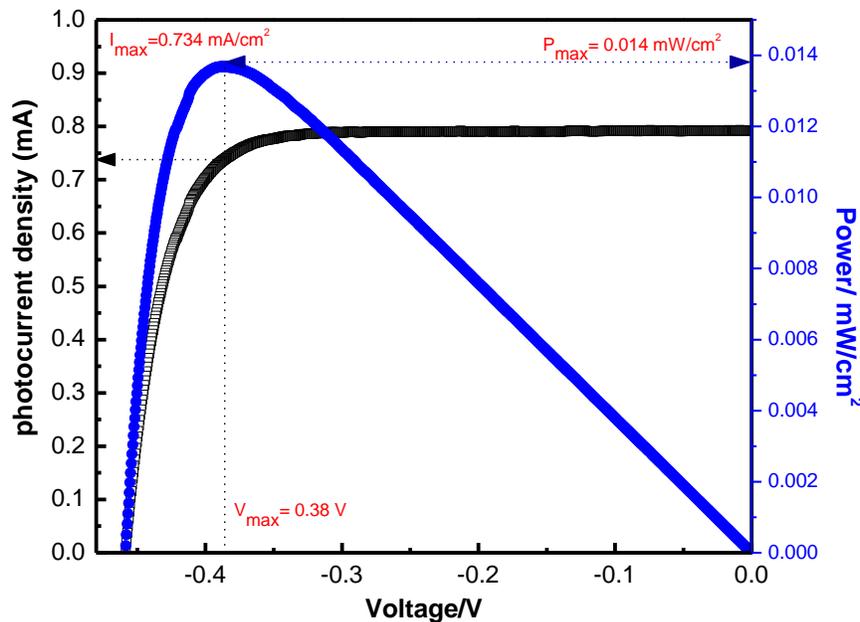


Figura A.9. Potencia del foto-detector de Si para las condiciones de iluminación con rayo láser (632.8nm) a una intensidad de irradiación de 710.3 W/m².



$$\eta = \frac{V_{ph} I_{sc} FF}{P_l}, \text{ donde } FF = \frac{V_{max} I_{max}}{V_{ph} I_c} \text{ por tanto: } \eta = \frac{V_{max} I_{max}}{P_l}$$

$$\eta = 18.35\%$$

A.4. Espectroscopía de Impedancia

Para la evaluación de la foto-sensibilidad de la interfaz SC-SC se aplicó un potencial de -0.3V en un intervalo de frecuencia desde 300kHz a 100mHz, en condiciones de oscuridad e iluminación. La Figura A.10 ilustra claramente el efecto de la sobretensión η al incrementar la fotocorriente I_{PH} con cambios en el semicírculo formado debido a un aumento de flujo de electrones:

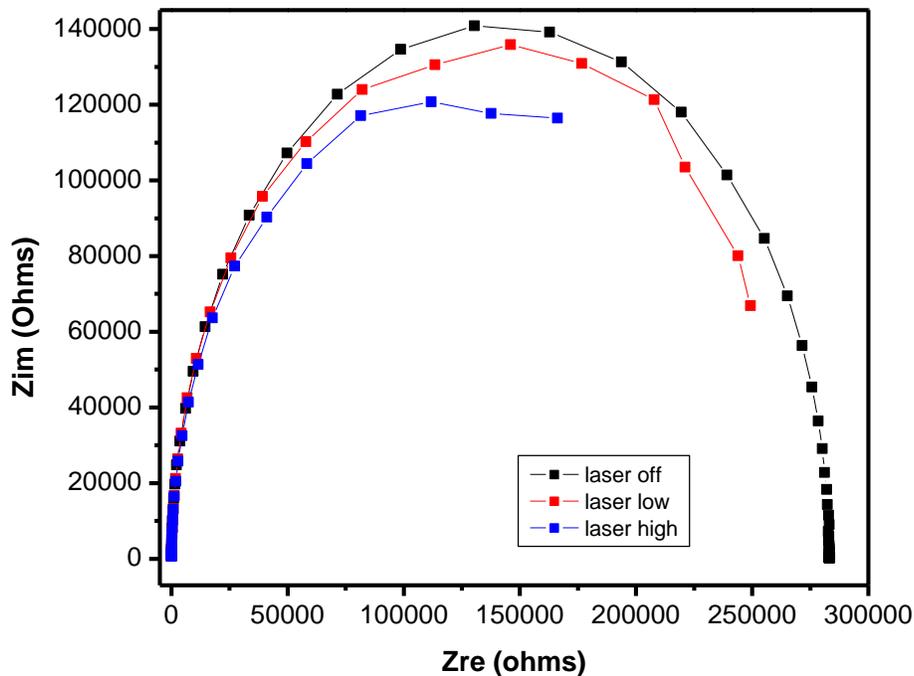


Figura A.10. Impedancia imaginaria (Z_{im}) como función de la impedancia real (Z_{re}) al mantener un potencial aplicado de -0.3V.



En el perfil Zim vs Zre, la resistencia a la transferencia de carga disminuye al aumentar la intensidad del haz de luz, es decir que la interfaz es excitada con el flujo de fotones debido a su relación por el efecto de foto-corriente (I_{PH}) ilustrado en la Figura 7.A. Bajo este contexto, se puede verificar mediante diversas técnicas electroquímicas la naturaleza implicada en un acoplamiento interfacial y por tanto, analizar los cambios en la función trabajo (ϕ), desplazamientos de potencial y corriente de saturación (i_0) producida.

A.5. Conclusiones de la alineación del espectro de la lámpara.

Durante la evaluación del diodo de silicio, se pudo observar que la calidad del mismo puede estudiarse a partir del modelo de Shockley tal como fue demostrado mediante los desplazamientos de potencial y fotocorriente, los cuales se promueven debido al flujo de electrones y la disminución de la barrera de Schottky. Por otra parte, durante la calibración del espectro de la lámpara se llevó a cabo la corrección y normalización de la posición del pico de un haz a una longitud de onda conocida lo que permitió la calibración del espectro de la lámpara mediante 2 detectores de irradiación. Se pudo observar que ambos detectores (termopila y foto-radiómetro) son sensibles a la absorción de energía en el espectro UV-visible, sin embargo el tiempo de respuesta por medio del foto-radiómetro es menor con respecto a la termopila. Debido a esto se realizó una corrección de posición del espectro con respecto a la señal obtenida por el fabricante.



REFERENCIAS

1. Ma Y, Wang X, Jia Y, Chen X, Han H, Li C. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chem Rev.* 2014;114(19):9987–10043.
2. Çelik D, Yıldız M. Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles. *Int J Hydrogen Energy.* 2017;42(36):23395–401.
3. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature.* 1972;238(5358):37–8.
4. Cargnello M, Gordon TR, Murray CB. Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals. 2014;
5. Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chem Rev.* 2007;107(7):2891–959.
6. Chen X. Introduction: Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials. *Chem Rev.* 2014;114:9281–2.
7. Clarizia L, Spasiano D, Di Somma I, Marotta R, Andreozzi R, Dionysiou DD. Copper modified-TiO₂ catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review. *Int J Hydrogen Energy.* 2014;39(30):16812–31.
8. Meng Q, Wang T, Liu E, Ma X, Ge Q, Gong J. Understanding electronic and optical properties of anatase TiO₂ photocatalysts co-doped with nitrogen and transition metals. *Phys Chem Chem Phys [Internet].* 2013;15(24):9549. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp51476e>
9. Portillo-Vélez NS, Olvera-Neria O, Hernández-Pérez I, Rubio-Ponce A. Localized electronic states induced by oxygen vacancies on anatase TiO₂ (101) surface. *Surf Sci [Internet].* 2013;616:115–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2013.06.006>
10. Herdiansyah H, Soepandji BS, Seda FS, Dewi O. Conflict Management of



Renewable Natural Resources in the Border of Indonesia-Malaysia: Sustainable Environmental Approach. *Procedia Environ Sci* [Internet]. 2014;20:444–50. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878029614000577>

11. Ocelík P, Osička J. The framing of unconventional natural gas resources in the foreign energy policy discourse of the Russian Federation. *Energy Policy*. 2014;72:97–109.
12. Kale R V., Pohekar SD. Electricity demand and supply scenarios for Maharashtra (India) for 2030: An application of long range energy alternatives planning. *Energy Policy* [Internet]. 2014;72:1–13. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2014.05.007>
13. Mori N, Takahashi T, Kambayashi T, Kubo H, Hamaguchi C, Eaves L, et al. Study of electron-hole generation and recombination in semiconductors using the Osaka free electron laser. *Phys B Condens Matter*. 2002;314(1–4):431–6.
14. Herrmann J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today* [Internet]. 1999;53(1):115–29. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001078>
15. Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catal Today*. 1995;24(1–2):157–64.
16. Guillard C, Lachheb H, Houas A, Ksibi M, Elaloui E, Herrmann JM. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2003;158(1):27–36.
17. Karunakaran C, Dhanalakshmi R. Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2008;92(11):1315–21.
18. Zhang H, Banfield JF. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂. *Chem Rev*.



