



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ELABORACIÓN Y ESTUDIO  
FOTOELECTROQUÍMICO DE NANOTUBOS DE  
DIÓXIDO DE TITANIO DOPADOS CON ÓXIDO DE  
NÍQUEL**

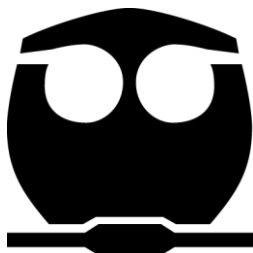
**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**VÍCTOR MANUEL BECERRIL ESTRADA**



**MÉXICO, D.F.**

**2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dra. Martha Aguilar Martínez  
**VOCAL:** Dr. Luis Miguel Trejo Candelas  
**SECRETARIO:** Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía  
**1er. SUPLENTE:** Dr. Pedro Roquero Tejeda  
**2° SUPLENTE:** Dra. María Guadalupe Lemus Barajas

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA DE SEMICONDUCTORES 112, UNIDAD DE POSGRADO EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA**

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía**

**SUSTENTANTE:**

**Víctor Manuel Becerril Estrada**

***“Life is just a kind of chemistry with sufficient complexity to permit reproduction and evolution.”***

***Carl Sagan***

## Abreviaturas

A	Amperio
B	Constante de absorción
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
cm	Centímetro
Crist	Cristalinidad
$C_{\text{redox}}$	Concentración molar de una especie electroactiva
Cu	Cobre
Diam	Diámetro
DRX	Difracción de rayos X
$D_{\text{redox}}$	Coefficiente de difusión de una especie redox
$e^-$	Electrón
$E_A$	Nivel energético de una especie aceptora de electrones
$E_a$	Electrodo auxiliar
$E_D$	Nivel energético de una especie donadora de electrones
EDX	Energía por dispersión de rayos X
$E_F$	Nivel de Fermi
$E_{\text{fn}}$	Potencial final
$E_{\text{ix}}$	Potencial de inversión
$E_g$	Banda de energía prohibida
$E_i$	Potencial inicial en voltamperometría
$E_{\text{pa}}$	Potencial de pico anódico
$E_{\text{pc}}$	Potencial de pico catódico
$E_R$	Potencial electroquímico del electrolito o de alguna especie
$E_r$	Electrodo de referencia
$E_t$	Electrodo de trabajo
ESC	Electrodo saturado de calomel
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
eV	Energía en electrón-volt
h	Constante de Planck
$h^+$	Hueco

h $\nu$	Energía electromagnética
hr	Horas
I	Intensidad de corriente
I <sub>p</sub>	Intensidad de corriente de pico
I <sub>pa</sub>	Intensidad de pico anódico
I <sub>pc</sub>	Intensidad de pico catódico
J	Joule
M	Molaridad (mol/L)
min	Minutos
MEB	Microscopía electrónica de barrido
n	Factor en el modelo de Kubelka-Munk
NiO	Óxido de níquel
nm	Nanómetro
Ox	Especie oxidada
R	Coeficiente de correlación
Red	Especie reducida
PCA	Potencial de circuito abierto
redox	Óxido reducción
s	Segundos
t	Tiempo
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
V	Volts
v	Velocidad de barrido (V/s); frecuencia de la luz
UV	Ultravioleta
VC	Voltamperometría cíclica
VL	Voltamperometría lineal
V	Volt
V <sub>a</sub>	Voltaje de anodización

## Contenido

Resumen	1
Introducción	2
Antecedentes	4
1. Semiconductores	4
1.1. Físicoquímica de semiconductores	4
1.1.1. Teoría de bandas	4
1.1.2. Semiconductor tipo n	7
1.1.3. Semiconductor tipo p	9
1.2. Propiedades físicas y químicas del TiO <sub>2</sub>	11
1.3. Aplicaciones del TiO <sub>2</sub>	12
1.4. Métodos de obtención de TiO <sub>2</sub> nanoestructurado	13
1.4.1. Método de sol-gel	13
1.4.2. Anodizado	15
1.5. Técnicas para mejorar la eficiencia del TiO <sub>2</sub>	22
1.5.1. Tratamiento térmico	22
1.5.2. Mezcla con otros semiconductores	23
1.5.2.1. Óxido de Níquel como dopante (unión n-p)	23
2. Técnicas de Análisis	25
2.1. Análisis microscópico	25
2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	25
2.2. Análisis espectroscópico	26
2.2.1. Difracción de rayos X de superficies (DRX)	26
2.2.2. Espectrofotometría de reflectancia difusa UV-visible	26
2.2.3. Energía por dispersión de rayos X (EDX)	27
2.3. Análisis electroquímico	28
2.3.1. Voltamperometría cíclica (VC) y lineal (VL)	28
2.3.2. Cronoamperometría	28
3. Hipótesis y Objetivos	30
3.1. Hipótesis	30
3.2. Objetivo general	30

3.3. Objetivos particulares	30
4. Desarrollo experimental	32
4.1. Obtención de TiO <sub>2</sub> por anodizado y tratamiento térmico	32
4.2. Obtención del par TiO <sub>2</sub> -NiO	33
4.3. Análisis fotoelectroquímico	33
4.3.1. Voltamperometría cíclica y lineal	34
4.3.2. Cronoamperometría	34
4.4. Análisis ópticos y espectroscópicos	36
4.4.1. Microscopía electrónica de barrido, energía por dispersión de rayos X y difracción de rayos X.	36
4.4.2. Espectrofotometría de reflectancia difusa	36
5. Resultados y discusión	37
5.1. Análisis ópticos	37
5.1.1. Microscopía electrónica de barrido	37
5.2. Análisis espectroscópicos	41
5.2.1. Difracción de rayos X	41
5.2.2. Espectrofotometría de reflectancia difusa	42
5.2.3. Energía por dispersión de rayos X	44
5.3. Fotoelectroquímicos	45
5.3.1. Voltamperometría cíclica y lineal	45
5.3.2. Cronoamperometría	51
6. Conclusiones	55
7. Bibliografía	57
Anexo I	64
Anexo II	67



## Resumen

En este trabajo se obtuvieron los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por anodización de una placa de titanio, variando el potencial y en un medio electrolítico acuoso de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{F}^-$ . Se sabe que los  $\text{NO}_3^-$  en medios orgánicos producen nanotubos con morfología definida, y los  $\text{F}^-$  en medios acuosos favorecen diámetros grandes de los nanotubos. Entonces, el objetivo de este trabajo es lograr superficies nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$  con morfología definida y diámetros grandes del nanotubo. Posteriormente se dopó la superficie con NiO con la técnica de sol-gel, para mejorar la eficiencia fotocatalítica del material. La morfología obtenida de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y de la superficie dopada con NiO se caracterizó por MEB. A potenciales altos se obtuvo el mayor diámetro y la mejor definición de un nanotubo, indicando una adsorción más significativa de los iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{F}^-$ . También se cuantificó por EDX la cantidad de NiO en cada superficie, y se encontró que a diámetros menores de nanotubos se fijó mejor el NiO.

La estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  en los nanotubos se determinó por DRX. Se encontraron sólo las fases de anatasa y rutilo, y dependiendo del potencial de anodización se encontraron en distintas proporciones, aunque en todos los casos predomina la fase anatasa sobre rutilo. La información de los espectros de reflectancia se ajustó al modelo de Kubelka-Munk para determinar la  $E_g$  en los semiconductores elaborados.

Por último, con los estudios electroquímicos se determinó el área activa de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  antes y después de adicionar el NiO, se analizó el comportamiento de los electrodos con el sistema de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  mediante voltamperometría cíclica, y se observó la respuesta fotoelectroquímica de las superficies producidas bajo radiación UV. Esta fotorrespuesta varía de acuerdo con la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  y la cantidad de NiO en los nanotubos. La mayor respuesta en fotocorriente se observa cuando la fase cristalina de anatasa es más importante y con una cantidad intermedia de NiO.

---

## Introducción

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material versátil con aplicación en cosméticos, alimentos, sensores, celdas solares, fotocátalisis y pinturas principalmente. Actualmente con el desarrollo de nanomateriales se tiene interés por producir nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ . Se pueden obtener superficies de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  que poseen las características que definen al  $\text{TiO}_2$  como semiconductor, como ser inertes, estables y resistentes a la corrosión. Lo que las hace atractivas para las aplicaciones de energía (celdas solares) y protección ambiental (fotooxidación de contaminantes emergentes).

Existen diferentes métodos para realizar superficies nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ , entre las que destacan los procesos de sol-gel, recubrimientos y anodizado. Este último es un proceso electroquímico, utilizado por el control que se logra en la nanoestructura desde el tamaño, arreglo, grosor y estructura cristalina del material. La característica principal del medio de anodización es la presencia de iones fluoruro ( $\text{F}^-$ ), que es fundamental para obtener nanotubos o nanoporos de  $\text{TiO}_2$ . Dichos medios con  $\text{F}^-$  pueden utilizar disolventes orgánicos o acuosos. La ventaja de los medios acuosos es el uso de voltajes inferiores para elaborar las nanoestructuras, y que no se contaminan con especies de carbono como en los medios orgánicos. También es interesante conocer el papel que juega el electrolito en los medios de anodización para la formación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Se sabe, por ejemplo, que los nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) en disolventes orgánicos, favorecen un gran arreglo morfológico de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Las superficies nanoestructuradas obtenidas por anodización pueden presentar baja eficiencia en la absorción de radiación electromagnética en zonas del UV de baja frecuencia, y por la recombinación del par electrón-hueco formado. Para solucionar estas desventajas que pueden limitar sus aplicaciones, se requiere del uso de otros materiales (dopantes) ya sean metálicos (electrodepósitos de metales o unión con otros semiconductores) o no metálicos (moléculas orgánicas). Así se pueden mejorar las fallas que presentan las superficies nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ . Por ejemplo, hay interés en la conjugación de materiales semiconductores tipo n y tipo p. Debido a las características de cada uno, logran la separación efectiva del par electrón-hueco, y evitan la pérdida de energía en forma de calor. Una de las técnicas más accesibles para dopar es el depósito

en baño químico o sol-gel, donde se utilizan precursores del material con el que se desea dopar.

Este trabajo se enfoca en la preparación de superficies nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  por anodización en un medio acuoso de nitratos y fluoruros, y su caracterización. Así también el estudio de la influencia en el voltaje de anodización sobre la morfología del  $\text{TiO}_2$  y la respuesta fotoelectroquímica de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y con NiO agregado por técnica de sol-gel.

En la primera parte se desarrollan algunos conceptos teóricos sobre materiales semiconductores. También las propiedades, métodos de obtención y qué se ha investigado sobre el  $\text{TiO}_2$ . Para la segunda parte se exponen las técnicas de análisis utilizadas y cómo nos sirven para caracterizar nuestro sistema. En la tercera parte se exponen la hipótesis y los objetivos de trabajo.

La cuarta parte corresponde al desarrollo experimental donde se explica a detalle la metodología utilizada. La quinta parte son los resultados obtenidos. Las superficies anodizadas (en medio conjugado de nitratos y fluoruros) y dopadas con NiO, sus análisis electroquímicos para determinar área activa, eficiencia en la separación electrón-hueco y características electroquímicas de la superficie. Las cronoamperometrías para analizar la fotocorriente generada y su estabilidad. Además, se muestran los resultados de microscopía electrónica de barrido para observar el arreglo de las superficies, difracción de rayos X para identificar la estructura cristalina. Los estudios de dispersión de energías por rayos X que ayudaron a identificar la presencia de NiO en las superficies anodizadas, y los estudios de reflectancia de UV-visible en las superficies elaboradas.

En el último capítulo se exponen las conclusiones del trabajo, para determinar si la técnica de elaboración de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , junto con el dopaje con NiO, es la adecuada para mejorar la eficiencia fotoelectroquímica de estas superficies nanoestructuradas.

---

## Antecedentes

Los procesos de oxidación avanzada son una alternativa para eliminar los contaminantes en agua, porque los procesos convencionales no son suficientes cuando hay una mezcla de contaminantes. En los procesos de oxidación avanzada se utiliza como fuente de radicales hidroxilo el  $O_3$  y  $H_2O_2$  (especies responsables de la oxidación de moléculas orgánicas), pero representan un costo como reactivo. Por otro lado, los materiales semiconductores pueden generar los radicales sin agotarse, como las fuentes de radicales hidroxilo antes mencionadas, y los costos disminuyen. El  $TiO_2$ , que es un material semiconductor, es un fotocatalizador en la fotooxidación de contaminantes en agua. Es un material que interesa mucho por las numerosas bondades que presenta desde el punto de vista de su estabilidad, accesibilidad y funcionalidad, por lo que se encuentra en muchos estudios para mejorar su eficiencia en los procesos de fotooxidación y en aplicaciones energéticas.

Para comprender el funcionamiento del  $TiO_2$  en los procesos de fotooxidación y de los demás semiconductores, la fisicoquímica ha implementado el modelo de bandas. Así mismo, pueden clasificarse los distintos materiales semiconductores.

## 1. Semiconductores

### 1.1. Fisicoquímica de semiconductores

#### 1.1.1. Teoría de bandas

Las propiedades electrónicas de los materiales semiconductores son descritas por el modelo de bandas. En dicho modelo se consideran los orbitales atómicos de enlace y antienlace presentes en el material semiconductor. En la figura 1 se representa que la proximidad y abundancia de los átomos de una red cristalina o de conformación de un material, manifiestan una mínima diferencia entre los niveles de los orbitales atómicos adyacentes, convirtiendo los estados discretos de energía de cada átomo de la red en un continuo indistinguible cuando se toman en cuenta todos los átomos presentes. Esto se ve como una banda continua de energía. Los orbitales de enlace representan la banda de valencia (BV) y los de antienlace la banda de conducción (BC). La figura 2 representa el

comportamiento de las bandas descritas para distintos tipos de materiales: conductores, semiconductores y aislantes. La región energética entre la BV y BC se llama banda de energía prohibida ( $E_g$ )<sup>[1, 2]</sup>.

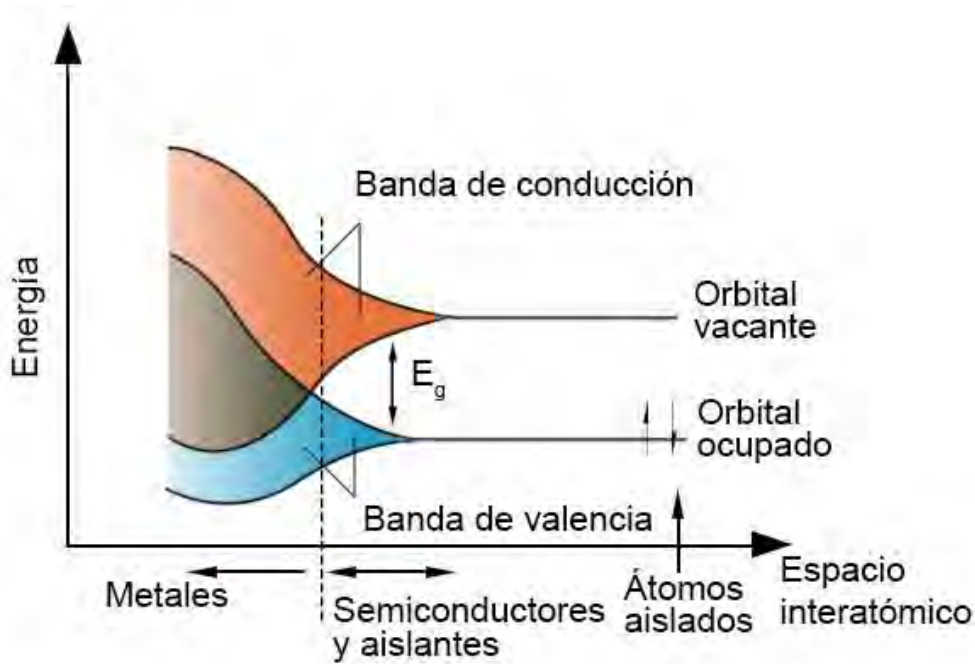


Figura 1 Representación gráfica del modelo de bandas en metales, semiconductores y aislantes<sup>[1, 2]</sup>.

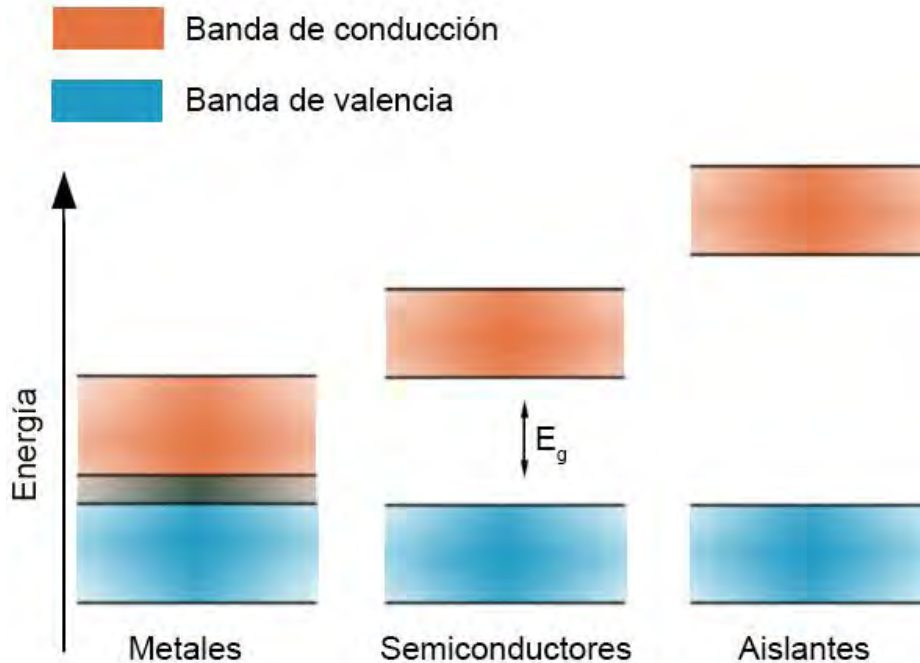


Figura 2 Representación de las bandas de conducción y bandas de valencia en metales, semiconductores y aislantes.

El material es un buen conductor cuando la  $E_g$  no existe, como en los metales donde la BV y BC están sobrepuestas. Esto significa que los electrones necesitan una mínima energía de activación para moverse entre los niveles de energía. Cuando el valor de  $E_g$  aumenta, los electrones se encuentran en la BV y necesitan excitación energética (por ejemplo térmica o electromagnética) para pasar a la BC. Cuando un electrón ( $e^-$ ) logra pasar a la BC deja una ausencia que se denomina hueco ( $h^+$ ), y puede ser cubierta por otros electrones. Este es el caso de los materiales semiconductores intrínsecos<sup>[1]</sup>. La figura 3 representa el comportamiento de los electrones entre BV y BC para un semiconductor intrínseco. El nivel de fermi ( $E_f$ ) que representa que la probabilidad de que un nivel energético esté ocupado por un electrón sea  $\frac{1}{2}$ , y para un semiconductor intrínseco está justo por la mitad energética entre bandas<sup>[2]</sup>. Este es el caso de un material semiconductor altamente puro.

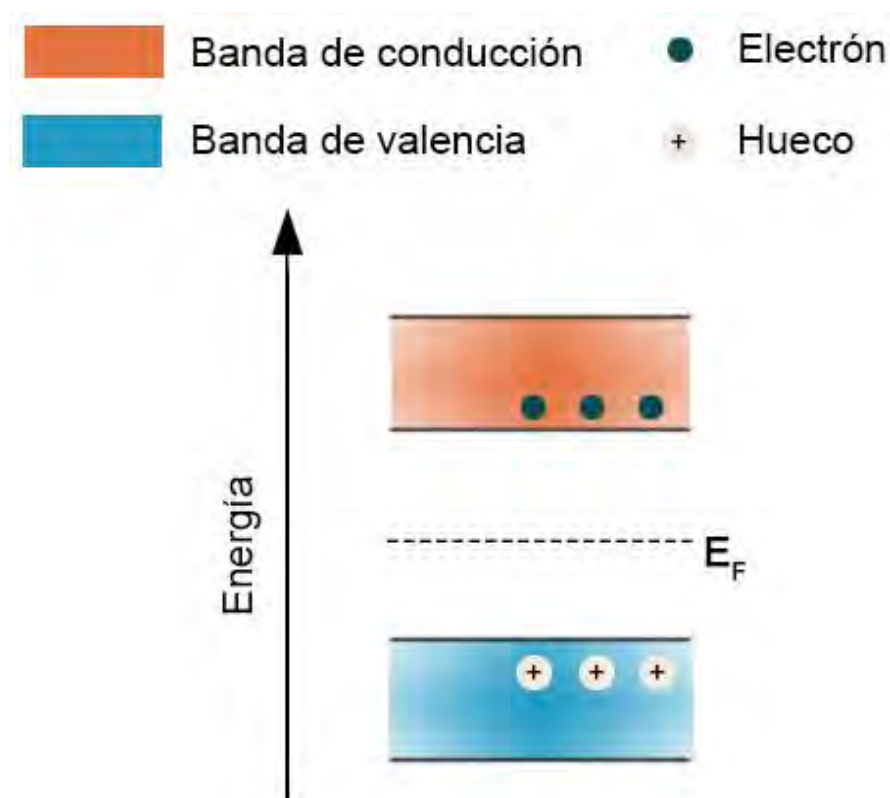


Figura 3 Representación de un semiconductor intrínseco<sup>[1]</sup>.

Cuando la energía que se requeriría para pasar un electrón de BV a BC descompone al material en cuestión, a este se le define como aislantes.

### 1.1.2. Semiconductor tipo n

Es un tipo de semiconductor extrínseco con impurezas, de carácter donador de electrones, que modifica las propiedades electrónicas del semiconductor. Estas especies donadoras de electrones ubican un nivel energético cerca de la BC, permitiendo una mejor promoción de los electrones a la BC como muestra la figura 4. Esto provoca que los electrones en la BC sean los responsables de la conductividad eléctrica en el material, por lo que se les identifica como portadores mayoritarios. Así los huecos en la BV corresponden a los portadores minoritarios, porque contribuyen poco en la conductividad<sup>[1]</sup>. El nivel de fermi se ve modificado y ahora éste se sitúa entre la BC y los niveles energéticos de las especies donadoras de electrones.

Por otro lado, los semiconductores tienen un comportamiento específico en disolución, donde se considera la interfase semiconductor/electrolito. Antes de crear el contacto con la disolución, el semiconductor y la disolución presentan un equilibrio por sí mismos. Para el electrolito en una disolución (o alguna especie capaz de participar en reacciones de óxido reducción), este está definido por el potencial electroquímico ( $E_R$ ), mientras que en el semiconductor está definido por el nivel de fermi. En el caso ideal ambos niveles energéticos deberían ser iguales al contacto semiconductor-electrolito, pero para el semiconductor tipo n el nivel de fermi se encuentra más arriba. Por lo tanto, los electrones son transferidos a la disolución para equilibrar los niveles energéticos. Esto provoca la generación de una carga positiva en el semiconductor que está asociada con la región de carga espacial (genera un campo eléctrico). La figura 5a muestra cómo esto ocasiona un doblamiento de los límites de la BV y BC, para controlar la transferencia de electrones. La figura 5b representa cuando el semiconductor se le aplica energía luminosa, los electrones (portadores mayoritarios) se mueven hacia el centro del semiconductor y los huecos (portadores minoritarios) se mueven hacia la región de carga espacial (interfase). Debido a esto, el semiconductor tipo n se comporta como fotoánodo<sup>[1, 2]</sup>.

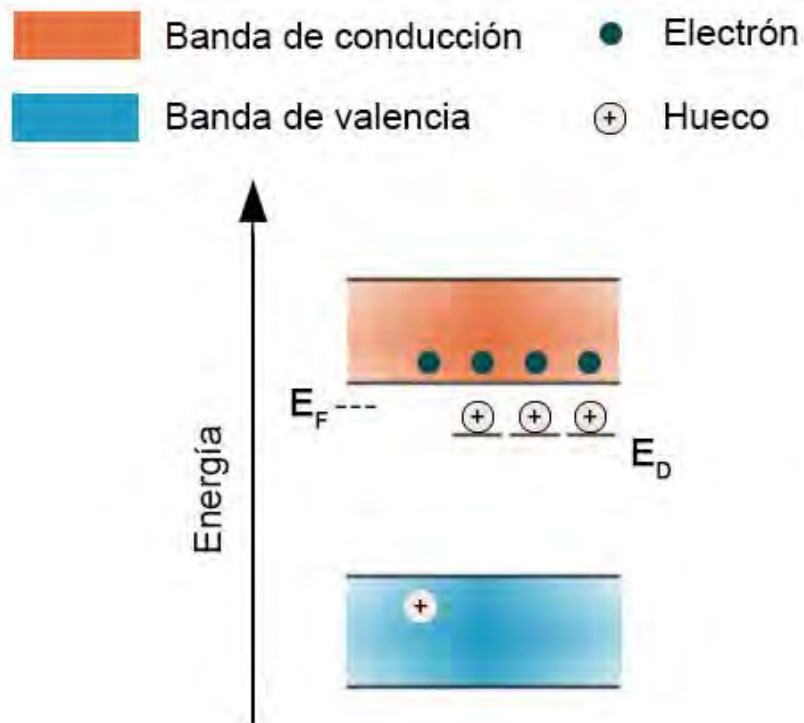


Figura 4 Representación de un semiconductor tipo n <sup>[1]</sup>.

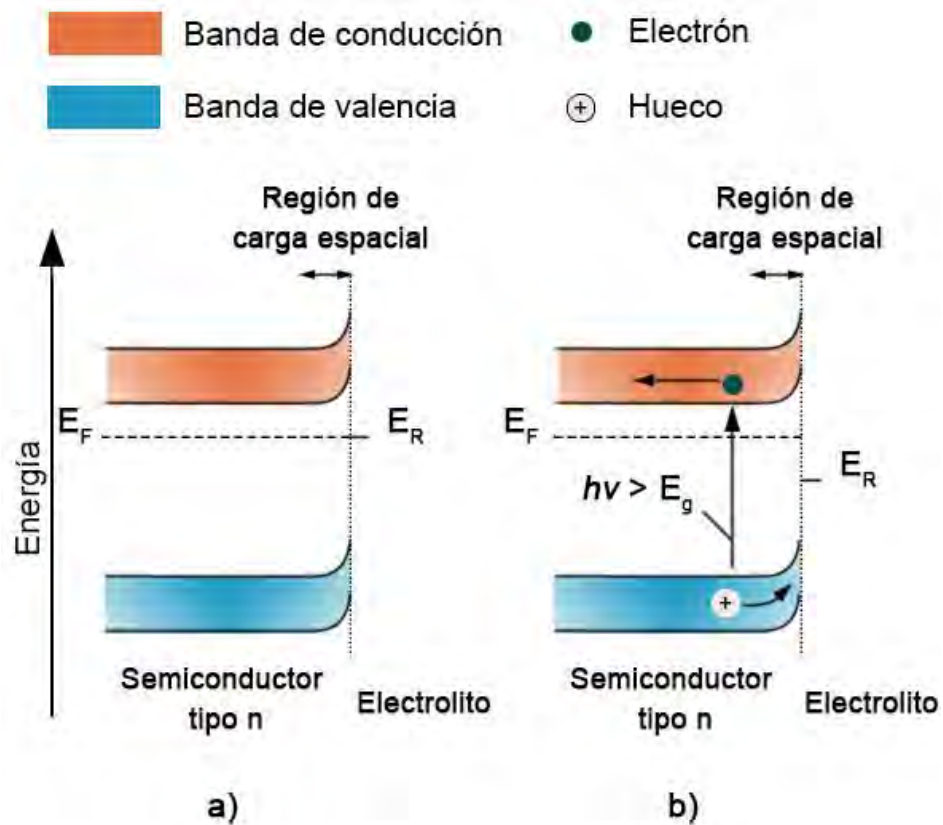


Figura 5 Representación del doblamiento de bandas (a) en un semiconductor tipo n y (b) equilibrio en la interfase semiconductor-electrolito al aplicar energía luminosa <sup>[1, 2]</sup>.



### 1.1.3. Semiconductor tipo p

Las características de este semiconductor extrínseco no son tan distintas del tipo n. Este semiconductor cuenta con impurezas del tipo aceptor de electrones, que modifican las propiedades electrónicas del semiconductor. Las impurezasceptoras de electrones generan un nivel energético por encima de la BV, provocando un escalón que sirve para la promoción de los electrones a la BC como muestra la figura 6. En este tipo de semiconductor los portadores mayoritarios son los huecos en la BV. Así los electrones en la BC corresponden a los portadores minoritarios<sup>[1]</sup>. El nivel de fermi para el semiconductor tipo p se encuentra entre la BV y los niveles de las impurezasceptoras de electrones.

En la interfase semiconductor/electrolito, para el semiconductor tipo p el nivel de fermi se encuentra por debajo del potencial electroquímico de la disolución. Por lo tanto, los electrones son transferidos hacia el semiconductor, esto provoca la generación de una carga negativa que está asociada a la región de carga espacial (también genera un campo eléctrico). La figura 7a muestra como esto ocasiona el doblamiento de los límites de la BV y BC, para controlar la transferencia de electrones. La figura 7b representa, que cuando al semiconductor se le aplica energía luminosa, los huecos (portadores mayoritarios) se mueven hacia el centro del semiconductor y los electrones (portadores minoritarios) se mueven hacia la región de carga espacial (interfase). Debido a esto, el semiconductor tipo p se comporta como fotocátodo<sup>[1, 2]</sup>.

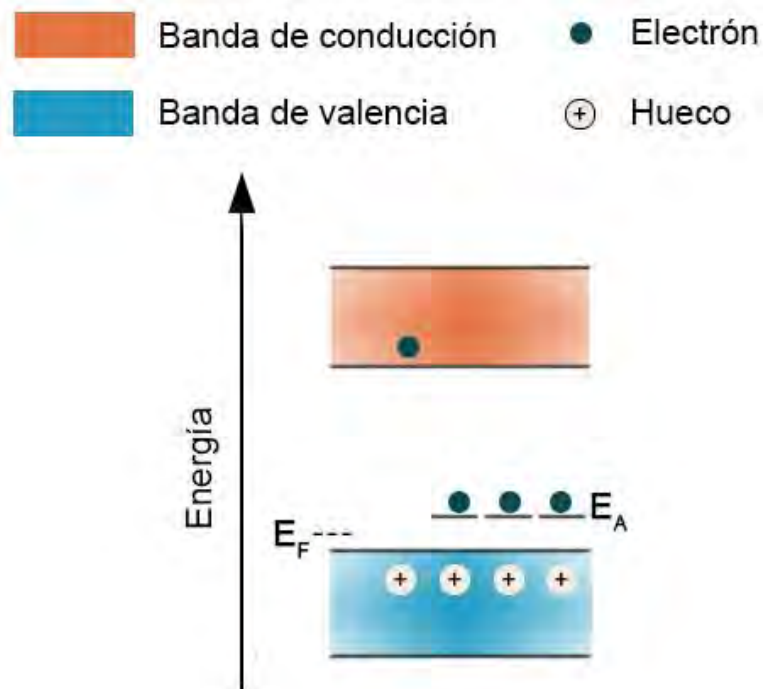


Figura 6 Representación de un semiconductor tipo p <sup>[1]</sup>.

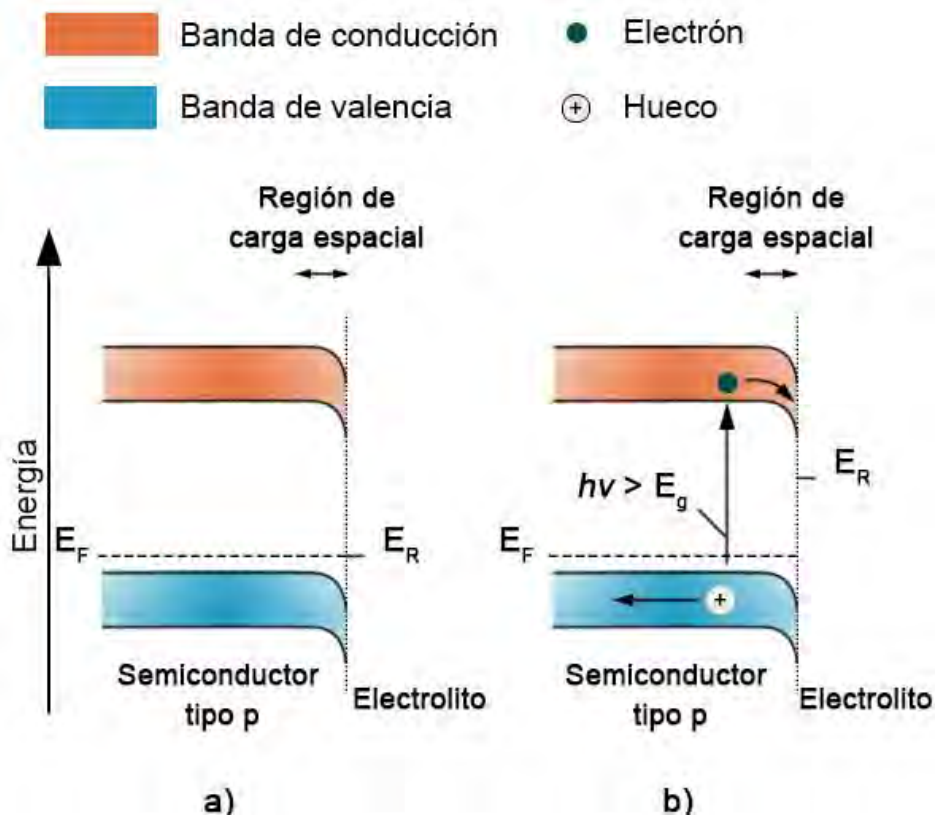


Figura 7 Representación del doblamiento de bandas: (a) en un semiconductor tipo p y (b) su equilibrio en la interfase semiconductor-al aplicarle energía luminosa <sup>[1, 2]</sup>.

## 1.2. Propiedades físicas y químicas del TiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub> es un material semiconductor tipo n y cuenta con tres estructuras cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. Sólo las primeras dos intervienen en los procesos fotocatalíticos, y su E<sub>g</sub> está evaluada en 3.2 eV y 3.0 eV para anatasa y rutilo respectivamente [3, 4]. Entre las características que resaltan la particularidad del material son su alta estabilidad, gran disponibilidad, bajo costo, es inerte a condiciones ambientales (excepto en presencia de F<sup>-</sup>), poca toxicidad, es abundante y es insoluble en agua [3, 4, 5].

La figura 8 muestra el TiO<sub>2</sub> cuando se le aplica energía luminosa, con longitud de onda menor a 400 nm, lo que promueve un electrón de la BV a la BC, dejando un hueco en la BV (ruta 1). Este par electrón-hueco puede perderse por su recombinación (ruta 2), liberando energía térmica. Cuando la recombinación no sucede, se pueden presentar dos fenómenos en un medio acuoso: 1) los electrones en la BC pueden generar radicales superóxido mediante la reducción de O<sub>2</sub> o reducir alguna especie electroactiva (rutas 3 y 4) (iones metálicos o moléculas); y/o 2) los huecos en la BV generan radicales hidroxilo u oxidar las especies electroactivas (rutas 5 y 6) [4].