2014;114(19):9613–44.

19. Kubo T, Orita H, Nozoye H. Surface structures of rutile TiO₂ (011). J Am Chem Soc. 2007;129(34):10474–8.
20. Fattakhova-Rohlfing D, Zaleska A, Bein T. Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials. Chem Rev. 2014;114(19):9487–558.
21. Idriss H, Lusvardi VS, Barteau MA. Two routes to formaldehyde from formic acid on TiO₂ (001) surfaces. Surf Sci [Internet]. 1996;348(1–2):39–48. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-3VR7891-3C/2/b3856bde6f1c850999b9679a62c68550>
22. Muir JMR, Idriss H. Study of the interaction of formic acid, formaldehyde and formamide with the bulk terminated (1 × 1) and reconstructed (2 × 1) surfaces of rutile TiO₂(011). Surf Sci. 2013;
23. Gliński M, Koziół A, Łomot D, Kaszkur Z. Catalytic ketonization over oxide catalysts. Part XII. Selective reduction of carboxylic acids by formic acid. Appl Catal A Gen. 2007;
24. Zhao F, Yan F, Qian Y, Xu Y, Ma an. Roughened TiO₂ film electrodes for electrocatalytic reduction of oxalic acid to glyoxylic acid. J Electroanal Chem. 2013;698:31–8.
25. Reddy M V., Adams S, Liang GTJ, Mingze IF, Van Tu An H, Chowdari BVR. Low temperature molten salt synthesis of anatase TiO₂ and its electrochemical properties. Solid State Ionics [Internet]. 2014;262:120–3. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.030>
26. Janáky C, Rajeshwar K. The role of (photo)electrochemistry in the rational design of hybrid conducting polymer/semiconductor assemblies: From fundamental concepts to practical applications. Prog Polym Sci. 2015;
27. Rengaraj S, Li XZ. Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂



- nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger. *Chemosphere*. 2007;66(5):930–8.
28. Liu L, Li X, Dutta PK, Wang J. Room temperature impedance spectroscopy-based sensing of formaldehyde with porous TiO₂ under UV illumination. *Sensors Actuators, B Chem* [Internet]. 2013;185:1–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.090>
 29. Akella AK, Saini RP, Sharma MP. Social, economical and environmental impacts of renewable energy systems. *Renew Energy* [Internet]. 2009;34(2):390–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2008.05.002>
 30. International Energy Agency. *Energy, Climate Change and Environment 2016 Insights*. 2016;133. Available from: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/ECCE2016.pdf>
 31. Zhang Q, Cao G. Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Today*. 2011;6(1):91–109.
 32. Kamat P V., Tvrđy K, Baker DR, Radich JG. Beyond photovoltaics: Semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells. *Chem Rev*. 2010;110(11):6664–88.
 33. Nozik AJ. Nanoscience and nanostructures for photovoltaics and solar fuels. *Nano Lett*. 2010;10(8):2735–41.
 34. Forgacs E, Cserháti T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ Int*. 2004;30(7):953–71.
 35. Bensalah, Quiroz MA, Martínez-Huitle CA. Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing alphazurine A dye. *Chem Eng J*. 2009;149:348–52.
 36. Walker GM, Weatherley LR. COD removal from textile industry effluent: Pilot plant studies. *Chem Eng J*. 2001;84(2):125–31.



37. Raghu S, Lee CW, Chellammal S, Palanichamy S, Basha CA. Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents-A comparative approach. *J Hazard Mater.* 2009;171(1–3):748–54.
38. Gupta H. PAH determination in effluent and sludge samples of paper industry. *Environ Technol Innov* [Internet]. 2018;9:115–21. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.11.009>
39. Moreno-Dávila IMM, Herrera-Ramírez EB, Rodríguez-Garza MM, Garza-García Y, Ríos-González LJ. Bio-hydrogen production by SSF of paper industry wastes using anaerobic biofilms: A comparison of the use of wastes with/without pretreatment. *Int J Hydrogen Energy.* 2017;2:2–8.
40. Barros WRP, Franco PC, Steter JR, Rocha RS, Lanza MRV. Electro-Fenton degradation of the food dye amaranth using a gas diffusion electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine. *J Electroanal Chem* [Internet]. 2014;722–723:46–53. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.03.027>
41. Boga C, Delpivo C, Ballarin B, Morigi M, Galli S, Micheletti G, et al. Investigation on the dyeing power of some organic natural compounds for a green approach to hair dyeing. *Dye Pigment* [Internet]. 2013;97(1):9–18. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.11.020>
42. Kim KH, Kabir E, Jahan SA. The use of personal hair dye and its implications for human health. *Environ Int* [Internet]. 2016;89–90:222–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.01.018>
43. Guivarch E, Trevin S, Lahitte C, Oturan MA. Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. *Environ Chem Lett.* 2003;1(1):38–44.
44. Belalcázar-Saldarriaga A, Prato-Garcia D, Vasquez-Medrano R. Photo-Fenton processes in raceway reactors: Technical, economic, and environmental implications during treatment of colored wastewaters. *J Clean Prod* [Internet]. 2018;182:818–29. Available from:



<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652618303639>

45. Martínez-Huitle CA, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl Catal B Environ.* 2009;87(3–4):105–45.
46. Rivera M, Pazos M, Sanromán MÁ. Development of an electrochemical cell for the removal of Reactive Black 5. *Desalination* [Internet]. 2011;274(1–3):39–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.074>
47. Banerjee P, DasGupta S, De S. Removal of dye from aqueous solution using a combination of advanced oxidation process and nanofiltration. *J Hazard Mater.* 2007;140(1–2):95–103.
48. Montero GA, Smith CB, Hendrix WA, Butcher DL. Supercritical fluid technology in textile processing: An overview. *Ind Eng Chem Res.* 2000;39(12):4806–12.
49. Lotito AM, Fratino U, Bergna G, Di Iaconi C. Integrated biological and ozone treatment of printing textile wastewater. *Chem Eng J* [Internet]. 2012;195–196:261–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.006>
50. Gottlieb A, Shaw C, Smith A, Wheatley A, Forsythe S. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *J Biotechnol.* 2003;101(1):49–56.
51. Liang J, Ning X an, Kong M, Liu D, Wang G, Cai H, et al. Elimination and ecotoxicity evaluation of phthalic acid esters from textile-dyeing wastewater. *Environ Pollut* [Internet]. 2017;231:115–22. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.006>
52. Chowdhary P, Raj A, Bharagava RN. Environmental pollution and health hazards from distillery wastewater and treatment approaches to combat the environmental threats: A review. *Chemosphere* [Internet]. 2018;194:229–46. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.163>