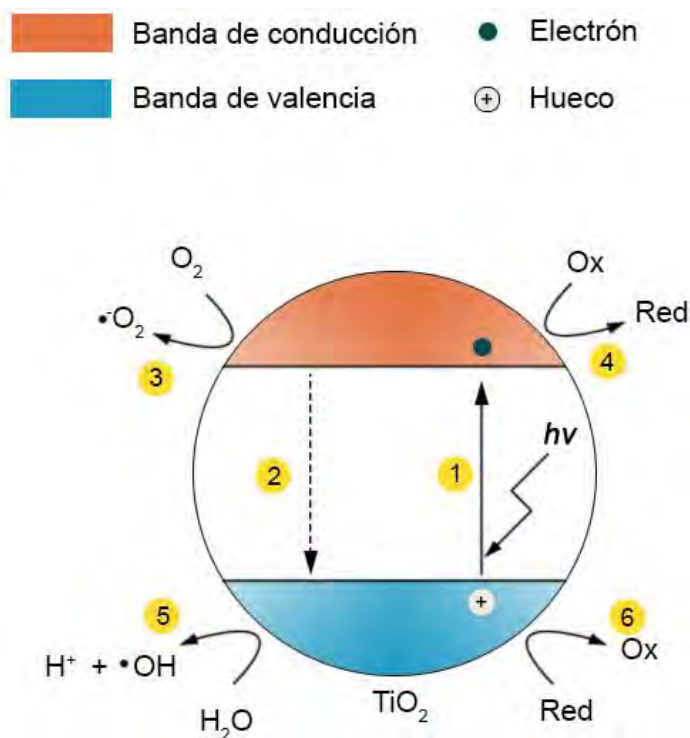


Figura 8 Representación de los procesos generados por aplicar energía luminosa a una molécula de TiO<sub>2</sub> en agua: 1) promoción de un electrón de la BV a la BC, 2) recombinación del electrón-hueco, 3) generación de radicales superóxido, 4) reducción de la especie electroactiva, 5) formación de radicales hidroxilo y 6) oxidación de la especie electroactiva [4].

### 1.3. Aplicaciones del TiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub> es un material versátil con diversas aplicaciones, entre las que destacan los sensores de gas, esterilización de superficies, antiempañamiento, electrodos en pilas, pigmentos, cosméticos, capacitores, fotoelectrocatalisis (fotooxidación de contaminantes) y la energía solar <sup>[6, 7, 8]</sup>.

La actividad del material, en las aplicaciones de fotoelectrocatalisis y energía solar, dependen principalmente de su estructura cristalina, el área, el tamaño de partícula, la carga superficial y la separación efectiva de los pares electrón-hueco de acuerdo con el modelo de bandas <sup>[4, 6]</sup>. La modificación de una o varias características del material pueden mejorar su desempeño. Por ejemplo, mezclarlo con otros materiales semiconductores (proceso conocido como dopado), sensibilizar la superficie con colorantes o compuestos de coordinación, tratar las superficies térmicamente, integrar nanoestructuras y depositar metales han mostrado que pueden mejorar el comportamiento del TiO<sub>2</sub> en procesos fotocatalíticos <sup>[4, 6, 8]</sup>.

Por lo tanto, actualmente se busca modificar la capacidad de absorción de energía luminosa del TiO<sub>2</sub>, por ejemplo, a longitudes de onda mayores de 400 nm o bien crear trampas para los transportadores de carga (como los electrones o los huecos) y evitar así su recombinación. En la figura 9 se ilustra cómo esto puede mejorar la eficiencia para generar radicales con gran actividad oxidante. Así mismo, si se utilizan nanoestructuras puede lograrse una mayor área fotoactiva <sup>[4, 9]</sup>.

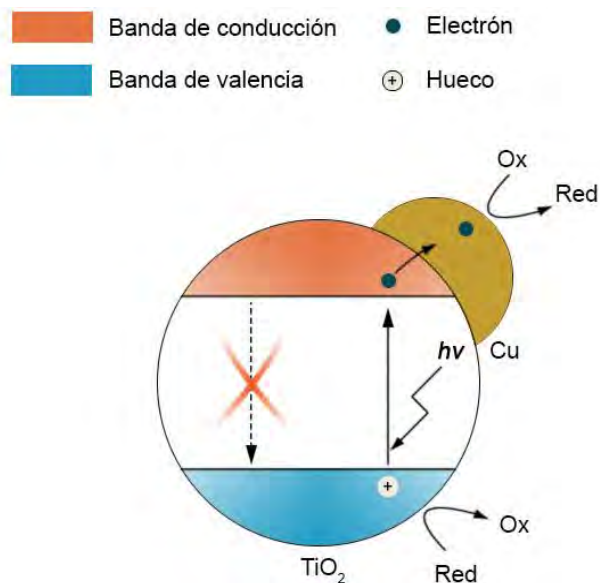


Figura 9 Esquema que representa una molécula nanoestructurada de  $\text{TiO}_2$  con cobre (Cu) el cual evita la recombinación de los pares electrón-hueco, separando los electrones generados <sup>[10]</sup>.

#### 1.4. Métodos de obtención de $\text{TiO}_2$ nanoestructurado

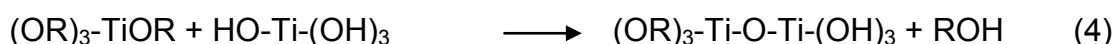
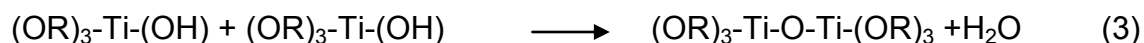
Se conocen como materiales nanoestructurados aquellos que presentan una morfología ordenada en una escala nanométrica. Hay muchas ventajas en la producción de semiconductores nanoestructurados, estas son: generan transportadores de carga deslocalizados y una mayor área activa, mejoran el transporte de carga y la eficiencia en la separación de los pares electrón hueco <sup>[11]</sup>. El  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado se puede obtener por diferentes métodos, entre los que destacan el recubrimiento por giro e inmersión, la precipitación, el térmico, el depósito por vapor y en disolución, el sol-gel, el depósito electroquímica y la anodización <sup>[8, 12]</sup>.

Cada método tiene ventajas de acuerdo con la propiedad que se desea obtener en el material. Algunos son mejores creando nanoestructuras (control de tamaño de partícula), otros nanopelículas y algunos otros pueden favorecer un tipo de estructura cristalina.

##### 1.4.1. Método de sol-gel

Este método es uno de los más utilizados principalmente por su bajo costo, sencilla operación, alta pureza en los materiales sintetizados, homogeneidad alcanzada y control en la morfología <sup>[11]</sup>. Sin embargo, generalmente los nanomateriales logrados necesitan un tratamiento térmico para conseguir la estructura cristalina deseada.

En el método se incluyen procesos de hidrólisis y policondensación, donde se forman enlaces M-O y M-OH en el precursor. Por lo tanto se forman los óxidos o hidróxidos correspondientes. Para el TiO<sub>2</sub> los precursores utilizados son alcóxidos (por ejemplo el isopropóxido de titanio, n-butóxido de titanio), alcohol y ácido/agua. Con agitación vigorosa y en tiempo prolongado, se obtienen estructuras con la consistencia de un gel. El mecanismo involucra diferentes procesos<sup>[11]</sup>:



La morfología final depende de las variables: pH, temperatura, concentración y tiempo de reacción. Los sustratos más comunes son el vidrio, metal o fibra óptica. En algunos casos se utilizan superficies molde para forzar algún tipo de nanoestructura<sup>[11, 13]</sup>. En la figura 10 se muestran algunos ejemplos de nanomateriales obtenidos con este método.

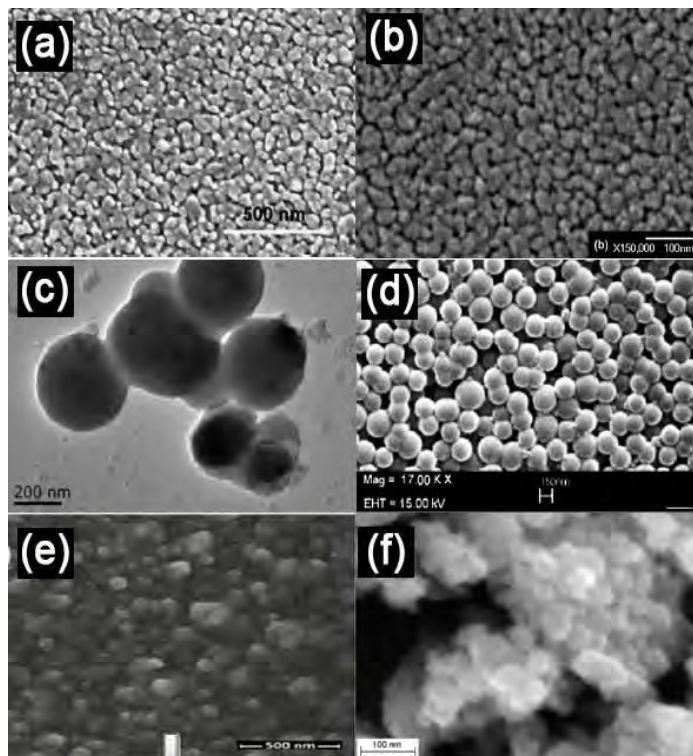


Figura 10 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de TiO<sub>2</sub>: nanogranos (a,b)<sup>[14, 15]</sup>, nanoesferas (c,d)<sup>[16, 17]</sup> y nanocristales (e,f)<sup>[18, 19]</sup>.

### 1.4.2. Anodizado

El anodizado es un proceso electroquímico que consiste en la oxidación de un ánodo metálico para formar su óxido correspondiente. Este método genera nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  *in situ*, con la anodización del Ti metálico.

El sistema para elaborar nanomateriales por anodizado es una celda electroquímica de dos electrodos. Además el electrolito que se utiliza, en la mayoría de los casos, contiene iones fluoruro ( $\text{F}^-$ ) en medio acuoso (por ejemplo HF, NaF o KF en concentraciones alrededor de 0.05-0.5 M) [11, 9]. También pueden utilizarse medios orgánicos como el etilén glicol o mezclas con una proporción acuosa con iones  $\text{F}^-$ . Pero utilizar medios acuosos involucra manejar potenciales de anodización inferiores (1-30 V), que con los medios orgánicos (5-150 V) [9, 20]. Entre otras ventajas que representa obtener  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado por anodización, comparadas con las técnicas de sol-gel e hidrotérmicos, están: orden en la morfología con mayor largo y diámetro, y posibles aplicaciones a gran escala. Sin embargo, presenta algunas limitantes debido a que la producción en serie limitada, y que hay dificultad para separar el  $\text{TiO}_2$  del sustrato [21].

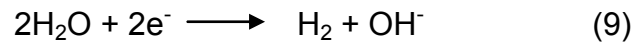
El arreglo de las nanoestructuras se puede controlar con los parámetros de anodización como: concentración del electrolito o del disolvente orgánico, potencial pH, temperatura y distancia entre los electrodos principalmente [11]. Así mismo, las nanoestructuras obtenidas, en la mayoría de los casos se obtienen en fase amorfa y necesitan un tratamiento térmico para lograr la estructura cristalina deseada [13].

Cuando a una superficie metálica se le aplica un potencial de anodización y se oxida el metal, pueden ocurrir los siguientes procesos: 1) los iones metálicos, producto de la oxidación, se solvatan con el electrolito (se disuelven); 2) los iones metálicos reaccionan con el ión  $\text{OH}^-$  y forman el óxido correspondiente; 3) o bien una competencia entre la solvatación de iones metálicos y la formación de óxidos. Este último proceso, puede lograr una organización específica dependiendo de la concentración del electrolito [9].

En ausencia de  $\text{F}^-$  el óxido forma una película compacta, de acuerdo con las siguientes reacciones:



En el electrodo auxiliar se genera hidrógeno:



Ahora, cuando los  $\text{F}^-$  están presentes suceden reacciones diferentes. Por un lado sucede la formación del complejo entre los  $\text{F}^-$  y los iones metálicos, y por otra parte ocurre la disolución del óxido formado <sup>[9]</sup>:



La figura 11 representa el comportamiento de las especies involucradas en la formación de nanoestructuras por anodización. Por lo tanto, si la concentración de los iones fluoruro es baja se tendrá una película de óxido, pero si la concentración es alta no la habrá. Entonces cuando la concentración es intermedia, habrá una competencia entre la disolución y la formación del óxido.

La figura 12 describe con un transiente de densidad de corriente (una curva de la densidad de corriente en función del tiempo), cómo es el monitoreo en la formación de nanotubos por anodización. Se representan tres etapas: la primera es la formación de una película de óxido sobre el metal; la segunda presenta un aumento en la corriente, correspondiente a la disolución del metal y a la formación de nanoporos que penetran en la película compacta de óxido formada; la tercera muestra una caída en la corriente debido a la película de nanoporo/nanotubo que se está formando <sup>[9]</sup>.



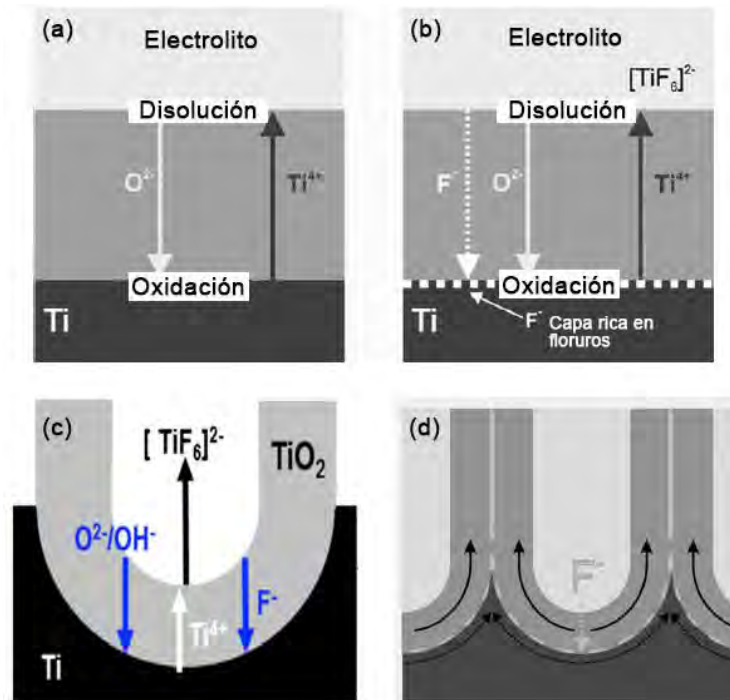


Figura 11 Representación gráfica de la interacción de las distintas especies en la formación de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>, (a) formación de una película compacta de TiO<sub>2</sub> por la ausencia de iones fluoruro, (b) procesos de adsorción de los iones fluoruro y su interacción con el TiO<sub>2</sub> y el titanio, (c) formación de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> después de un tiempo determinado, (d) mismo mecanismo visto en un modelo de flujo, el TiO<sub>2</sub> crece formando los nanotubos y los iones fluoruro se adsorben en la base de los nanotubos<sup>[9, 26]</sup>.

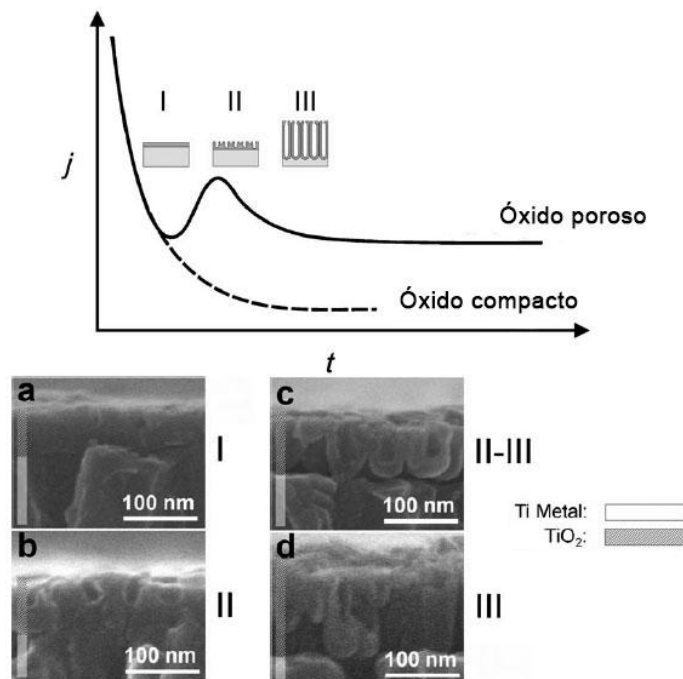



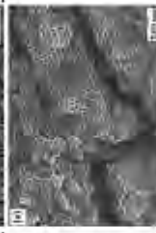
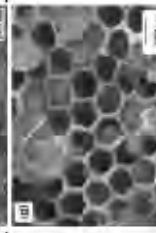
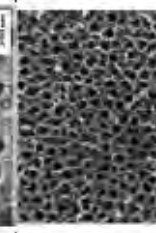
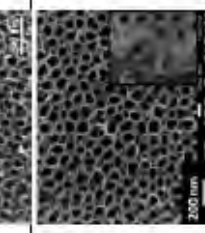


Figura 12 Representación de la densidad de corriente en función del tiempo sobre la formación de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> por anodización. (a) fase I cuando se forma una película compacta de TiO<sub>2</sub>, (b) fase II cuando comienzan a formarse la estructura porosa, (c) en fases II-III comienzan a crecer los nanotubos y (d) la fase III cuando los nanotubos se han formado<sup>[9]</sup>.

La tabla 1 muestra distintos medios reportados en la literatura donde se realizaron nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y las principales variables involucradas en el proceso, como son el voltaje, tiempo, pH, disolvente y electrolito. En la mayoría de los casos está la presencia de los iones  $\text{F}^-$ , y algunos disolventes orgánicos, que se argumentan como los responsables de la formación de los nanotubos. Entre los electrolitos más utilizados en medios acuosos están los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  en conjugación con  $\text{F}^-$ . En particular los nitratos han mostrado que solos o en conjugación con medios orgánicos forman nanotubos con morfología definida<sup>[22, 23]</sup>. También, los medios acuosos permiten utilizar voltajes de anodización más bajos, comparándolos con los disolventes orgánicos.

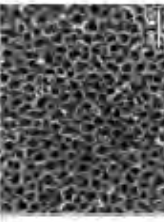



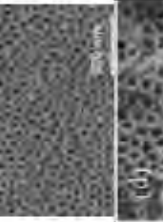
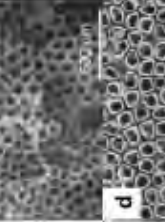
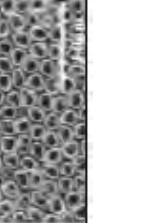
Los mayores diámetros se logran cuando se utiliza el ión amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) con  $\text{F}^-$ . Esto porque el  $\text{NH}_4^+$  facilita la adsorción de  $\text{F}^-$ , lo que ayuda a obtener nanoestructuras a voltajes más bajos<sup>[24]</sup>. Así mismo, los medios acuosos con  $\text{NO}_3^-$  pueden lograr la estructura anatasa en  $\text{TiO}_2$  por anodización y generar estados energéticos por especies dopantes de nitrógeno<sup>[25]</sup>.

Los medios orgánicos forman nanotubos con un diámetro menor que los obtenidos en medios acuosos. Pero si se conjugan los disolventes orgánicos con  $\text{F}^-$ , se obtienen diámetros similares que en los medios acuosos. Por lo tanto, para brindar mejor soporte a los nanotubos es deseable obtener diámetros mayores, porque con diámetros muy pequeños éstos se comportan como nanoalambres y pueden doblarse o colapsar al momento de tratarlos térmicamente<sup>[9, 26]</sup>. Los medios acuosos con  $\text{ClO}_4^-$  se comportan como los medios orgánicos, porque se obtienen diámetros de 30 nm aproximadamente. Sin embargo, el manejo de percloratos debe ser cuidadoso.


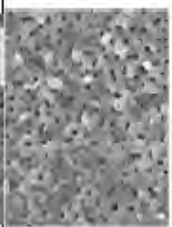



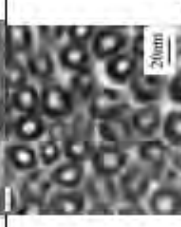

Tabla 1 Tabla comparativa de algunos medios para elaborar nanotubos de TiO<sub>2</sub> y sus principales variables.

$\Delta V$ (V)	pH	Disolvente	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	F	Cl <sup>-</sup>	t (hr)	Diam. (nm)	Crist.	Imagen	Ref
60	---	Etilenglicol	---	---	---	---	NH <sub>4</sub> F	---	12	90	Anatasa Rutilo		[29]
60	---	Etilenglicol H <sub>2</sub> O	---	---	---	NH <sub>4</sub> F	---	24	100	Anatasa Rutilo			
60	---	DMSO	---	---	---	HF	---	18	250	Anatasa Rutilo			
20	4	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	---	---	---	NaF	---	6	100	Amorfo		[27]
15	---	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	---	---	---	NH <sub>4</sub> F	---	1	70	Anatasa		[20]
30	---	Etilenglicol	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	---	---	---	---	---	0.16	30	Anatasa		[22]
40	---	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	---	---	---	---	---	0.05	20	Anatasa		[23]

Continuación de la tabla 1

$\Delta V$ (V)	pH	Disolvente	$SO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	$NO_3^-$	$ClO_4^-$	F	Cl <sup>-</sup>	t (hr)	Diam. (nm)	Crist.	Imagen	Ref
20	4	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	---	---	---	NaF	---	6	100	Amorfo		[27]
15	---	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	---	---	---	NH <sub>4</sub> F	---	1	70	Anatasa		[20]
30	---	Etilenglicol	---	---	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	---	---	---	0.16	30	Anatasa		[22]
40	---	H <sub>2</sub> O	---	---	HNO <sub>3</sub>	---	---	---	0.05	20	Anatasa		[23]
15	---	H <sub>2</sub> O	---	---	---	---	---	---	0.75	60	Anatasa		[28]
60	---	Etilenglicol	---	---	---	---	KF	---	4	90	Anatasa		[28]
30	---	Etilenglicol H <sub>2</sub> O	---	---	---	---	NH <sub>4</sub> F	---	6	150	Anatasa Rutilo		[30]

Continuación de la tabla 1

$\Delta V$ (V)	pH	Disolvente	$SO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	$NO_3^-$	$ClO_4^-$	F	$Cl^-$	t (hr)	Diam. (nm)	Crist.	Imagen	Ref
15	—	H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	HF	—	0.75	60	Anatasa		[28]
140	—	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	5	400	Anatasa Rutilo		[31]
10	2	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	—	—	—	HF	—	2	50	—		[32]
30	—	H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	0.02	30	Anatasa		[33]
20	—	H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	1	20	Anatasa		[34]
20	—	H <sub>2</sub> O	—	—	—	HClO <sub>4</sub>	—	—	—	20	Anatasa		[35]
13	1.3	H <sub>2</sub> O Ácido oxálico	—	—	—	—	—	KCl NH <sub>4</sub> Cl	0.02	20	Anatasa		[36]

## 1.5. Técnicas para mejorar la eficiencia del TiO<sub>2</sub>

Debido a las características del TiO<sub>2</sub> y sus aplicaciones en procesos fotocatalíticos, es necesario aumentar la eficiencia del material ya que se encuentra limitada a la radiación UV. Como se mencionó en la sección 1.3, hay diferentes formas de modificar el TiO<sub>2</sub> para mejorar su eficiencia. Dado que entre los objetivos principales se tiene conseguir una estructura cristalina más eficiente para los procesos fotoelectrocatalíticos, y lograr que el material absorba en longitudes de onda mayores, es decir, más cerca del espectro visible. Para conseguir estas características, por ejemplo, se utiliza el tratamiento térmico y la mezcla con otros materiales semiconductores [4, 38].

### 1.5.1. Tratamiento térmico

Los distintos métodos de obtención de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado no garantizan la estructura anatasa que es la más eficiente. En la mayoría de los casos, se obtiene la estructura rutilo por ser más estable. Sin embargo, la fase anatasa comienza a ser más estable cuando aumenta la temperatura o el tamaño de partícula está debajo de los 15 nm [39].

La figura 13 muestra cómo al tratar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en un intervalo de temperatura, entre 400 y 500°C, se presentan las señales de difracción de rayos X de la fase cristalina anatasa. Esto se debe a que la temperatura influye en el cambio de cristalinidad y de morfología del TiO<sub>2</sub> [39]. Por lo tanto, al aumentar la temperatura se comienza un cambio gradual en fase cristalina del TiO<sub>2</sub> pasando de rutilo a anatasa [38, 39, 40].

Por otra parte, las altas temperaturas pueden colapsar las nanoestructuras y provocar otros cambios de fase cristalina. Por ejemplo, los nanotubos de TiO<sub>2</sub> se colapsan o se fracturan alrededor de 800°C y puede regresar la fase cristalina rutilo, aún cuando a menores temperaturas se cuente con la fase anatasa [41].

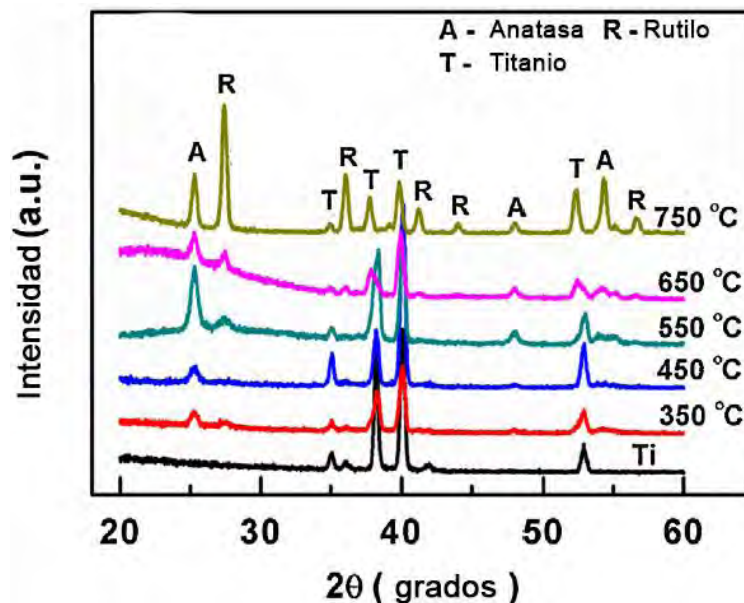


Figura 13 Distintos espectros de difracción de rayos X que representan el cambio de fase para muestras de  $\text{TiO}_2$  en función de la temperatura <sup>[39]</sup>.

### 1.5.2. Mezcla con otros semiconductores

Otra opción para mejorar la eficiencia en la separación de los pares electrón-hueco y desplazar la absorción a longitudes de onda mayores (disminuir la energía de la banda prohibida), es la mezcla de semiconductores (dopado). Como se explicará más adelante, esta modificación afecta la interfase entre los materiales y por lo tanto la eficiencia en la generación de los pares electrón-hueco <sup>[9, 12]</sup>.

La técnica de dopaje por sol-gel, debido a su simplicidad y bajo costo, es una de las más ocupadas. También porque con esta técnica, como ya se mencionó anteriormente, pueden lograrse nanoestructuras. En otros casos se utiliza el depósito por baño químico <sup>[8]</sup>.

#### 1.5.2.1. Óxido de Níquel como dopante (unión n-p)

El NiO es un semiconductor tipo p, con estructura cristalina cúbica, tiene un valor de energía prohibida de 3.5 eV, una baja resistividad, es barato y prácticamente insoluble en agua <sup>[42, 43, 44]</sup>. Cuando un semiconductor tipo p se une con otro tipo n, muestran que hay una disminución del fenómeno de recombinación de los pares electrón-hueco <sup>[42]</sup>. Esto se debe a la formación de un campo eléctrico en la unión de estos semiconductores, que actúa como una barrera para la recombinación de estos pares fotogenerados. Este equilibrio en la interfase genera sobre el semiconductor tipo p una carga negativa,

mientras que el tipo n una carga positiva. Por lo tanto, bajo radiación electromagnética, los electrones generados se mueven hacia el campo positivo y los huecos al campo negativo [45, 44]. La figura 14 explica la interacción entre los semiconductores tipo p y n, el equilibrio en la interfase y la movilidad de los portadores de carga.

La combinación de dos tipos de semiconductores se realiza comúnmente por: evaporación térmica, sputtering, pirólisis, electrodeposición, depósito químico y sol-gel [46, 47]. Los dos últimos son de bajo costo y de fácil operación. La especie activa en estos dos procesos de dopado es el  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , aunque en algunos casos es directamente el  $\text{NiO}$  el que se deposita sobre la superficie  $\text{TiO}_2$  [7, 48, 49, 50, 51].

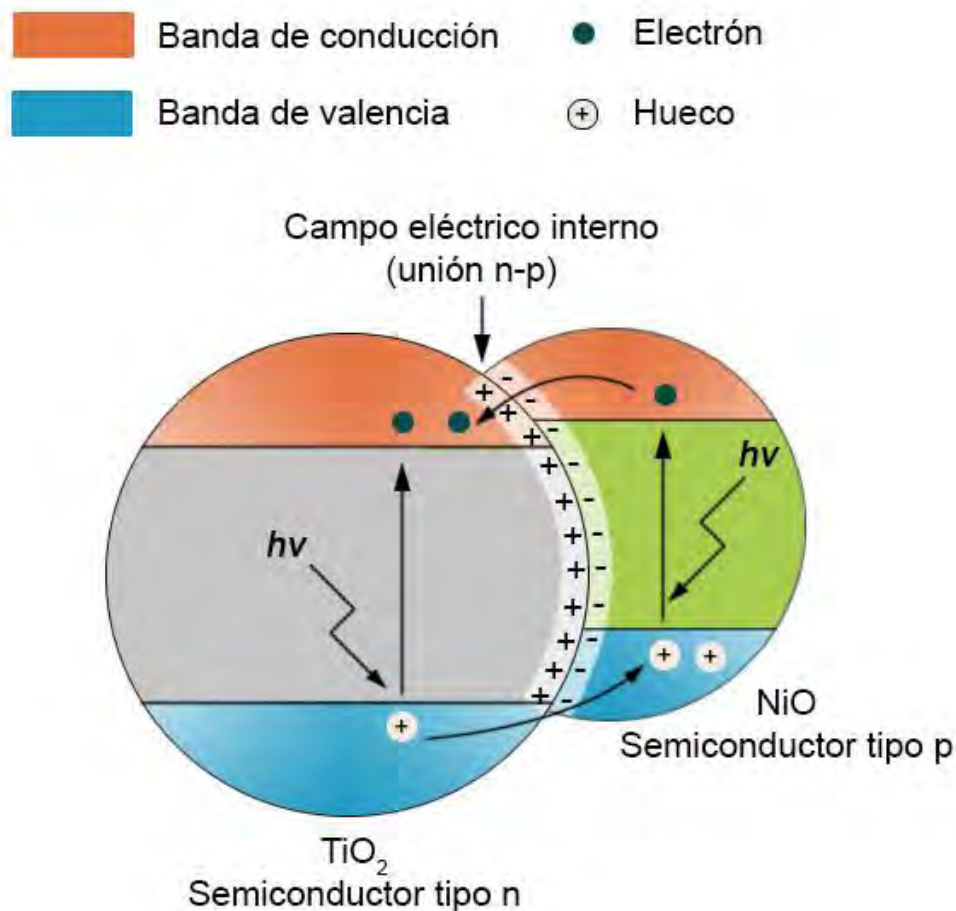


Figura 14 Representación gráfica del equilibrio en la interfase entre un semiconductor tipo n y uno tipo p, y la interacción del campo eléctrico interno en la separación de los pares electrón-hueco [44, 52, 49, 53].



## 2. Técnicas de Análisis

En la actualidad existen diversas técnicas de análisis para caracterizar materiales. En el estudio de los semiconductores existen técnicas básicas para describir estos materiales, entre las cuales se encuentran: voltamperometría, cronoamperometría, espectroscopía UV-visible por reflectancia, difracción de rayos X en polvos, energía por dispersión de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Cada una de estas técnicas brinda información específica, que permite determinar el comportamiento de los semiconductores.

### 2.1. Análisis microscópico

#### 2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Es una técnica que interpreta una imagen con una mayor resolución que un microscopio óptico, a partir de las interacciones de un haz de electrones sobre una muestra <sup>[54]</sup>. Su principal aplicación es para observar la morfología de materiales sólidos y sistemas biológicos [54, 55]. La figura 15 es una imagen por MEB de nanoláminas de  $\text{TiO}_2$ .

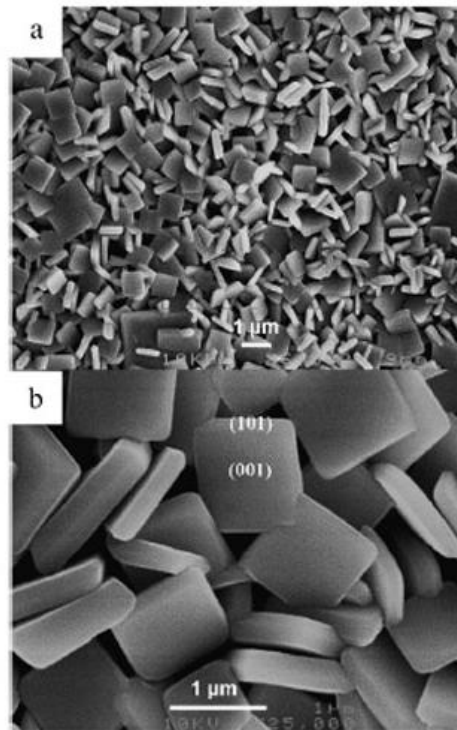


Figura 15 Imagen de MEB de nanoláminas de  $\text{TiO}_2$ . (a) Menor acercamiento y (b) mayor acercamiento <sup>[11]</sup>.

## 2.2. Análisis espectroscópico

### 2.2.1. Difracción de rayos X de superficies (DRX)

Es de las técnicas más utilizadas para caracterizar materiales. Principalmente permite conocer el orden y espaciado de los átomos en la fase cristalina de una muestra, pero también puede obtenerse información sobre el grosor de algunas superficies <sup>[56]</sup>. La figura 16 representa un diagrama de difracción de rayos X, se representan picos con determinada intensidad en función de un ángulo (ángulo de difracción). Cada diagrama de difracción es único para los distintos materiales cristalinos <sup>[57]</sup>.