53. Hasanbeigi A, Price L. A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. J Clean Prod [Internet]. 2015;95:30–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.079>
54. Poznyak T, Bautista GL, Chaírez I, Córdova RI, Ríos LE. Decomposition of toxic pollutants in landfill leachate by ozone after coagulation treatment. J Hazard Mater. 2008;
55. De los Santos Ramos W, Poznyak T, Chairez I, Córdova R. I. Remediation of lignin and its derivatives from pulp and paper industry wastewater by the combination of chemical precipitation and ozonation. J Hazard Mater. 2009;
56. Franco M, Chairez I, Poznyak T, Poznyak A. BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. J Environ Manage. 2012;
57. Rodríguez JL, Valenzuela MA, Pola F, Tiznado H, Poznyak T. Photodeposition of Ni nanoparticles on TiO₂ and their application in the catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. J Mol Catal A Chem. 2012;
58. Rodríguez JL, Valenzuela MA, Poznyak T, Lartundo L, Chairez I. Reactivity of NiO for 2,4-D degradation with ozone: XPS studies. J Hazard Mater. 2013;
59. Rodríguez JL, Valenzuela MA, Tiznado H, Poznyak T, Flores E. Synthesis of nickel oxide nanoparticles supported on SiO₂ by sensitized liquid phase photodeposition for applications in catalytic ozonation. J Mol Catal A Chem. 2014;392:39–49.
60. Rodríguez JL, Poznyak T, Valenzuela MA, Tiznado H, Chairez I. Surface interactions and mechanistic studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalytic ozonation in presence of Ni/TiO₂. Chem Eng J. 2013;
61. Chollier-Brym MJ, Epron F, Lamy-Pitara E, Barbier J. Catalytic and electrocatalytic oxidation of oxalic acid in aqueous solutions of different compositions. J Electroanal Chem [Internet]. 1999;474(2):147–54. Available



from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072899003289>

62. Araña J, Garriga I Cabo C, Doña-Rodríguez JM, González-Díaz O, Herrera-Melián JA, Pérez-Peña J. FTIR study of formic acid interaction with TiO₂ and TiO₂ doped with Pd and Cu in photocatalytic processes. *Appl Surf Sci.* 2004;239(1):60–71.
63. McMurray TA, Byrne JA, Dunlop PSM, Winkelman JGM, Eggins BR, McAdams ET. Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO₂films. *Appl Catal A Gen.* 2004;
64. Mrowetz M, Selli E. Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO₂ and ZnO water suspensions. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2006;180(1–2):15–22.
65. Wang XM, Xia YY. The influence of the crystal structure of TiO₂ support material on Pd catalysts for formic acid electrooxidation. *Electrochim Acta.* 2010;55(3):851–6.
66. Ahmar H, Fakhari AR, Nabid MR, Rezaei SJT, Bide Y. Electrocatalytic oxidation of oxalic acid on palladium nanoparticles encapsulated on polyamidoamine dendrimer-grafted multi-walled carbon nanotubes hybrid material. *Sensors Actuators, B Chem* [Internet]. 2012;171–172:611–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.041>
67. YI Q, XIAO X, LIU Y. Hydrothermal synthesis of titanium-supported nanoporous palladium–copper electrocatalysts for formic acid oxidation and oxygen reduction reaction. *Trans Nonferrous Met Soc China* [Internet]. 2013;23(4):1184–90. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632613625820>
68. Gilman S. Coulometric study of rates of oxalic acid adsorption at a polycrystalline Platinum Electrode. *J Electroanal Chem.* 2013;692:53–9.
69. Wang F, Yan X, Xu M, Li S, Fang W. Electrochemical performance and



- electroreduction of maleic acid on Ce-doped nano-TiO₂film electrode. *Electrochim Acta* [Internet]. 2013;97:253–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.009>
70. Zhao H, Wang Y, Tang Q, Wang L, Zhang H, Quan C, et al. Pt catalyst supported on titanium suboxide for formic acid electrooxidation reaction. *Int J Hydrogen Energy*. 2014;39(18):9621–7.
71. Tan Y, Zhang S, Shi R, Wang W, Liang K. Visible light active Ce/Ce₂O/CeO₂/TiO₂ nanotube arrays for efficient hydrogen production by photoelectrochemical water splitting. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2016;41(12):5437–44. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915314142>
72. Villarreal TL, Bogdanoff P, Salvador P, Alonso-Vante N. Photocatalytic oxidation on nanostructured chalcogenide modified titanium dioxide. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2004;83(4):347–62.
73. Jakob M, Levanon H, Kamat P V. Charge distribution between UV-irradiated TiO_n 2 and gold nanoparticles: Determination of shift in the Fermi level. *Nano Lett*. 2003;3(3):353–8.
74. Subramanian V, Wolf EE, Kamat P V. Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2004;126(15):4943–50. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15080700>
75. COP 21. Report of the Conference of the Parties on its twenty-first session, held in Paris from 30 November to 13 December 2015. *Unfccc*. 2015;01192(February):Al-Homoud, M. S. (2001). Computer-aided building e.
76. Hanley ES, Deane JP, Gallachóir BPÓ. The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives. *Renew Sustain Energy Rev* [Internet]. 2018;82(October 2017):3027–45. Available from:



<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.034>

77. Corbo P, Migliardini F, Veneri O. Hydrogen Fuel Cells for Road Vehicles. Vol. 11, Green Energy and Technology. 2011.
78. Badea G, Naghiu GS, Giurca I, Aşchilean I, Megyesi E. Hydrogen Production Using Solar Energy - Technical Analysis. Energy Procedia [Internet]. 2017;112(October 2016):418–25. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1097>
79. Maeda K, Domen K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. J Phys Chem Lett. 2010;1(18):2655–61.
80. Gupta NM. Factors affecting the efficiency of a water splitting photocatalyst: A perspective. Renew Sustain Energy Rev. 2017;71(July 2016):585–601.
81. Lianos P. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. Appl Catal B Environ [Internet]. 2017;210:235–54. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.067>
82. Sayama K, Mukasa K, Abe R, Abe Y, Arakawa H. Stoichiometric water splitting into H₂ and O₂ using a mixture of two different photocatalysts and an IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator under visible light irradiation. Chem Commun. 2001;(23):2416–7.
83. Chen S, Thind SS, Chen A. Nanostructured materials for water splitting - State of the art and future needs: A mini-review. Electrochem commun [Internet]. 2016;63:10–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2015.12.003>
84. Eftekhari A, Babu VJ, Ramakrishna S. Photoelectrode nanomaterials for photoelectrochemical water splitting. Int J Hydrogen Energy [Internet]. 2017;42(16):11078–109. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.029>



85. Bhattacharyya R, Misra A, Sandeep KC. Photovoltaic solar energy conversion for hydrogen production by alkaline water electrolysis: Conceptual design and analysis. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2017;133:1–13. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.057>
86. Ida S, Yamada K, Matsuka M, Hagiwara H, Ishihara T. Photoelectrochemical hydrogen production from water using p-type and n-type oxide semiconductor electrodes. *Electrochim Acta* [Internet]. 2012;82:397–401. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.174>
87. Hisatomi T, Takanabe K, Domen K. Photocatalytic Water-Splitting Reaction from Catalytic and Kinetic Perspectives. *Catal Letters* [Internet]. 2015;145(1):95–108. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-014-1397-z>
88. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem Rev* [Internet]. 1995;95(3):735–58. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00035a013>
89. Harris LA, Wilson RH. Semiconductors for Photoelectrolysis. *Annu Rev Mater Sci* [Internet]. 1978;8(1):99–134. Available from: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.ms.08.080178.000531>
90. Gratzel M, Gr M. Photoelectrochemical cells. *Nature*. 2001;414(6861):338–44.
91. Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2009;38(1):253–78. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B800489G>
92. Asahi R, Morikawa T, Irie H, Ohwaki T. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects. *Chem Rev*. 2014;114(19):9824–52.
93. Pokrant S, Dilger S, Landsmann S, Trottmann M. Size effects of cocatalysts in photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. *Mater Today Energy* [Internet]. 2017;5:158–63. Available from:



<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtener.2017.06.005>

94. Deshmukh PR, Sohn Y, Shin WG. Chemical synthesis of ZnO nanorods: Investigations of electrochemical performance and photo-electrochemical water splitting applications. *J Alloys Compd* [Internet]. 2017;711:573–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.030>
95. Tian M, Mahjouri-Samani M, Eres G, Sachan R, Yoon M, Chisholm MF, et al. Structure and Formation Mechanism of Black TiO₂ Nanoparticles. *ACS Nano*. 2015;9(10):10482–8.
96. Cell TP. Photoelectrochemical Hydrogen Production [Internet]. Vol. 102. 2012. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-1380-6>
97. Silva-Castro V, Durán-Álvarez JC, Mateos-Santiago J, Flores-Caballero AA, Lartundo-Rojas L, Manzo-Robledo A. Photo-electrochemical and interfacial-process analysis of WO₃ nanostructures supported on TiO₂: An approach to BPA oxidation. *Mater Sci Semicond Process* [Internet]. 2017;72(September):115–21. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.014>
98. Yilmaz P, Lacerda AM, Larrosa I, Dunn S. Photoelectrocatalysis of Rhodamine B and Solar Hydrogen Production by TiO₂ and Pd/TiO₂ Catalyst Systems. *Electrochim Acta* [Internet]. 2017;231:641–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.035>
99. Rajeshwar K, Osugi ME, Chanmanee W, Chenthamarakshan CR, Zaroni MVB, Kajitvichyanukul P, et al. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*. 2008;9(4):171–92.
100. Kumar KV, Porkodi K, Rocha F. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study. *Catal Commun*. 2008;9(1):82–4.
101. WANG D. Experimental Conditions for Valid Langmuir-Hinshelwood Kinetics.



- Chinese J Catal [Internet]. 2010;31(8):972–8. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1872206710600988>
102. Zhang J, Huang L, Lu Z, Jin Z, Wang X, Xu G, et al. Crystal face regulating MoS₂/TiO₂(001) heterostructure for high photocatalytic activity. *J Alloys Compd*. 2016;688:840–8.
103. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev*. 1995;95(1):69–96.
104. Giorgi G, Yamashita K. Electronic and Optical Properties of Low-Dimensional TiO₂: From Minority Surfaces to Nanocomposites. 2015;47–80. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/bk-2015-1196.ch002>
105. Dilli Z. Intrinsic and Extrinsic Semiconductors, Fermi-Dirac Distribution Function, the Fermi level and carrier concentrations Review: Charge Carriers in Semiconductors. *Enee*. 2009;313:1–8.
106. Joshi RK, Sehgal HK. Density of states near Fermi level in PbS nanoparticle films. *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures*. 2004;23(1–2):168–70.
107. Gelderman K, Lee L, Donne SW. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation. *J Chem Educ* [Internet]. 2007;84(4):685. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed084p685>
108. Zhang L, Jaroniec M. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2018;430:2–17. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.192>
109. Mamedov RK, Aslanova AR. Additional electric field in real trench MOS barrier Schottky diode. *Superlattices Microstruct* [Internet]. 2016;92:1–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2016.02.008>
110. Janardhanam V, Park YK, Ahn KS, Choi CJ. Carrier transport mechanism of Se/n-type Si Schottky diodes. *J Alloys Compd* [Internet]. 2012;534:37–41.



Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.031>

111. Xu Y, Schoonen MAA. The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals. *Am Mineral* [Internet]. 2000;85(3–4):543–56. Available from: <http://ammin.geoscienceworld.org/content/85/3-4/543%0Ahttp://ammin.geoscienceworld.org/content/85/3-4/543.full.pdf%0Ahttp://ammin.geoscienceworld.org/content/85/3-4/543.full.pdf+html?frame=sidebar>
112. Kong J, Lai X, Rui Z, Ji H, Ji S. Multichannel charge separation promoted ZnO/P25 heterojunctions for the photocatalytic oxidation of toluene. *Cuihua Xuebao/Chinese J Catal* [Internet]. 2016;37(6):869–77. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61093-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61093-2)
113. Wang L, Daoud WA. BiOI/TiO₂-nanorod array heterojunction solar cell: Growth, charge transport kinetics and photoelectrochemical properties. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2015;324:532–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.110>
114. King SW, French M, Xu G, French B, Jaehnig M, Bielefeld J, et al. Valence band offset and Schottky barrier at amorphous boron and boron carbide interfaces with silicon and copper. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2013;285(PARTB):545–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.090>
115. Sangiorgi N, Aversa L, Tatti R, Verucchi R, Sanson A. Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Opt Mater (Amst)* [Internet]. 2017;64:18–25. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.014>
116. Sfaelou S, Pop LC, Monfort O, Dracopoulos V, Lianos P. Mesoporous WO₃ photoanodes for hydrogen production by water splitting and Photo FuelCell operation. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2016;41(14):5902–7. Available from:



<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.063>

117. Beranek R. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials. *Adv Phys Chem.* 2011;2011(lv):80–3.
118. Bard AJ, Faulkner LR, York N, @bullet C, Brisbane W, Toronto SE. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications.* Electrochemistry. I. Faulkner, Larry R. 1944. 3-7 p.
119. Bott AW, Ph D. *Electrochemistry of Semiconductors.* *Sol Energy* [Internet]. 1964;8(4):136. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038092X64900799>
120. Bohrmann-Linde C, Tausch MW. Photogalvanic Cells for Classroom Investigations: A Contribution for Ongoing Curriculum Modernization. *J Chem Educ* [Internet]. 2003;80(12):1471. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/ed080p1471>
121. Radecka M. TiO₂ for photoelectrolytic decomposition of water. *Thin Solid Films.* 2004;451–452:98–104.
122. Rajeshwar K. Photoelectrochemistry and the environment. *J Appl Electrochem.* 1995;25(12):1067–82.
123. Bessegato GG, Guaraldo TT, de Brito JF, Brugnera MF, Zanoni MVB. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis.* 2015;6(5):415–41.
124. Cheng J, Zhang M, Wu G, Wang X, Zhou J, Cen K. Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ into Chemicals Using Pt-Modified Reduced Graphene Oxide Combined with Pt-Modified TiO₂ Nanotubes. *Environ Sci Technol.* 2014;48:7076–84.
125. Garcia-Segura S, Brillas E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of



- organic pollutants in wastewaters. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* [Internet]. 2017;31:1–35. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>
126. Vázquez-Cuchillo O, Cruz-López A, Bautista-Carrillo LM, Bautista-Hernández A, Martínez LMT, Lee SW. Synthesis of TiO₂ using different hydrolysis catalysts and doped with Zn for efficient degradation of aqueous phase pollutants under UV light. In: *Research on Chemical Intermediates*. 2010. p. 103–13.
127. Bettinelli M, Dallacasa V, Falcomer D, Fornasiero P, Gombac V, Montini T, et al. Photocatalytic activity of TiO₂ doped with boron and vanadium. *J Hazard Mater*. 2007;146:529–34.
128. Manzo-Robledo A, Cruz-López A, Caballero AAF, Zaldívar-Cadena AA, López M, Vázquez-Cuchillo O. Photoelectrochemical properties of sol-gel synthesized titanium dioxide nano-particles using different acids: X-ray photoelectron spectroscopy reveals the induced effect of hydrolysis precursor. *Mater Sci Semicond Process* [Internet]. 2015;31:94–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.11.020>
129. Cohen M. *X-Ray Diffraction Addison-Wesley Metallurgy Series*.
130. Lifshin E. *X-ray characterization of materials*. 1999. 261 p.
131. Ma Y, Zhang J, Tian B, Chen F, Wang L. Synthesis and characterization of thermally stable Sm,N co-doped TiO₂ with highly visible light activity. *J Hazard Mater* [Internet]. 2010;182(1–3):386–93. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.045>
132. Zhang J, Zhang L, Zhang J, Zhang Z, Wu Z. Effect of surface/bulk oxygen vacancies on the structure and electrochemical performance of TiO₂ nanoparticles. *J Alloys Compd*. 2015;
133. Wu CY, Lee YL, Lo YS, Lin CJ, Wu CH. Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating.