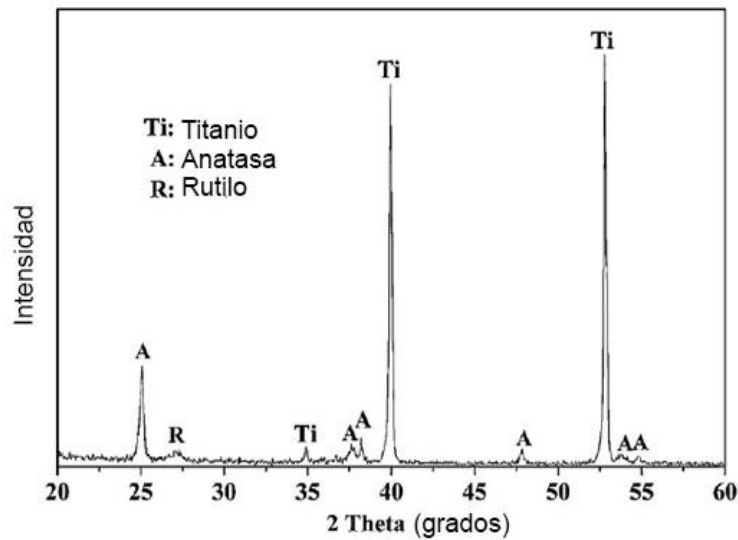


Figura 16 Difractograma de rayos X para una muestra de  $\text{TiO}_2$ . Presenta las señales características de la estructura cristalina de anatasa, rutilo y titanio para  $\text{TiO}_2$  <sup>[58]</sup>.

### 2.2.2. Espectrofotometría de reflectancia difusa UV-visible

Es una técnica de referencia para estimar propiedades de absorción en materiales y las transiciones electrónicas entre los distintos orbitales del material sólido <sup>[59]</sup>. Para los semiconductores, con esta técnica se puede calcular el valor de  $E_g$  <sup>[60, 59, 61]</sup>. La figura 17 muestra cómo interacciona la luz al incidir sobre un sustrato. La reflectancia es la suma de dos componentes, la reflexión regular y la reflexión difusa. La segunda es el resultado de los fenómenos de reflexión regular, refracción, difracción y absorción de la luz. Debido a esto, los equipos necesitan una esfera integradora para el espectro de reflectancia difusa en la muestra.

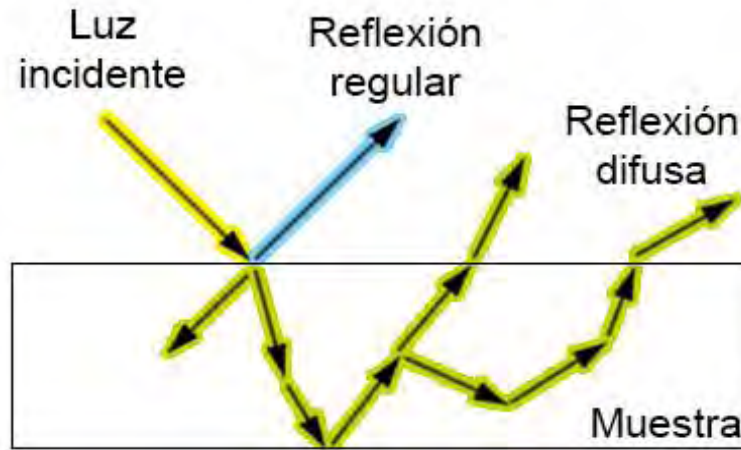


Figura 17 Esquema de la interacción de la luz con una superficie. Representación de la reflexión regular y difusa.

### 2.2.3. Energía por dispersión de rayos X (EDX)

Al igual que la difracción de rayos X, es una técnica sensible para determinar la composición química en los materiales, especialmente en nanoescala [62, 63]. Además, permite realizar un mapeo de los elementos analizados en el material. El fundamento de la técnica está en la absorción y emisión de energía en el intervalo de los rayos X, característicos para cada elemento químico [57]. La figura 18 representa un espectro de EDX para la identificación de los elementos oxígeno, nitrógeno, silicio, estaño e indio.

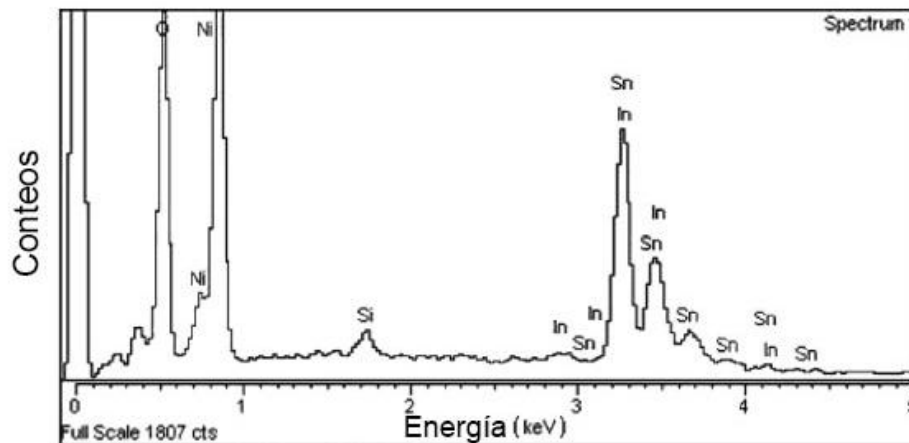


Figura 18 Espectro de EDX para identificar oxígeno, nitrógeno, silicio, estaño e indio [64].

## 2.3. Análisis electroquímico

### 2.3.1. Voltamperometría cíclica (VC) y lineal (VL)

Son dos de las técnicas electroquímicas más útiles que se fundamentan en la variación del potencial aplicado sobre un electrodo y donde la respuesta es una intensidad de corriente [65]. La voltamperometría es la técnica indicada para realizar estudios electroquímicos iniciales de nuevos sistemas, porque proporciona información termodinámica y cinética de las reacciones redox en la interfase, así como de las propiedades electrónicas de las superficies [66, 67, 68]. La figura 19 muestra los elementos de un VC de un sistema redox reversible, que son los mismos para la VL, pero en un solo sentido de barrido de potencial.

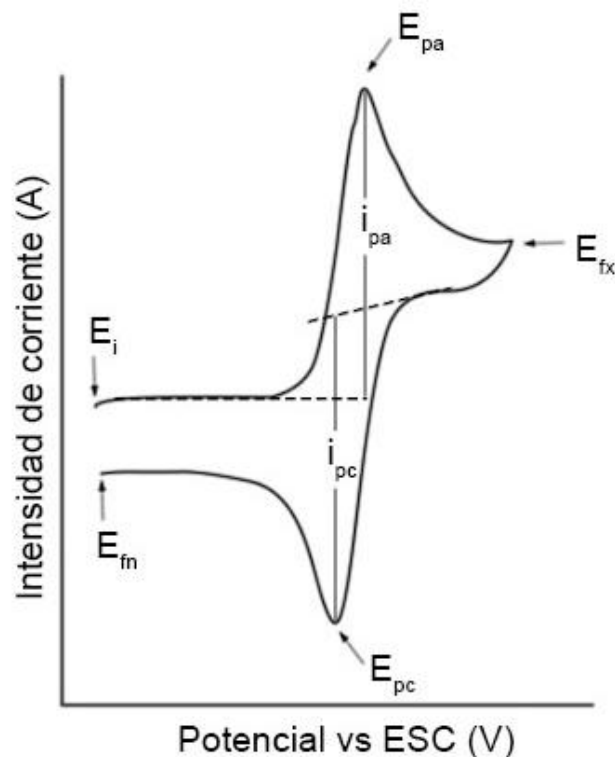


Figura 19 Voltamperograma de una especie electroactiva reversible. Presenta los elementos básicos de un voltamperograma: potencial de inicio ( $E_i$ ), potencial final ( $E_{fn}$ ), potencial de inversión ( $E_{fx}$ ), potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), potencial de pico anódico ( $E_{ps}$ ), intensidad de pico catódico ( $i_{pc}$ ) e intensidad de pico anódico ( $i_{pa}$ ) [57].

### 2.3.2. Cronoamperometría

Esta técnica se basa en el seguimiento de la corriente, generada por un pulso (o varios) de potencial que se aplica sobre un electrodo de trabajo en un tiempo establecido [65]. La figura 20 representa la respuesta de un cronoamperograma donde la corriente está en

función del tiempo. La cronoamperometría nos permite determinar coeficientes de difusión para especies electroactivas, procesos de transferencia de electrones y nucleación, mecanismos de dimerización, estabilidad de fotocorriente generada en semiconductores, entre otros [1, 12, 20, 65, 69].

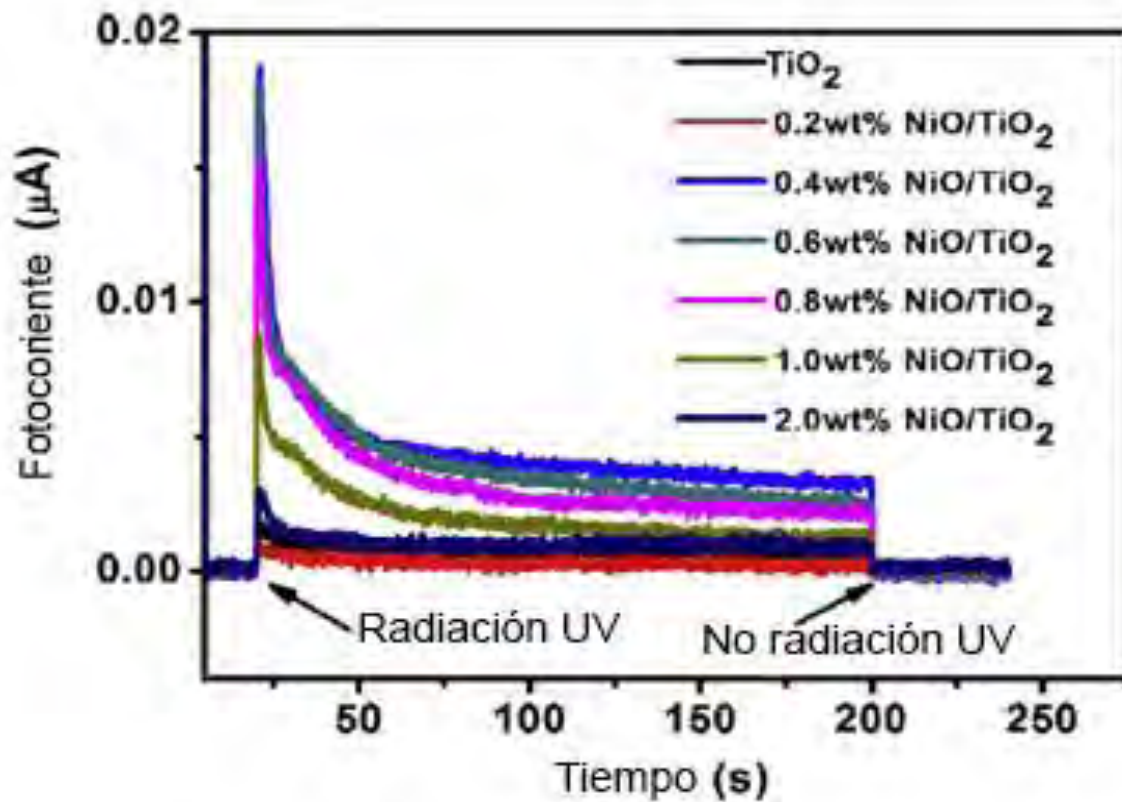


Figura 20 Cronoamperograma de diversas proporciones de  $\text{TiO}_2/\text{NiO}$  en presencia y ausencia de radiación UV [52].

### 3. Hipótesis y Objetivos

#### 3.1. Hipótesis

Debido a que los  $\text{NO}_3^-$ , usados como electrolitos en un sistema de anodización en medios orgánicos, producen nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con diámetros pequeños y arreglo morfológico definido, y a que los  $\text{F}^-$  en medios acuosos también producen nanotubos con diámetros más grandes pero no siempre con morfología definida, se propone que un medio acuoso de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{F}^-$  y a un potencial dado, se podrán obtener nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por anodización, con morfología más definida, diámetro mayor y estructura cristalina de anatasa. Además, ya que se ha utilizado el método de sol-gel para producir nanoestructuras, si se agrega posteriormente el  $\text{NiO}$  por esta técnica, entonces se obtendrán depósitos homogéneos y mejorará la eficiencia del  $\text{TiO}_2$  en la separación de los pares electrón-hueco.

#### 3.2. Objetivo general

Se elaborarán nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por anodización en un medio electrolítico de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  con  $\text{HF}$ , y se doparán estas superficies con  $\text{NiO}$ , por la técnica de sol-gel, para determinar su eficiencia fotoelectroquímica.

#### 3.3. Objetivos particulares

1. Se producirán nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por anodización, en función del voltaje, en un medio conjugado de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  con  $\text{HF}$ .
2. Se adicionará  $\text{NiO}$  a los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por la técnica de sol-gel.
3. Se observarán con microscopía electrónica de barrido la morfología de las nanoestructuras logradas, antes y después de la adición del  $\text{NiO}$ .
4. Se determinará con difracción de rayos X la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  en los nanotubos.
5. Se examinará con energía dispersiva de rayos X la composición de las nanoestructuras.

6. Se analizará con espectroscopía de reflectancia difusa las propiedades de absorción de energía electromagnética, antes y después de la adición del NiO.
7. Se evaluará por voltamperometría cíclica y lineal, y cronoamperometría las propiedades fotoelectroquímicas del material antes y después de la adición de NiO.

#### 4. Desarrollo experimental

En este trabajo se obtuvieron superficies nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$  por la técnica de anodizado y se trataron a  $450^\circ\text{C}$ . Las mismas que se modificaron por la técnica de sol-gel para agregar nanopartículas de NiO. Ambas superficies se analizaron por técnicas electroquímicas, espectroscópicas y ópticas.

##### 4.1. Obtención de $\text{TiO}_2$ por anodizado y tratamiento térmico

Para obtener el  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado por anodización, se cortaron placas de titanio metálico (Sigma Aldrich 0.25 mm de grosor y 99.7% de pureza) con dimensiones de 2 cm por lado. Se trataron las placas metálicas con una lija de carburo de silicio 320 hasta eliminar la capa de óxido, y se colocaron en baño ultrasónico de acetona por 10 min para eliminar los residuos de grasa. Se anodizó el titanio metálico en un medio electrolítico de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0.2 M (Sigma-Aldrich) y HF (Merck 40%) 0.1 M, ajustando el pH a 2 con  $\text{HNO}_3$ , utilizando siempre agua desionizada como disolvente.

La figura 21 muestra el sistema de anodización usado en este trabajo, que está formado por una celda de dos electrodos conectados a una fuente de poder DC Power Supply 1743B BK Precisión 0-200V. La placa de titanio actuó como ánodo y la barra de grafito como el cátodo. Se ajustó el valor del potencial de anodización ( $V_a$ ) en 10, 15 y 17.5 V, manteniéndolo por 60 min para cada placa metálica.

Al terminar del proceso de anodización se lavaron las superficies con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente por 60 min. Se ajustó la mufla, Thermolyne FA1635-1, a  $450^\circ\text{C}$  y se colocaron las placas anodizadas por 30 min.





Figura 21 Sistema de anodización para las placas de titanio.

#### 4.2. Obtención del par $\text{TiO}_2\text{-NiO}$

Se modificaron las placas anodizadas de titanio con el procedimiento de dopaje por sol-gel para agregar NiO a la superficie. Se utilizó 100 mL de disolución de  $\text{NiSO}_4$  (Sigma-Aldrich 99%) 0.2 M, y se agregó gota a gota 22.5 mL de NaOH 1 M. Se filtró el precipitado y se lavó con agua desionizada. Se mezcló el sólido filtrado con 30 mL de etanol absoluto y se colocó en baño ultrasónico por 30 minutos. Se sumergieron las placas anodizadas por 30 s en la disolución, se secaron a  $70^\circ\text{C}$  por 15 min en la estufa y se calcinaron a  $450^\circ\text{C}$  en la mufla por 30 min.

#### 4.3. Análisis fotoelectroquímico

Para estudiar el comportamiento de los materiales semiconductores producidos se realizaron estudios electroquímicos. El sistema básico para dichos estudios es una celda de tres electrodos. El electrodo de trabajo ( $E_t$ ) estuvo constituido por las superficies de  $\text{TiO}_2$  anodizadas y con NiO, el electrodo auxiliar ( $E_a$ ) fue una barra de grafito y el electrodo de referencia ( $E_r$ ) un electrodo saturado de calomel (ESC) con potencial de 0.244 V contra ENH, conectados a un potenciostato EG&G Princeton Applied Research 173. Todos los

análisis electroquímicos se realizaron con 20 min de burbujeo de  $N_2$  y electrolito soporte de  $KNO_3$  0.1 M.

#### 4.3.1. Voltamperometría cíclica y lineal

Se realizaron VC con el sistema  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  0.01 M con electrolito soporte  $KNO_3$  0.1 M, para analizar el comportamiento electroquímico del  $TiO_2$  y  $TiO_2$  con NiO y compararlo con el electrodo de platino. La primera ventana fue de -1 a 2 V, a una velocidad de 20 mV/s y  $E_{in}$  de 0.4 V. Después se cerró la ventana a -1 a 0.4V,  $E_{in}$  0.4 V y velocidad variable. Todas las VC se iniciaron hacia potenciales negativos.

La figura 22 representa la celda de tres electrodos, descrita anteriormente, para los estudios de VC. Se colocó la celda electroquímica dentro de una caja cubierta de aluminio por el interior, para que la luz del laboratorio no incidiera en el  $TiO_2$ . Se configuró la celda con  $E_{in}$  en el potencial de circuito abierto (PCA) y una ventana de -1 a 2 V, velocidad de barrido igual a 20 mV/s y se comenzaron los análisis hacia potenciales negativos.

La figura 23 representa el mismo sistema para la VL. Pero ahora en una celda de cuarzo, porque se utilizó una lámpara de radiación UV de 254 nm, Pen-Ray Ultra Violet Products, a una distancia de 10 cm de la superficie de  $TiO_2$ . Se realizaron barridos hacia potenciales positivos partiendo de PCA a 2 V, a una velocidad de 20 mV/s, en ausencia y en presencia de radiación UV.

#### 4.3.2. Cronoamperometría

Para analizar la fotocorriente que se genera en el material se utilizó el sistema para la cronoamperometría es igual que la figura 23. Se hizo el estudio a un potencial de 1.25 V por 300 s, usando  $KNO_3$  0.1 M como electrolito soporte. De la misma forma que en voltamperometría, la lámpara de UV se colocó a 10 cm de la superficie de  $TiO_2$  y se realizó la cronoamperometría en ausencia y presencia de radiación UV.

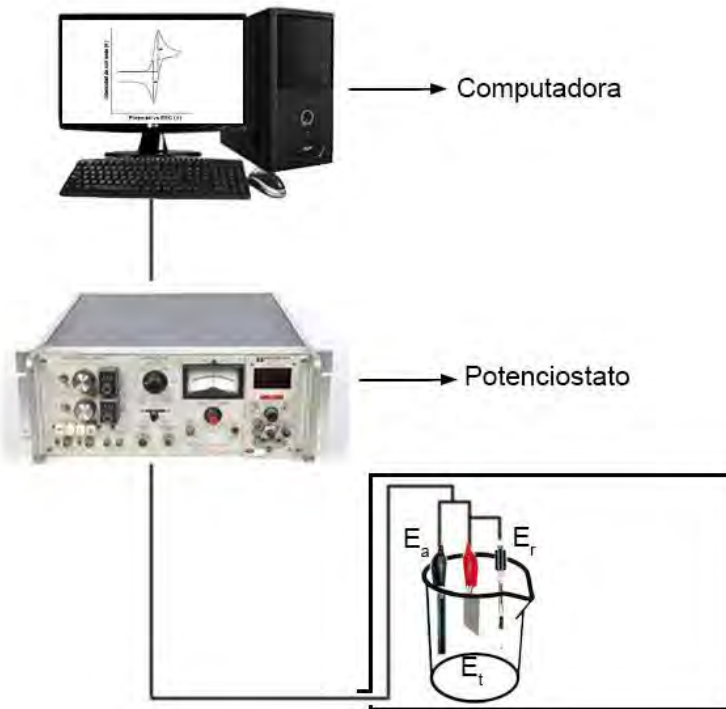


Figura 22 Sistema usado para los estudios de voltamperometría y cronoamperometría en ausencia de luz.

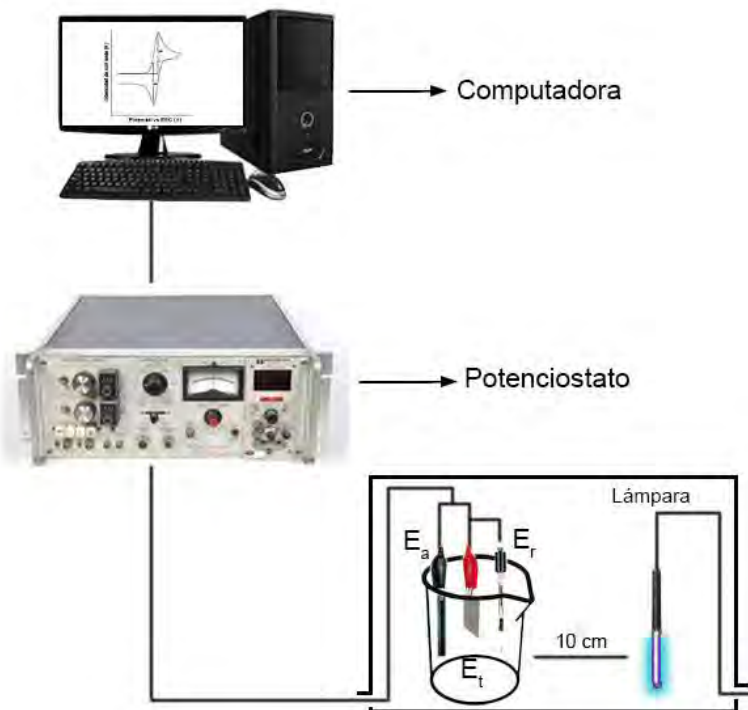


Figura 23 Sistema para los estudios de voltamperometría y cronoamperometría bajo radiación UV.

#### 4.4. Análisis ópticos y espectroscópicos

##### 4.4.1. Microscopía electrónica de barrido, energía por dispersión de rayos X y difracción de rayos X.

Los estudios de MEB, EDX y DRX se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación e Industria (USAII) para analizar la morfología, la composición elemental de las superficies producidas y su estructura cristalina. En los estudios de MEB y EDS se emplearon el microscopio electrónico JEOL JSM-5900-LV y el detector (complementario al microscopio electrónico) de energía dispersiva de rayos X marca Oxford ISIS (figura 24). Para el estudio DRX se utilizó el difractorómetro de rayos X marca Bruker AXS, modelo d8 Advance Davinvi (figura 24).



Figura 24 Equipo de microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva de rayos X y equipo de difracción de rayos X de la USAII.

##### 4.4.2. Espectrofotometría de reflectancia difusa

Para analizar las propiedades electrónicas de los materiales se realizó la espectrofotometría de reflectancia difusa, que se realizaron en el laboratorio 211 de la Unidad de Posgrado en la Facultad de Química, con el equipo Cary 5000 UV-visible NIO spectrophotometer (figura 25). Se empleó una placa de titanio sin anodizar como blanco y las placas con  $\text{TiO}_2$  y con  $\text{NiO}$  como muestras. La ventana de análisis fue de  $4000$  a  $40\,000\text{ cm}^{-1}$ , registrando los datos en porcentaje de reflectancia.


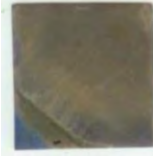
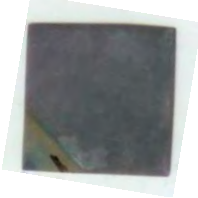





Figura 25 Equipo de espectrofotometría UV-vis para realizar los análisis de reflectancia difusa.

## 5. Resultados y discusión

La tabla 2 muestra las superficies de  $\text{TiO}_2$  anodizado y mezclado con  $\text{NiO}$ , con sus etiquetas correspondientes. Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  tratados a  $450^\circ\text{C}$ , que son las placas A1, B1 y C1, tienen un color azul rey. En las placas A2, B2 y C2 se distinguen pequeñas zonas de color verde y negro, después de realizar la mezcla con  $\text{NiO}$ .

Tabla 2 Etiquetas de  $\text{TiO}_2$  anodizado y mezclado con  $\text{NiO}$  por sol-gel.

Voltaje	$\text{TiO}_2$ Etiqueta	Imagen	$\text{TiO}_2\text{-NiO}$ Etiqueta	Imagen
10 V	A1		A2	
15 V	B1		B2	
17.5 V	C1		C2	

### 5.1. Análisis ópticos

#### 5.1.1. Microscopía electrónica de barrido

Las figuras 26, 27 y 28 son las imágenes de MEB de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  elaborados a 10, 15 y 17.5 V respectivamente, y tratados a  $450^\circ\text{C}$ . Los tres casos presentan un arreglo nanoestructurado, pero la figura 29 muestra la mejor definición de los nanotubos que se logró con un  $V_a$  de 17.5 V. Al incrementar el  $V_a$  incrementa el diámetro de los poros, para 10 V se tiene un diámetro aproximado de 45 nm, y para 15 V y 17.5 V el diámetro es de 65 nm. Este resultado es explicado por la presencia de iones  $\text{NH}_4^+$  que favorecen la adsorción de los iones  $\text{F}^-$  en el  $\text{TiO}_2$  [24]. Se ve que al aumentar el voltaje, la reacción de los

iones  $F^-$  con el  $TiO_2$  es mayor y el diámetro aumenta. Además, a un potencial de 17.5 V, también se asiste la adsorción de iones  $NO_3^-$  que sirve a la definición de los nanotubos.

No fue posible anodizar a 20 V porque el medio era muy agresivo, y el titanio comenzaba a deshacerse. Además, en algunos trabajos el uso de voltajes arriba de 20 V colapsa las nanoestructuras logradas, y expresan que el límite usado en medios acuosos está entre 20 y 30 V <sup>[20, 70]</sup>. Aunque el voltaje límite depende del electrolito utilizado y su concentración.

Las figuras 29, 30 y 31 son imágenes de MEB del  $TiO_2$  obtenido a 10, 15 y 17.5 V respectivamente, pero con NiO agregado por la técnica sol-gel. Ahora, además de los nanotubos se pueden observar nanogranos de NiO. En la figura 31 se observan mejor los nanogranos y las zonas donde la definición de los nanotubos disminuye.

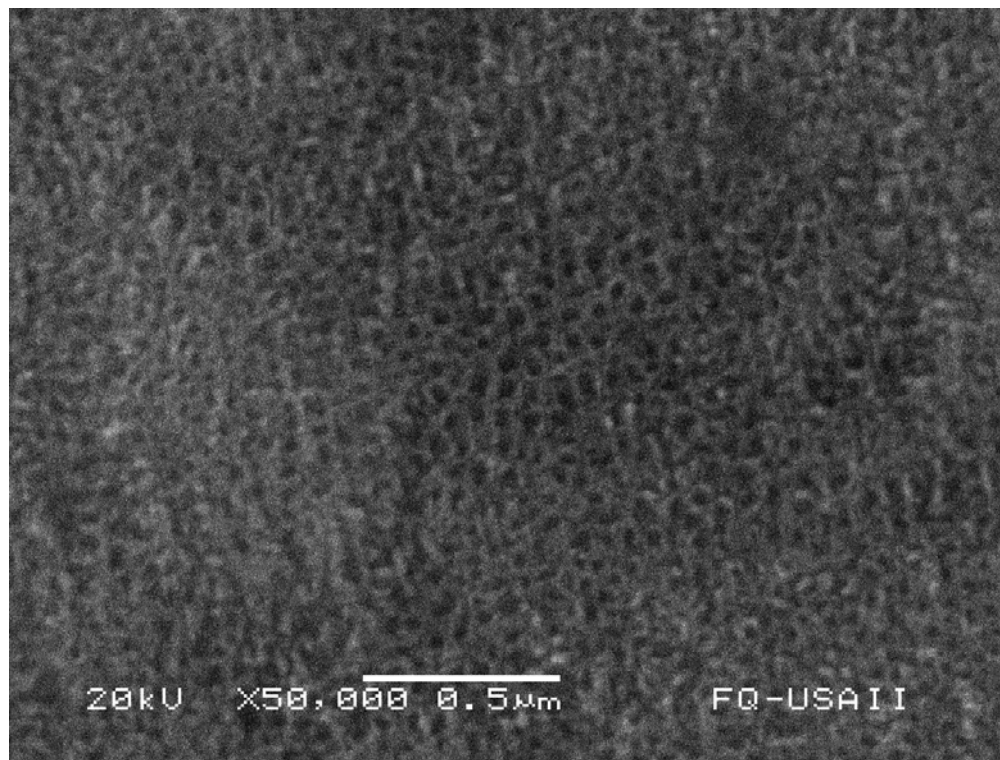


Figura 26 Imagen de MEB para  $TiO_2$  anodizado a 10 V (A1).

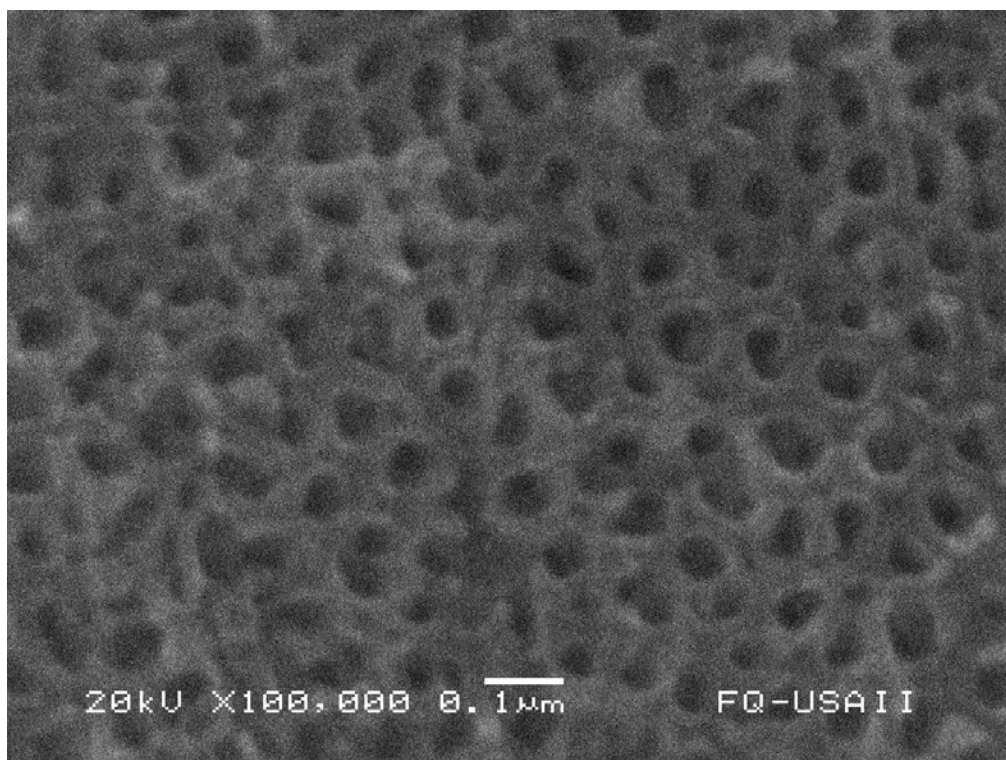


Figura 27 Imagen de MEB para TiO<sub>2</sub> anodizado a 15 V (B1).

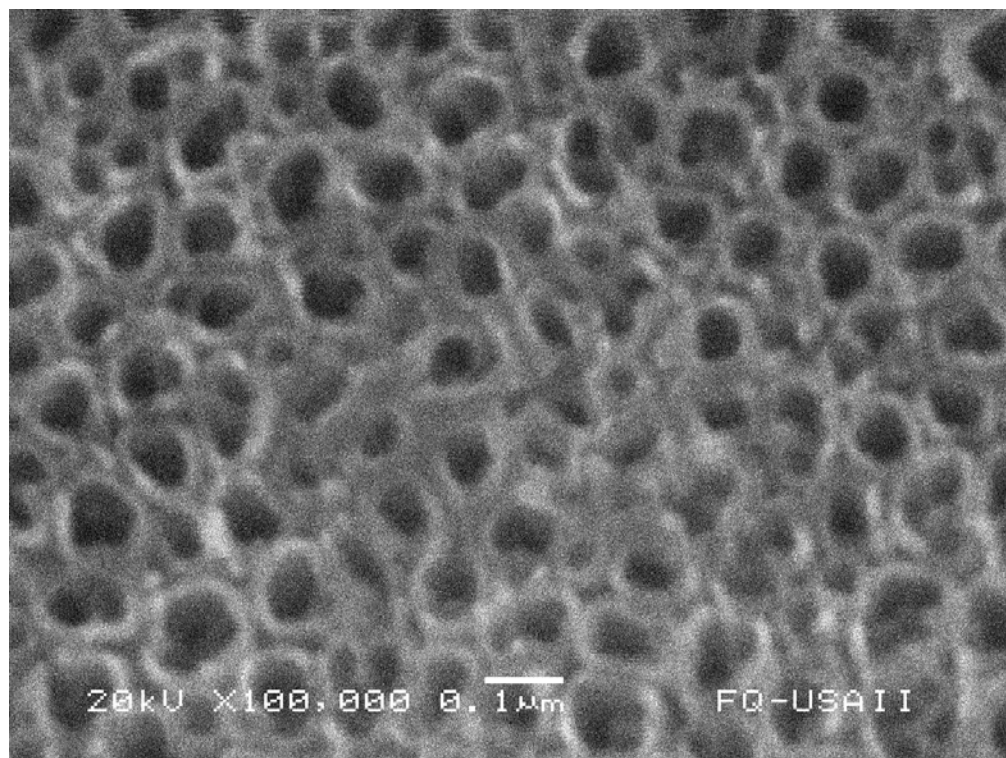


Figura 28 Imagen de MEB para TiO<sub>2</sub> anodizado a 17.5 V (C1).