- Appl Surf Sci [Internet]. 2013;280:737–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.053>
134. Vázquez-Cuchillo O, Manzo-Robledo A, Zanella R, Elizondo-Villareal N, Cruz-López A. Characterization of NaTaO₃ synthesized by ultrasonic method. Ultrason Sonochem. 2013;20(1):498–501.
135. Watanabe A, Kasuya A. Effect of atmospheres on the open-circuit photovoltage of nanoporous TiO₂/poly(3-hexylthiophene) heterojunction solar cell. Thin Solid Films. 2005;483(1–2):358–66.
136. Radecka M, Wierzbicka M, Rekas M. Photoelectrochemical cell studied by impedance spectroscopy. Phys B Condens Matter. 2004;351(1–2):121–8.
137. Lana-Villarreal T, Straboni A, Pichon L, Alonso-Vante N. Photoelectrochemical characterization of p-type silicon electrodes covered with tunnelling nitride dielectric films. Thin Solid Films. 2007;515(18):7376–81.
138. Mokrane-Soualah S, Gago AS, Habrioux A, Alonso-Vante N. Mixed-oxide Ti_{1-x}W_xO₂ as support for (photo)-electrochemical processes. Appl Catal B Environ [Internet]. 2014;147:756–63. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.012>
139. Wu H, Zhang Z. Photoelectrochemical water splitting and simultaneous photoelectrocatalytic degradation of organic pollutant on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays. J Solid State Chem [Internet]. 2011;184(12):3202–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.10.012>
140. Xing G, Tang C, Zhang B, Zhao L, Su Y, Wang X. A highly uniform ZnO/NaTaO₃ nanocomposite: Enhanced self-sensitized degradation of colored pollutants under visible light. J Alloys Compd [Internet]. 2015;647:287–94. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.095>



141. Lachheb H, Puzenat E, Houas A, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Appl Catal B Environ.* 2002;39(1):75–90.
142. Bokhimi B, Morales A, Novaro O, López T, Sánchez E, Gómez R. Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel-TiO₂ crystalline phases. *J Mater Res.* 1995;10(11):2788–96.
143. Chang R. *Chemistry.* McGraw Hill. 2010;1062–84.
144. Marugán J, Christensen P, Egerton T, Purnama H. Influence of the synthesis pH on the properties and activity of sol-gel TiO₂ photocatalysts. *Int J Photoenergy.* 2008;2008:1–8.
145. Pacheco-Malagón G, Sanchez-Flores NA, Saniger-Blesa J, Baños L, Pérez-Romo P, Valente JS, et al. New synthesis technique of supported ZSM-5 using organo-alumino-silicic gels. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007;100(1–3):70–6.
146. Xie Y, Zhao X, Li Y, Zhao Q, Zhou X, Yuan Q. CTAB-assisted synthesis of mesoporous F-N-codoped TiO₂ powders with high visible-light-driven catalytic activity and adsorption capacity. *J Solid State Chem.* 2008;181(8):1936–42.
147. Ma T, Akiyama M, Abe E, Imai I. High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode. *Nano Lett.* 2005;5(12):2543–7.
148. Sakthivel S, Janczarek M, Kisch H. Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂. *J Phys Chem B.* 2004;108(50):19384–7.
149. Diwald O, Thompson TL, Zubkov T, Walck SD, Yates JT. Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO₂ (110) in Visible Light. *J Phys Chem B* [Internet]. 2004;108(19):6004–8. Available from:



<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp031267y>

150. Chen X, Burda C. Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles. *J Phys Chem B*. 2004;108(40):15446–9.
151. György E, Pérez del Pino A, Serra P, Morenza JL. Depth profiling characterisation of the surface layer obtained by pulsed Nd:YAG laser irradiation of titanium in nitrogen. *Surf Coatings Technol*. 2003;173(2–3):265–70.
152. Wang Y, Feng C, Zhang M, Yang J, Zhang Z. Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2010;100(1–2):84–90. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.015>
153. Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy [Internet]. Perkin-Elmer Corporation. 1992. 261 p. Available from: <https://www.cnyn.unam.mx/~wencel/XPS/MANXPS.pdf>
154. Corro G, Fierro JLG, Odilon VC. An XPS evidence of Pt⁴⁺ present on sulfated Pt/Al₂O₃ and its effect on propane combustion. *Catal Commun*. 2003;4(8):371–6.
155. Hsiang HI, Lin SC. Effects of aging on nanocrystalline anatase-to-rutile phase transformation kinetics. *Ceram Int*. 2008;34(3):557–61.
156. Chen G, Chen J, Song Z, Srinivasakannan C, Peng J. A new highly efficient method for the synthesis of rutile TiO₂. *J Alloys Compd* [Internet]. 2014;585:75–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.056>
157. Batal MA, Jneed FH. Tin oxide n-type semiconductor inverted to p-type semiconductor prepared by sol-gel method. *Energy Procedia*. 2011;6:1–10.
158. Myilsamy M, Murugesan V, Mahalakshmi M. Indium and cerium co-doped mesoporous TiO₂ nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic



activity. Appl Catal A Gen. 2015;

159. Yan QZ, Su XT, Huang ZY, Ge CC. Sol-gel auto-igniting synthesis and structural property of cerium-doped titanium dioxide nanosized powders. J Eur Ceram Soc. 2006;26(6):915–21.
160. Li FF, Liu DR, Gao GM, Xue B, Jiang YS. Improved visible-light photocatalytic activity of NaTaO₃ with perovskite-like structure via sulfur anion doping. Appl Catal B Environ [Internet]. 2015;166–167:104–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.049>
161. Yu Y, Wang E, Yuan J, Cao Y. Enhanced photocatalytic activity of titania with unique surface indium and boron species. Appl Surf Sci [Internet]. 2013;273:638–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.098>
162. Acevedo-Peña P, Vázquez G, Laverde D, Pedraza-Rosas JE, González I. Propiedades semiconductoras de películas anódicas de Ti: influencia de las transformaciones estructurales. Rev Latinoam Metal y Mater. 2010;30(2):201–9.
163. Caballero AAF. Instituto politecnico nacional. 2014;1:119. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15998525>
164. Zaleska A, Sobczak JW, Grabowska E, Hupka J. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. Appl Catal B Environ. 2008;78(1–2):92.
165. Viswanathan B, Raj KJA. Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. Indian J Chem - Sect A Inorganic, Phys Theor Anal Chem. 2009;48(10):1378–82.
166. Zayadi RA, Bakar FA. Comparative study on the performance of Au/F-TiO₂ photocatalyst synthesized from Zamzam water and distilled water under blue light irradiation. J Photochem Photobiol A Chem [Internet]. 2017;346:338–50.



Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.06.012>

167. Jiang C, Lee KY, Parlett CMA, Bayazit MK, Lau CC, Ruan Q, et al. Size-controlled TiO₂nanoparticles on porous hosts for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2016;521:133–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.004>
168. Bilgin Simsek E. Solvothermal synthesized boron doped TiO₂catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2017;200:309–22. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.016>
169. Singh AP, Kumari S, Shrivastav R, Dass S, Satsangi VR. Iron doped nanostructured TiO₂for photoelectrochemical generation of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2008;33(20):5363–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.041>
170. Lan X, Wang L, Zhang B, Tian B, Zhang J. Preparation of lanthanum and boron co-doped TiO₂by modified sol-gel method and study their photocatalytic activity. *Catal Today* [Internet]. 2014;224:163–70. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.062>
171. Xue X, Wang Y, Yang H. Preparation and characterization of boron-doped titania nano-materials with antibacterial activity. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2013;264:94–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.128>
172. Ma R, Jahurul Islam M, Amaranatha Reddy D, Kim TK. Transformation of CeO₂into a mixed phase CeO₂/Ce₂O₃nanohybrid by liquid phase pulsed laser ablation for enhanced photocatalytic activity through Z-scheme pattern. *Ceram Int* [Internet]. 2016;42(16):18495–502. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.186>
173. Rtimi S, Pulgarin C, Sanjines R, Nadtochenko V, Lavanchy JC, Kiwi J.



Preparation and Mechanism of Cu-Decorated TiO₂-ZrO₂ Films Showing Accelerated Bacterial Inactivation. ACS Appl Mater Interfaces. 2015;7(23):12832–9.

174. Zhang W, Xiao X, Zheng L, Wan C. Fabrication of TiO₂/MoS₂@zeolite photocatalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange under visible light. Appl Surf Sci [Internet]. 2015;358:468–78. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.054>
175. Lee JM, Kim SJ, Kim JW, Kang PH, Nho YC, Lee YS. A high resolution XPS study of sidewall functionalized MWCNTs by fluorination. J Ind Eng Chem. 2009;15(1):66–71.
176. Rtimi S, Baghriche O, Pulgarin C, Sanjines R, Kiwi J. Design, testing and characterization of innovative TiN–TiO₂ surfaces inactivating bacteria under low intensity visible light. RSC Adv [Internet]. 2012;2(23):8591. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ra20559a>
177. Hench LL, West JK. The Sol-Gel Process. Chem Rev. 1990;90(1):33–72.
178. Zaleska A, Grabowska E, Sobczak JW, Gazda M, Hupka J. Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix. Appl Catal B Environ. 2009;89(3–4):469–75.
179. Bêche E, Charvin P, Perarnau D, Abanades S, Flamant G. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce xTiyOz). In: Surface and Interface Analysis. 2008. p. 264–7.
180. Shan W, Liu F, He H, Shi X, Zhang C. A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. Appl Catal B Environ. 2012;
181. Ruiz-Preciado MA, Caballero AAF, Robledo AM, Morales-Acevedo A. Nanostructured NiTiO₃ as a Catalytic Material for Methanol Electrochemical Oxidation in Alkaline Conditions. J Electrochem Soc [Internet].



2018;165(3):H84–90.

Available

from:

<http://jes.ecsdl.org/lookup/doi/10.1149/2.0331803jes>

182. Abadias G, Gago AS, Alonso-Vante N. Structural and photoelectrochemical properties of Ti_{1-x}W_xO₂ thin films deposited by magnetron sputtering. *Surf Coatings Technol* [Internet]. 2011;205(SUPPL. 2):S265–70. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.02.011>
183. Stamenkovic V, Markovic NM, Ross PN. Structure-relationships in electrocatalysis: Oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and Pt(100) in solutions containing chloride ions. *J Electroanal Chem*. 2001;500(1–2):44–51.
184. Radecka M, Rekas M, Trenczek-Zajac A, Zakrzewska K. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. *J Power Sources*. 2008;181(1):46–55.
185. Zhou X, Jin B, Zhang S, Wang H, Yu H, Peng F. Preparation of boron and phosphor co-doped TiO₂ nanotube arrays and their photoelectrochemical property. *Electrochem Commun* [Internet]. 2012;19(1):127–30. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2012.03.020>
186. Pastor E, Le Formal F, Mayer MT, Tilley SD, Francàs L, Mesa CA, et al. Spectroelectrochemical analysis of the mechanism of (photo)electrochemical hydrogen evolution at a catalytic interface. *Nat Commun*. 2017;8.
187. Zhang X, Chandra D, Kajita M, Takahashi H, Dong L, Shoji A, et al. Facile and simple fabrication of an efficient nanoporous WO₃ photoanode for visible-light-driven water splitting. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2014;39(35):20736–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.062>
188. Ramírez-Aparicio J, Samaniego-Benítez JE, Ramírez-Bon R. TiO₂-chabazite semiconductor composites for photocatalytic degradation of rhodamine under sunlight irradiation. *Sol Energy*. 2016;139:258–65.



189. Zimbone M, Cacciato G, Boutinguiza M, Privitera V, Grimaldi MG. Laser irradiation in water for the novel , scalable synthesis of black TiO_x photocatalyst for environmental remediation. 2017;196–202.
190. Subrahmanyam M, Kaneco S, Alonso-Vante N. A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C1-C3 selectivity. Appl Catal B Environ. 1999;23(2–3):169–74.
191. Hayeeye F, Sattar M, Chinpa W, Sirichote O. Kinetics and thermodynamics of Rhodamine B adsorption by gelatin/activated carbon composite beads. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp [Internet]. 2017;513:259–66. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.052>
192. Semiconductors V. Vishay Semiconductors Silicon PIN Photodiode , RoHS Compliant TEST CONDITION SYMBOL Silicon PIN Photodiode , RoHS Compliant SYMBOL. 2002;386–90.
193. Kanemitsu Y. Light Emission from Silicon Nanoparticles and Related Materials. Compr Semicond Sci Technol [Internet]. 2011;196–212. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6RB3-51WFHVJ-21/2/82c2a2c2ab5bfda7490a56b391058c69>
194. Totsuka D, Yanagida T, Fukuda K, Kawaguchi N, Fujimoto Y, Pejchal J, et al. Performance test of Si PIN photodiode line scanner for thermal neutron detection. Nucl Instruments Methods Phys Res Sect A Accel Spectrometers, Detect Assoc Equip [Internet]. 2011;659(1):399–402. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2011.08.014>
195. Erkus M, Senel O, Serincan U. Structural, optical and electrical characterization of InAs_{0.83}Sb_{0.17}p-π-n photodetector grown on GaAs substrate. Thin Solid Films [Internet]. 2016;616:141–4. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.08.011>



Índice de figuras

Figura	Contenido	Página
1.1	<i>Uso y obtención del hidrógeno dentro de las fuentes de energía renovables.</i>	13
1.2	<i>Diagrama de bandas de energía durante la electrólisis del agua (water splitting) vía fotocatalítica en un solo paso.</i>	14
1.3	<i>Diagrama de bandas de energía durante la electrólisis del agua en dos pasos, mediante el uso de 2 fotocatalizadores.</i>	15
1.4	<i>Electrólisis de la molécula del agua a partir de un co-catalizador (composito)</i>	16
1.5	<i>Proceso redox foto-electroquímico en medio acuoso, por: (a) reformamiento en presencia de un agente de sacrificio y (b) reformamiento en celda foto-electroquímica para la oxidación de un compuesto orgánico en medio acuoso y generación de hidrógeno.</i>	19
1.6	<i>Mecanismo de separación de portadores de carga (huecos / electrones), cuando la energía de iluminación es mayor que la energía de banda prohibida (E_g) para promover la reacción óxido-reducción.</i>	21
1.7	<i>Alineación de bandas de energía y distribución de la densidad de portadores de carga en función del tipo de semiconductor. (a) Semiconductor intrínseco, (b) tipo "n" y (c) tipo "p".</i>	27
1.8	<i>Band bending de un semiconductor intrínseco antes y después del contacto con el electrolito soporte, donde la energía de vacío absoluta es cero. A es la afinidad electrónica, X la electronegatividad, I la energía de ionización y E_g la energía de la banda prohibida</i>	29
1.9	<i>Tipos de hetero-uniones y sus mecanismos de transferencia de cargas propuestos como resultado de un campo eléctrico existente entre ellos (V_{FB}).</i>	30
1.10	<i>Interfaz SC-electrolito (semiconductor tipo n) (a) antes y (b) después de establecer el equilibrio. D_{red} y D_{ox} corresponden a las funciones de distribución de la densidad de estados para especies reducidas y oxidadas, respectivamente</i>	33



1.11	<i>Desdoblamiento de bandas de energía para un semiconductor de tipo (a) n y (b) p en equilibrio con el electrolito.</i>	34
1.12	<i>Mecanismos de separación de cargas durante procesos redox foto-electrocatalíticos en semiconductores (a) Tipo n y (b) Tipo p.</i>	38
2.1	<i>Metodología experimental de trabajo.</i>	40
2.2	<i>Perfil de Cronoamperometría I versus tiempo</i>	51
2.3	<i>Ensamble del sistema foto catalítico. 1) Lámpara de Xe, 300W/cm², 2) filtro de agua con ventana de cuarzo, 3) reactor catalítico de vidrio, 4) capilar para purga de oxígeno, 5) foto-radiómetro LP-471 RAD y 6) entrada de flujo de O₂. Volumen del reactor: 30 mL.</i>	52
2.4	<i>Espectro de absorción de una solución acuosa de acid Yellow 17 (10 ppm) en presencia de películas de TiO₂ bajo irradiación UV-Vis a diferentes intervalos de tiempo.</i>	53
3.1	<i>Patrones de difracción de rayos X de TiO₂ sintetizado con diferentes catalizadores de hidrólisis y tratados a 400°C, (a) TiO₂-HNO₃, (b) TiO₂-CH₃COOH y (c) TiO₂-H₃PO₄.</i>	55
3.2	<i>Microscopía electrónica de transmisión para TiO₂ sintetizado con diferentes catalizadores de hidrólisis y tratados a 400°C, (a) TiO₂-HNO₃, (b) TiO₂-CH₃COOH, (c) TiO₂-H₃PO₄ y (d) distribución del tamaño de partícula.</i>	57
3.3	<i>Banda prohibida para TiO₂ sintetizado con diferentes catalizadores de hidrólisis y tratados a 400°C, (a) TiO₂-H₃PO₄, (b) TiO₂-CH₃COOH y (c) TiO₂-HNO₃.</i>	58
3.4	<i>Isotermas de adsorción-desorción para TiO₂ sintetizado con diferentes catalizadores de hidrólisis y tratados a 400°C, (a) TiO₂- HNO₃, (b) TiO₂-CH₃COOH y (c) TiO₂-H₃PO₄.</i>	59
3.5	<i>Espectros de alta resolución (XPS) para TiO₂ sintetizado por la ruta sol-gel en regiones correspondientes a (a) N 1s, (b) O 1s y (c) Ti 2p.</i>	61