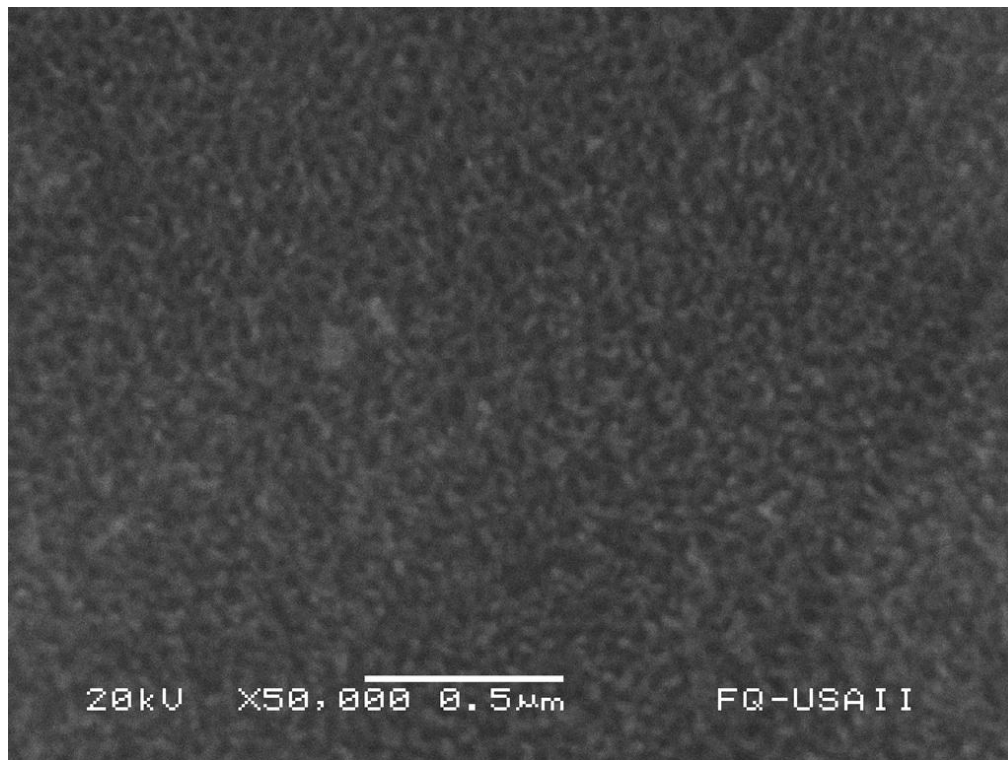


Figura 29 Imagen de MEB para  $\text{TiO}_2$  anodizado a 10 V (A2).

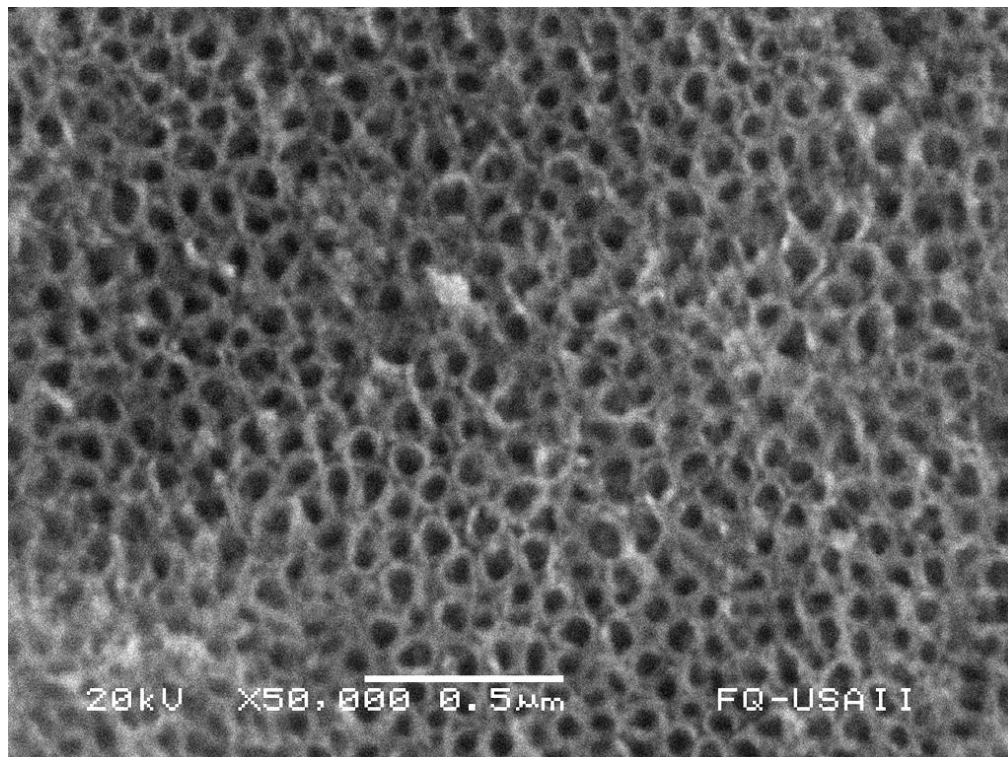


Figura 30 Imagen de MEB para  $\text{TiO}_2$  anodizado a 15 V (B2).



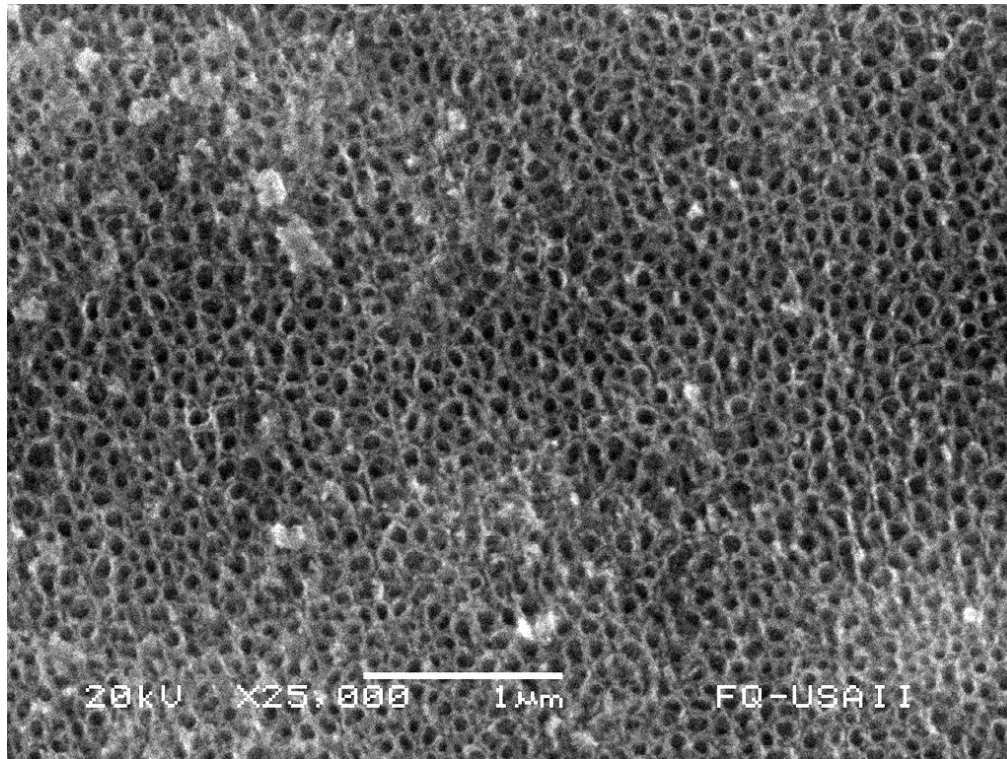


Figura 31 Imagen de MEB para  $\text{TiO}_2$  anodizado a 17.5 V (C2).

## 5.2. Análisis espectroscópicos

### 5.2.1. Difracción de rayos X

La figura 32 reúne los espectros de difracción de rayos X para todas las superficies de  $\text{TiO}_2$ . De la relación entre las señales de anatasa y rutilo que se observa en todas las superficies producidas, la de anatasa es mayor en todos los casos. Con esta relación de cada fase cristalina se determinó la proporción de cada una en el  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado, y se representan en la tabla 3. Se comprueba que la mayor proporción de fase anatasa está en B1 y B2 ( $V_a$  de 15 V), y la menor proporción está en A1 y A2 ( $V_a$  de 10 V). Además, la temperatura de tratamiento a  $450^\circ\text{C}$  beneficia la cristalización de la fase anatasa [22, 38, 39, 41].

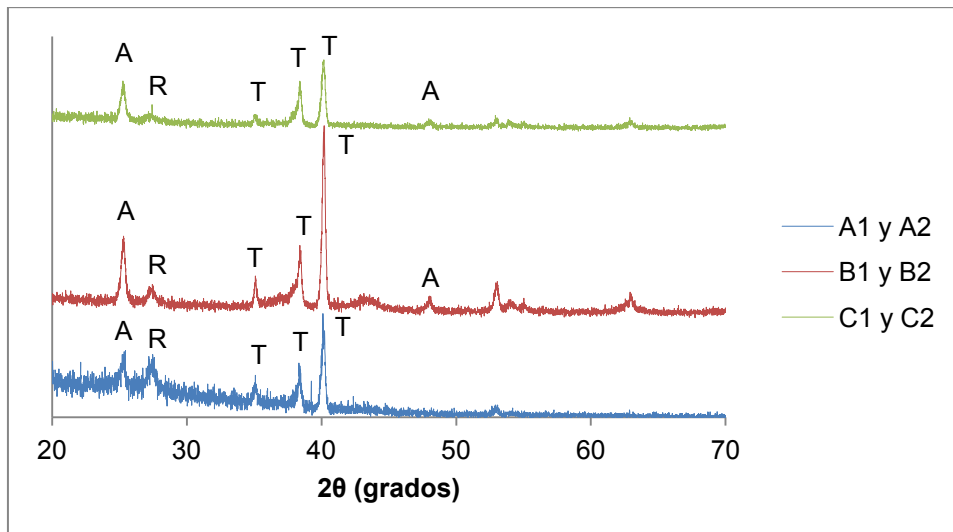


Figura 32 Espectros de DRX para A1, A2, B1, B2 C1 y C2. Representan las señales características de titatio (T) y para las fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  de anatasa (A) y rutilo (R).

Tabla 3 Proporciones de fases cristalinas de anatasa y rutilo en los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Electrodo	Anatasa	Rutilo
A1 y A2	53.90%	46.10%
B1 y B2	70.08%	23.92%
C1 y C2	65.77%	34.23%

### 5.2.2. Espectrofotometría de reflectancia difusa

La figura 33 muestra los espectros de reflectancia difusa para el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  con NiO. Con esos espectros y el modelo de Kubelka-Munk, para transiciones electrónicas indirectas permitidas<sup>[59, 71]</sup>, se calcularon los valores de  $E_g$  correspondientes al  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  dopado con NiO (en el anexo I se detalla cómo se realizó la estimación de los valores), los datos se presentan en la tabla 4. Las  $E_g$  calculadas para los nanotubos en A1, B1 y C1 son semejantes a los reportados para la fase de anatasa en  $\text{TiO}_2$  (3.2 eV), pero después de agregar el NiO los valores disminuyen. Por lo tanto, al disminuir  $E_g$  la eficiencia para generar los pares electrón-hueco es mayor.

El mayor valor de  $E_g$  se obtuvo con un  $V_a$  de 15 V (B1), mostrando que el  $V_a$  puede tener influencia en las propiedades electrónicas del  $\text{TiO}_2$ <sup>[20]</sup>. De la misma manera, cuando se coloca el NiO el mayor valor de  $E_g$  está en B2 ( $V_a$  de 15 V). Aunque en esta superficie

hay efecto del NiO sobre el TiO<sub>2</sub>, por lo tanto se necesita menor energía para generar los pares electrón-hueco en los semiconductores.

Los picos de absorción entre 1.5 y 3 eV de la figura 33 son efecto de los estados energéticos intermedios en la E<sub>g</sub> [72]. Estos niveles intermedios pueden ser causados por especies de nitrógeno derivadas del electrolito de anodización que se agregaron al TiO<sub>2</sub> [25], o por la presencia de la fase cristalina rutilo. El TiO<sub>2</sub> aumentó su absorción en la zona del espectro visible cuando se cubrió con NiO (A2, B2 y C2). Sin embargo, en el pico de absorción cercano a UV (pico de mayor intensidad y correspondiente a la transición de BV a BC [20]) disminuye al agregar el NiO, porque se cubre el TiO<sub>2</sub> que daba las respuestas anteriores (A1, B1 y C1).

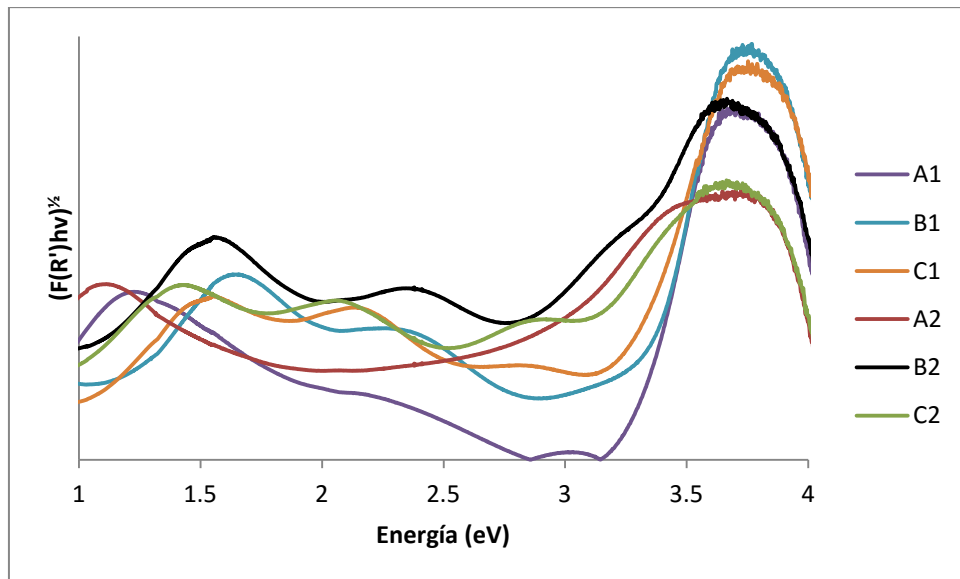


Figura 33 Espectro de reflectancia difusa, modificada con el modelo de Kubelka-Munk para A1, A2, B1, B2 C1 y C2.

Tabla 4 Cálculo de E<sub>g</sub> para los nanotubos de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> con NiO.

Superficie	E <sub>g</sub> calculada	Superficie	E <sub>g</sub> calculada
<b>A1</b>	3.23	<b>A2</b>	2.56
<b>B1</b>	3.28	<b>B2</b>	2.86
<b>C1</b>	3.15	<b>C2</b>	2.70

### 5.2.3. Energía por dispersión de rayos X

Las figuras 34, 35 y 36 son los espectros de EDX para las superficies A2, B2 y C2 respectivamente. En todas se identifican las señales para carbono, oxígeno, titanio y níquel. Las señales de níquel tienden a disminuir al aumentar el  $V_a$  de las superficies. Este comportamiento es inverso a lo esperado porque si al aumentar el  $V_a$ , el diámetro del nanotubo es mayor y por lo tanto se esperaba lograr una mayor fijación del NiO. Entonces, a un  $V_a$  de 10 V se tiene una mayor cantidad de NiO porque su precursor interacciona mejor con los diámetros pequeños en los nanotubos.

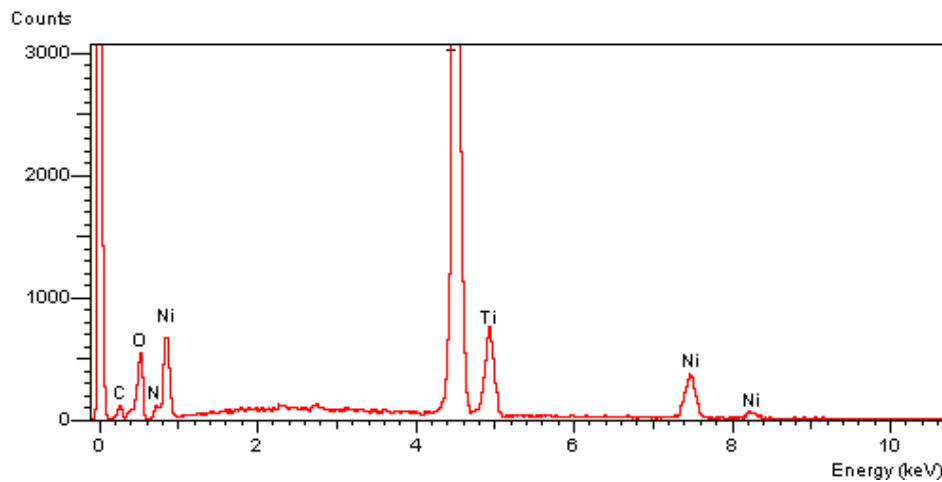


Figura 34 Espectro de EDX que identifica carbono, nitrógeno, oxígeno, titanio y níquel en A2.

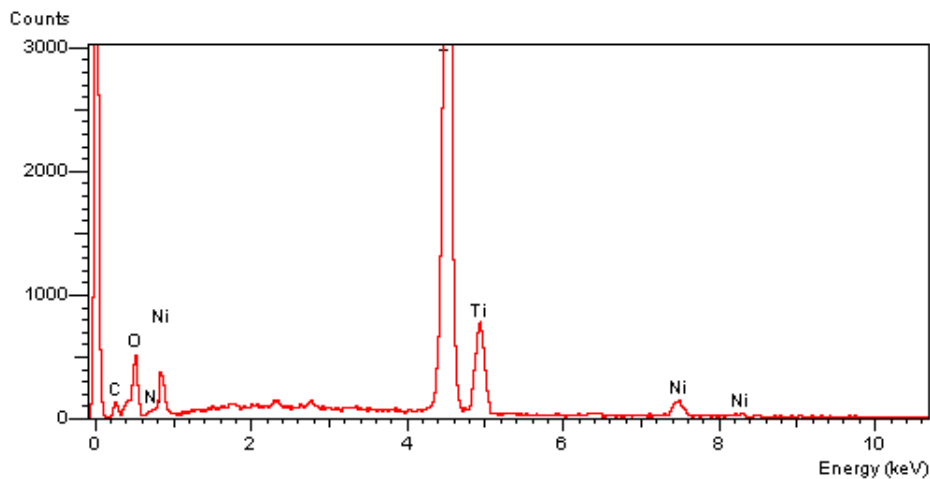


Figura 35 Espectro de EDX que identifica carbono, oxígeno, titanio y níquel para B2.