3.6	<i>Perfiles Log i versus E (pendientes de Tafel) para las muestras en estudio, obtenidos en presencia de 0.1M de KCl y a velocidad de barrido de 5 mV/s. (a) HNO₃, (b) CH₃COOH y (c) H₃PO₄.</i>	62
3.7	<i>Perfiles 1/C² versus potencial aplicado (E) para TiO₂ preparado empleando diferentes precursores de hidrólisis, en presencia de 0.1 M de KCl.</i>	63
3.8	<i>Transitorios de corriente obtenidos en condiciones de iluminación con luz UV. Electrolito soporte 0.1M de KCl.</i>	64
3.9	<i>Patrones de difracción de rayos X obtenidos para (a) TiO₂, (b) TiO₂-Sm, (c) TiO₂-In. Temperatura de calcinación de 450°C.</i>	65
3.10	<i>(a) Micrografías de TiO₂-In calcinadas a 450°C. (b) Análisis químico estructural-EDS.</i>	67
3.11	<i>(a) Micrografías de TiO₂-Sm calcinadas a 450°C. (b) Análisis EDS.</i>	68
3.12	<i>Band gap calculado mediante función de KM en (a) TiO₂, (b) TiO₂-In y (c) TiO₂-Sm.</i>	69
3.13	<i>Voltametría durante polarización catódica de TiO₂ en presencia de ácido fórmico y oxálico. (a) Na₂SO₄, (b) Na₂SO₄ 0.1M + A. Fórmico 0.1M, (c) Na₂SO₄ 0.1M + A. Oxálico 0.1M. Velocidad de barrido 5 mV/seg.</i>	70
3.14	<i>Perfil i versus E durante polarización catódica de In-TiO₂ en presencia de ácido fórmico y oxálico. (a) Na₂SO₄, (b) Na₂SO₄ 0.1M + A. Fórmico 0.1M, (c) Na₂SO₄ 0.1M + A. Oxálico 0.1M. Velocidad de barrido 5 mV/seg.</i>	71
3.15	<i>Perfil i versus E durante polarización catódica de Sm-TiO₂ en presencia de ácido fórmico y oxálico. (a) Na₂SO₄, (b) Na₂SO₄ 0.1M/A. Fórmico 0.1M, (c) Na₂SO₄ 0.1M/A. Oxálico 0.1M. Velocidad de barrido 5 mV/seg.</i>	72
3.16	<i>Cronoamperometría en Na₂SO₄ 0.1 M. (a) TiO₂, (b) TiO₂-In, (c) TiO₂-Sm.</i>	73
3.17	<i>Cronoamperometría en condiciones de oscuridad y en presencia de (a) Na₂SO₄ + A Fórmico y (b) Na₂SO₄ + A Oxálico.</i>	74
3.18	<i>Perfiles Mott- Schottky en la zona capacitiva, en donde i ≈ 0. (a)TiO₂, (b) TiO₂-In y (c) TiO₂-Sm.</i>	75



3.19	<i>Efecto de luz UV (365 nm) durante polarización catódica en presencia del semiconductor TiO₂ en medio neutro, donde (A) Na₂SO₄ + Ácido fórmico, (B) Na₂SO₄ + Ácido oxálico. En ambos casos (a) Na₂SO₄, (b) oscuridad y (c) iluminación a 365 nm. Velocidad de barrido 5 mV/seg.</i>	77
3.20	<i>Efecto de luz UV (365 nm) durante polarización catódica en presencia del semiconductor TiO₂-In en medio neutro, donde (A) Na₂SO₄ + Ácido fórmico, (B) Na₂SO₄ + Ácido oxálico. En ambos casos (a) Na₂SO₄, (b) oscuridad y (c) iluminación a 365 nm. Velocidad de barrido 5 mV/seg.</i>	78
3.21	<i>Efecto de luz UV (365 nm) durante polarización catódica en presencia del semiconductor TiO₂-Sm en medio neutro, donde (A) Na₂SO₄ + Ácido fórmico, (B) Na₂SO₄ + Ácido oxálico. En ambos casos (a) Na₂SO₄, (b) oscuridad y (c) iluminación a 365 nm. Velocidad de barrido 5 mV/seg.</i>	79
3.22	<i>Patrones de difracción de rayos X (XRD) para fase anatasa en muestras dopadas con ion (A) boro y (B) cerio. En todos los casos: (a) p25, (b) TiO₂, (c) TiO₂-2%-ion y (d) TiO₂-5%-ion.</i>	81
3.23	<i>Espectros de reflectancia difusa para TiO₂ fase anatasa en muestras dopadas con ion (A) boro y (B) cerio. En todos los casos: (a) p25, (b) TiO₂, (c) TiO₂-2%-ion y (d) TiO₂-5%-ion.</i>	82
3.24	<i>(A) XPS general de TiO₂ modificado con boro y cerio por sol-gel para TiO₂, TiO₂-2%B y TiO₂-2%Ce. (B) Deconvolución de Ti2p en TiO₂, TiO₂-2%B y TiO₂-2%Ce.</i>	84
3.25	<i>Deconvolución de picos B1s y O1s en muestras de TiO₂ dopadas con boro, (a) TiO₂-2% B y (b) TiO₂-5% B.</i>	85
3.26	<i>Deconvolución de los picos Ce3d_{5/2, 3/2} y O1s en muestras de TiO₂ modificadas con cerio, (a) TiO₂-2% Ce y (b) TiO₂-5% Ce.</i>	87
3.27	<i>Perfiles corriente-potencial durante activación en solución de H₂SO₄ 0.5M para (A) TiO₂ modificado con boro (B) y (b) TiO₂ modificado con cerio (Ce). En todos los casos: (a) sustrato FTO, (b) TiO₂, (d) TiO₂-ion 2% peso y (d) TiO₂-ion 5% peso. Masa depositada: 0.2 mg. Velocidad de barrido 50 mV/s.</i>	88
3.28	<i>Barrido de potencial bajo iluminación en los perfiles de foto-corriente versus potencial en TiO₂ anatasa obtenido por sol-gel y soportado sobre sustrato FTO. (A) 0.5M H₂SO₄ atmosfera inerte, (B) H₂SO₄/0.5M metanol 0.5M y (C) H₂SO₄/0.5M ácido fórmico 0.1M. Masa depositada: 0.2 mg por "spin-coating". Velocidad de barrido: 1 mV/s.</i>	89



3.29	<i>Foto-corriente registrada durante iluminación en TiO_2 modificado con boro y cerio. Electrolito soporte 0.5M H_2SO_4. (I) En presencia de 0.5M Metanol y (II) en presencia de 0.5M ácido fórmico. (a) TiO_2, (b) TiO_2-ion 2% peso y (c) TiO_2-ion 5% peso. Masa depositada: 0.2 mg/FTO. Velocidad de barrido 1 mV/s. UV-Vis (30.8 mW/cm²).</i>	91
3.30	<i>Foto-corriente bajo luz cortada versus E/RHE en TiO_2 modificado con boro (I) y cerio (II) en 2 y 5% en peso en presencia de: (a) 0.5M H_2SO_4 atmósfera inerte con N_2 (b) 0.5M H_2SO_4 saturado con 0.5M de Metanol + 0.5M H_2SO_4 y (c) 0.5M de ácido fórmico + 0.5M H_2SO_4. En todos los casos: (a) FTO substrato, (b) TiO_2 anatasa, (c) TiO_2 - 2% y (d) 5%. Masa depositada: 0.2mg. Velocidad de barrido 1 mV/s. Tiempo de apertura cerrado: 10 segundos.</i>	94
3.31	<i>Polarización anódica bajo luz cortada (UV-Vis). Panel izquierdo: TiO_2-B en: (a) 0.5M H_2SO_4 (b) oxígeno (c) 0.5 de ácido fórmico y (d) 0.5M de Metanol. Panel derecho: F-TiO_2-Ce en: (e) 0.5M H_2SO_4 (f) oxígeno (g) 0.5 de ácido fórmico y (h) 0.5M de Metanol. Masa depositada: 0.2mg. Potencial aplicado: 0.6V/ RHE. Tiempo de apertura-cerrado: 10 segundos.</i>	95
3.32	<i>Activación en ácido sulfúrico 0.5M de (A) TiO_2-anatasa en 50 y 25 μl de tinta depositados directamente, (B) TiO_2-anatasa por spin coating, (C) TiO_2-2% Ce_2O_3, (D) TiO_2-5% Ce_2O_3, (E) TiO_2-2% B_2O_3 y (F) TiO_2-5% B_2O_3. Insertos: Carga másica. Velocidad de barrido: 50mV/s.</i>	98
3.33	<i>Perfiles de potencial a circuito abierto (OCP) bajo condiciones de iluminación y oscuridad en presencia de: (a) TiO_2, (b) TiO_2-2%B, (c) TiO_2-5%B, (d) TiO_2-2%Ce y (e) TiO_2-5%Ce, respectivamente. Condiciones evaluadas: flujo de N_2, 0.5M metanol y 0.5M ácido fórmico. Tiempo de medición: 20 minutos.</i>	100
3.34	<i>Espectros de acción obtenidos mediante polarización anódica a 0.6 V/RHE para electrodos basados en TiO_2 y TiO_2 modificado con boro y cerio respectivamente en presencia de 0.5M H_2SO_4/ 0.5M MeOH. A) TiO_2 y TiO_2 modificado con boro y B) TiO_2 y TiO_2 modificado con cerio depositados por spin coating. Intervalo de estudio bajo iluminación: 300 a 600 nm. Tiempo de iluminación: 320 s.</i>	101



3.35	<i>Eficiencia de reacciones $H_2O/meOH$ bajo condiciones ácidas.</i>	103
3.36	<i>Activación del electrodo empleando un electrodo de referencia: (a) saturado de calomel (SCE) en presencia de 0.5M K_2SO_4 y (b) Reversible de hidrógeno (RHE) en presencia de 0.5M H_2SO_4. Velocidad de barrido: 50 mV/s.</i>	104
3.37	<i>Barrido de potencial en presencia de 0.5M K_2SO_4 y flujo de N_2, potencial corregido tras emplear electrodo saturado de calomel (SCE). (a) TiO_2 en oscuridad, (b) TiO_2 UV+Vis y (c) TiO_2-2%B UV+Vis Velocidad de barrido: 5mV/s.</i>	105
3.38	<i>Barrido de potencial del electrodo (a) TiO_2 y (b) TiO_2-2%B bajo flujo de oxígeno y 0.5M K_2SO_4 como electrolito soporte. Velocidad de barrido: 5mV/s.</i>	106
3.39	<i>Barrido de potencial en condiciones de 0.5M metanol y 0.5M K_2SO_4, donde el potencial es corregido tras emplear electrodo saturado de calomel (SCE). (a) TiO_2 oscuridad, (b) TiO_2 UV+Vis y (c) TiO_2-2%B UV+Vis. Velocidad de barrido: 5mV/s.</i>	107
3.40	<i>Espectros de UV-Vis de líquidos referidos a la descoloración de black RBS en: TiO_2 y TiO_2 modificado con (A) boro y (B) cerio. Tiempo de reacción 30 min. Masa de catalizador: 20 mg.</i>	109
3.41	<i>Log (A/A_0) para el análisis de degradación de black RBS empleando flujo de oxígeno y en presencia de TiO_2 y TiO_2 modificado con (A) boro y (B) cerio. Tiempo de reacción 30 min.</i>	110
A.1	<i>Línea base antes de la estabilización de la termopila en condiciones de oscuridad de 200 a 1100 nm.</i>	117
A.2	<i>Calibración del monocromador empleando un haz de rayo láser. (a) medición con termopila y valoración del desplazamiento de haz original y (b) haz de luz calibrado y obtenido mediante el foto radiómetro.</i>	118



A.3	<i>A) Medición del espectro de la lámpara UV-Vis empleando el foto radiómetro. B) Medición del espectro de lámpara de luz UV-Vis empleando la termopila como detector. Dónde: (a) línea base en oscuridad, (b) espectro con velocidad de barrido de 1 nm/2 s.</i>	120
A.4	<i>Señal de sensibilidad para el foto-radiómetro mediante los detectores: (A) LP 471 RAD/uv (280 a 410 nm) y (B) LP 471 RAD/uva (350 a 1100 nm).</i>	120
A.5	<i>Espectro obtenido aplicando un potencial de 0V en función de un barrido de longitud de onda desde 400 a 1400 nm durante iluminación con un haz de rayo láser ($\lambda=632.8$ nm) de 710.3 W/m².</i>	121
A.6	<i>(A)Espectro de absorción de energía del foto-diodo durante iluminación con un haz de rayo láser ($\lambda=632.8$ nm) de 710.3 W/m², señal obtenida mediante la termopila y (B) análisis mediante ecuación de Tauc para modelos de transición directa (195)</i>	123
A.7	<i>Voltametría cíclica en sentido catódico para diodo Si y desplazamientos de potencial, donde: (a) oscuridad, (b) haz de rayo láser 94.1 W/m² y (c) haz de intensidad 710.3 94.1 W/m². Velocidad de barrido 5 mV/seg.</i>	124
A.8	<i>Desplazamientos del potencial de equilibrio versus la densidad de corriente del foto-diodo. (a)Oscuridad, (b) haz de rayo láser 94.1 W/m² y (c) haz de intensidad 710.3 94.1 W/m. Velocidad de barrido 5 mV/seg.</i>	125
A.9	<i>Potencia del foto-detector de Si para las condiciones de iluminación con rayo láser (632.8nm) a una intensidad de irradiación de 710.3 W/m².</i>	127
A.10	<i>Impedancia imaginaria (Z_{im}) como función de la impedancia real (Z_{re}) al mantener un potencial aplicado de -0.3V.</i>	128



Índice de tablas

Contenido	Página	
1.1	<i>Ciclo de vida de emisiones a partir de diversas fuentes de energía.</i>	1
1.2	<i>Estado del arte.</i>	9
2.1	<i>Materiales basados en TiO_2 para el estudio de procesos redox inducidos en oscuridad y en iluminación</i>	41
3.1	<i>Principales propiedades fisicoquímicas de TiO_2 sintetizado por sol-gel empleando diferentes precursores de hidrólisis.</i>	56
3.2	<i>Distribución de tamaño de cristal calculado por Sherrer</i>	66
3.3	<i>Radio iónico y electronegatividad de Titanio en relación a lo iones dopantes</i>	66
3.4	<i>Valores de N_D (cm^{-3}) y E_{fb} (V), obtenidos para los semiconductores de TiO_2 y TiO_2 modificado con indio y samario.</i>	76
3.5	<i>Propiedades fisicoquímicas y estructurales obtenidas por la ruta sol-gel.</i>	81
3.6	<i>Composiciones químicas para O1s, Ce3d $_{3/2, 5/2}$ y B1s</i>	86
3.7	<i>Pesos y espesores formados en P25, TiO_2, TiO_2-B y TiO_2-Ce mediante spin coating.</i>	96
3.8	<i>Pesos y espesores formados en P25, TiO_2, TiO_2-B y TiO_2-Ce mediante spin coating.</i>	97
3.9	<i>Valores de ΔE_{ph}, determinados de las Figuras 19 en condiciones de oscuridad e iluminación. Tamaño de cristal estimado mediante análisis de Rietvel.</i>	99
3.10	<i>Valores de ΔE medidos durante condiciones de iluminación.</i>	107



3.11	<i>Absorbancia en presencia del colorante RBS referidos al pico en 600 nm después de 30 minutos de iluminación.</i>	108
3.12	<i>Valores de constantes cinéticas de pseudo primer orden durante 30 minutos de reacción en condiciones de iluminación</i>	111