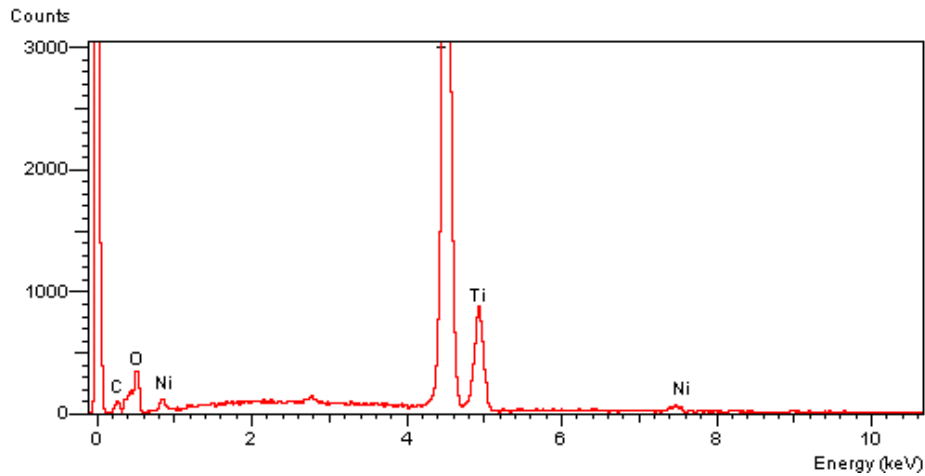


Figura 36 Espectro de EDX que identifica carbono, oxígeno, nítrógeno, titanio y níquel en C2.

Con las señales en los espectros de EDX se realizó un análisis semicuantitativo de la proporción de cada elemento presente en los nanotubos. Inevitablemente la mayor proporción la tiene el titanio, por ser el sustrato de los nanotubos. En cambio, para A2 hay mayor cantidad de níquel y para C2 está la mínima. Esto refleja que el dopado no fue igual en las tres muestras. La tabla 5 muestra los porcentajes en peso de cada elemento en las superficies.

Tabla 5 Resultados de EDX para A2, B2 y C2. Se utilizó el método de cuantificación ZAF con una resolución de 60 eV.

Elemento	A2		B2		C2	
	Peso %	Atómico %	Peso %	Atómico %	Peso %	Atómico %
<b>Carbono</b>	5.36	12.47	4.88	11.58	5.46	12.49
<b>Oxígeno</b>	28.74	50.20	27.28	48.59	29.43	50.51
<b>Titanio</b>	55.51	32.39	62.85	37.40	61.47	35.30
<b>Níquel</b>	10.40	4.95	5.00	2.43	3.64	1.70

### 5.3. Foelectroquímicos

#### 5.3.1. Voltamperometría cíclica y lineal

La tabla 6 muestra los valores de área electroactiva de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> y dopados con NiO, estimados con la ecuación de Randles-Sevcik para la señal de reducción de

$K_3[Fe(CN)_6]$ . En el anexo II se explica cómo se determinaron estos valores. Los nanotubos de  $TiO_2$  que muestran la mayor área electroactiva son los obtenidos a un  $V_a$  de 15 V (B1 y B2). Estos nanotubos presentaron la mayor proporción de la fase cristalina anatasa (de mayor actividad electroquímica <sup>[73]</sup>). El área disminuye en todos los casos al adicionar el NiO porque se cubren los sitios electroactivos del  $TiO_2$ , y los nanogranos añadidos no tienen un área activa comparada con las nanoestructuras.

**Tabla 6 Valores de área estimadas con la ecuación de Randles-Sevcik para las superficies de  $TiO_2$  anodizadas y con NiO.**

<b><math>TiO_2</math> anodizado</b>	<b>Área (<math>cm^2</math>)</b>	<b><math>TiO_2</math>-NiO</b>	<b>Área (<math>cm^2</math>)</b>
<b>A1</b>	5.14	<b>A2</b>	4.10
<b>B1</b>	6.08	<b>B2</b>	4.84
<b>C1</b>	5.32	<b>C2</b>	4.31

Las figuras 37 y 38 representan las VC del sistema  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  para el  $TiO_2$  anodizado y con NiO en ausencia de luz. En ambos casos se observa la señal de reducción para la especie  $K_3[Fe(CN)_6]$ , y dependiendo de la superficie se observa una señal de oxidación para  $K_4[Fe(CN)_6]$ . La señal de reducción sobre los nanotubos de  $TiO_2$  A1, B1 y C1 aparece alrededor de -0.4 V (vs ESC), y el pico de oxidación en 1.5 V (vs ESC). Para el  $TiO_2$  con NiO A2, B2 y C2 los picos de reducción se recorren a valores de potencial más negativos, y aparecen en un intervalo de -0.5 y -0.6 V (vs ESC). Esta respuesta manifiesta un cambio en la superficie de  $TiO_2$  a  $TiO_2$  dopado con NiO. Además, con base en los estudios de EDX conocemos que en A2 hay la mayor cantidad de NiO donde la señal de reducción presentó mayor desplazamiento a potenciales negativos.

Las superficies A1 y A2 expresan un comportamiento irreversible en la oxidación y reducción del sistema de hierro. Pero para B1, B2, C1 y C2 la respuesta es semirreversible porque la distancia entre las señales es mayor a 1 V y no tienen una magnitud similar <sup>[74]</sup>. En ambos casos, las magnitudes en las señales de reducción y oxidación aumentan al modificar el NiO. Esto sucede por el aumento en la conductividad eléctrica en la interfase y la transferencia de carga <sup>[74, 75]</sup>. Además de que esta propiedad en cada caso es modificada por el  $V_a$ , logrando una transferencia de carga mayor para las superficies fabricadas a 17.5 V (C1 y C2).

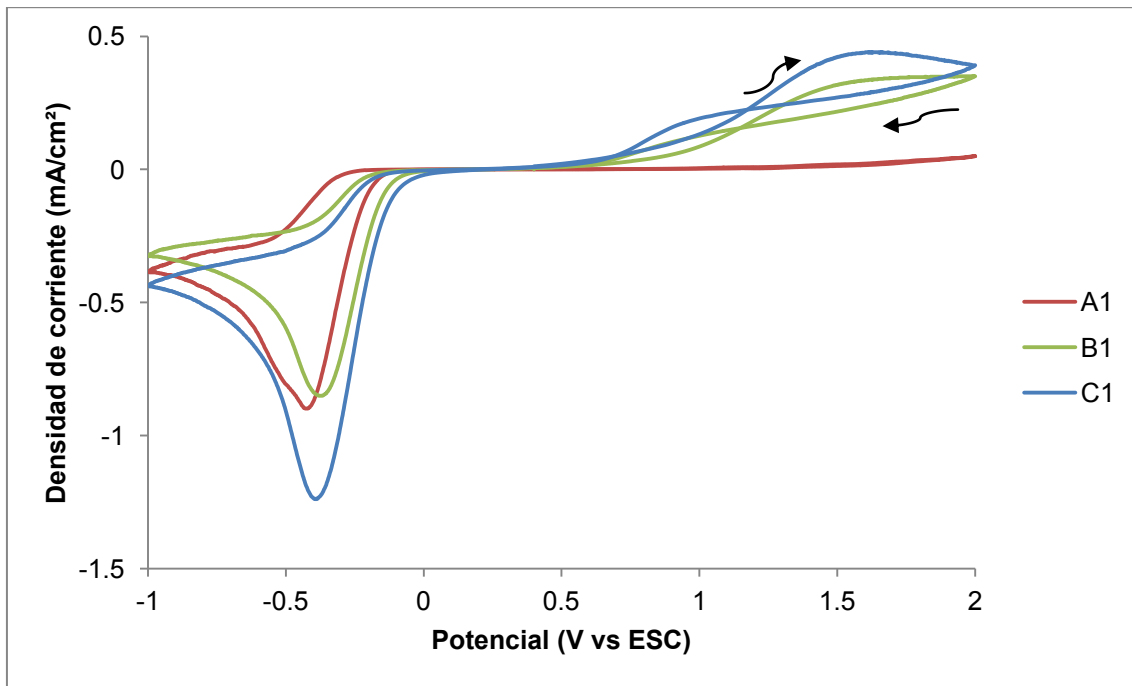


Figura 37 Voltamperometría cíclica (20 mV/s) del sistema  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  0.01 M sobre nanotubos de  $TiO_2$  obtenidos a 10 V (A1), 15 V (B1) y 17.5 V (C1), electrolito soporte de  $KNO_3$  0.1 M, burbujeo de  $N_2$  por 20 min y en ausencia de luz.

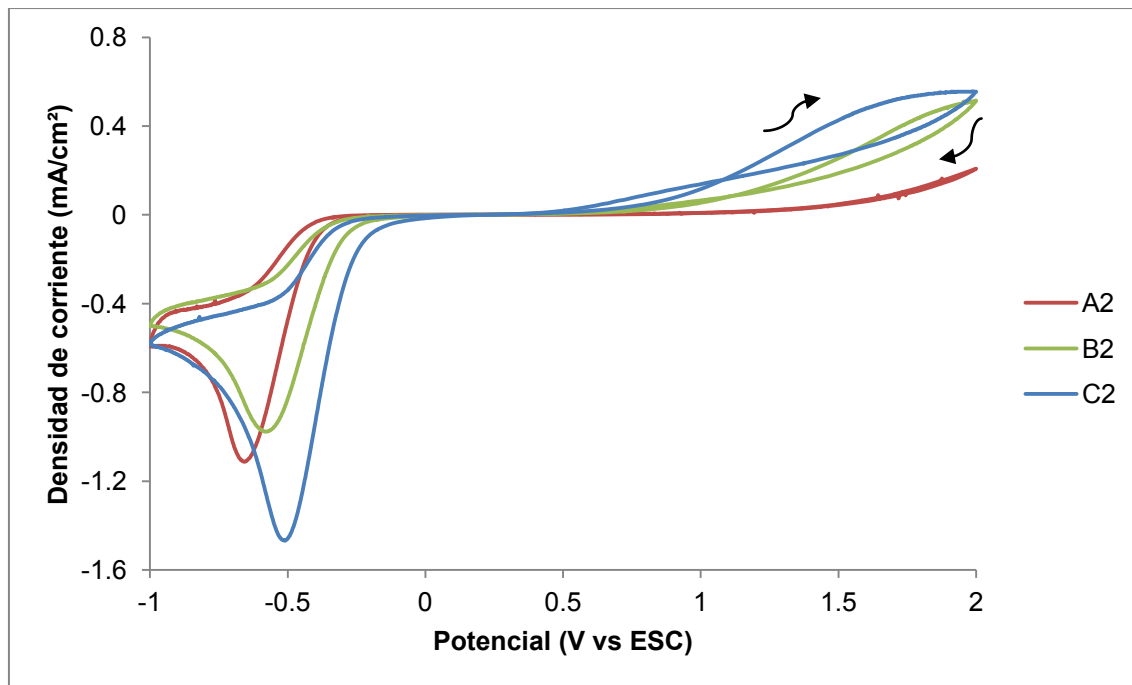


Figura 38 Voltamperometría cíclica (20 mV/s) del sistema  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  0.01 M sobre nanotubos de  $TiO_2$  dopados con NiO, obtenidos a 10 V (A2), 15 V (B2) y 17.5 V (C2), electrolito soporte de  $KNO_3$  0.1 M, burbujeo de  $N_2$  por 20 min y en ausencia de luz.

Las figuras 39 y 40 muestran VC para los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  con  $\text{NiO}$ , en oscuridad para identificar los procesos que suceden en la interfase. En la primera figura sólo se observan pequeños hombros de capacitancia en la zona catódica, correspondientes al llenado de niveles energéticos bajo la BC <sup>[76]</sup>. Estos niveles entre bandas pueden generarse por impurezas de nitrógeno (que provienen del electrolito de anodización) o las distintas fases cristalinas en el material. Las señales antes descritas no se distinguen en las VC de  $\text{TiO}_2$  con  $\text{NiO}$  (figura 38). En las VC aumentan su respuesta en densidad de corriente al aumentar  $V_a$ , pero mantienen la misma forma. Asimismo, para ambos casos en potenciales más negativos el incremento de la respuesta en densidad de corriente es debido al llenado de los niveles energéticos libres en la BC, y como efecto tiene la reducción de protones disponibles en el electrolito <sup>[20, 76]</sup>.

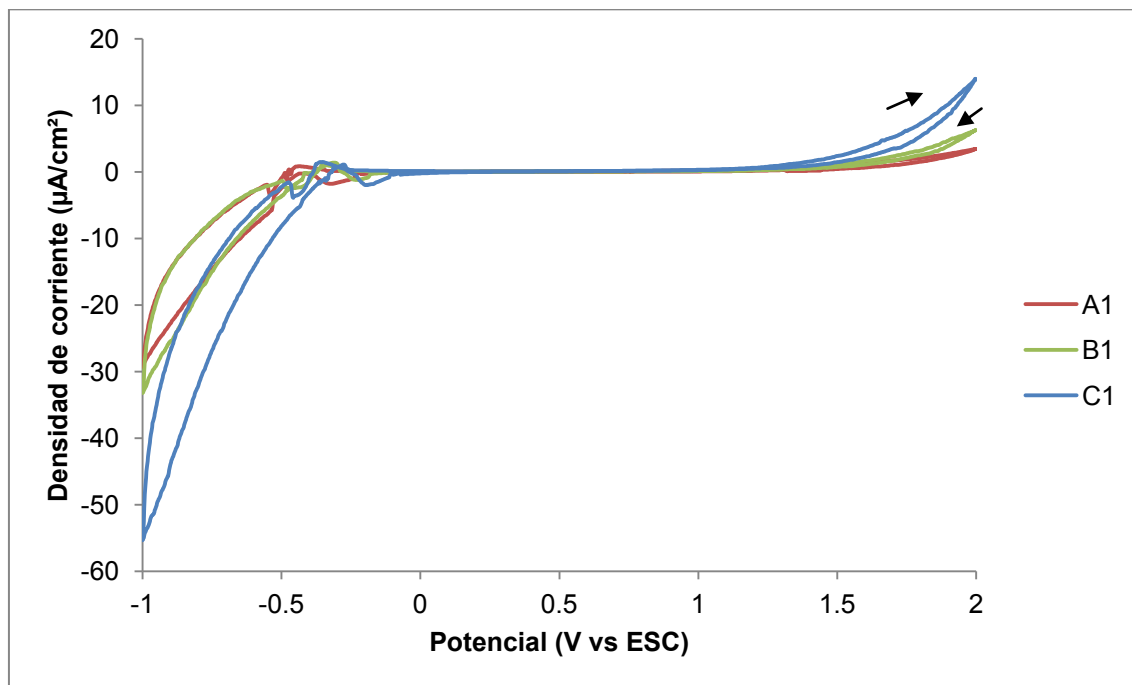


Figura 39 Voltamperograma cíclico (20 mV/s) de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  a 10 V (A1), 15 V (B1) y 17.5 V (C1), electrolito soporte de  $\text{KNO}_3$  0.1 M, burbujeo de  $\text{N}_2$  por 20 min y en ausencia de luz.



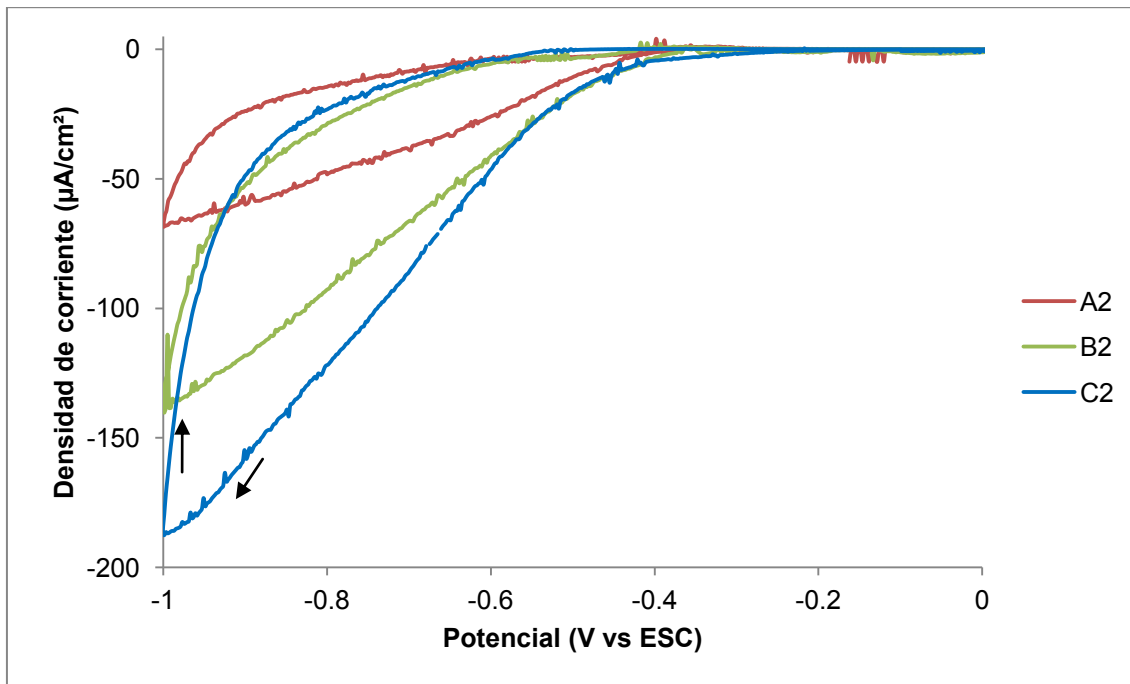
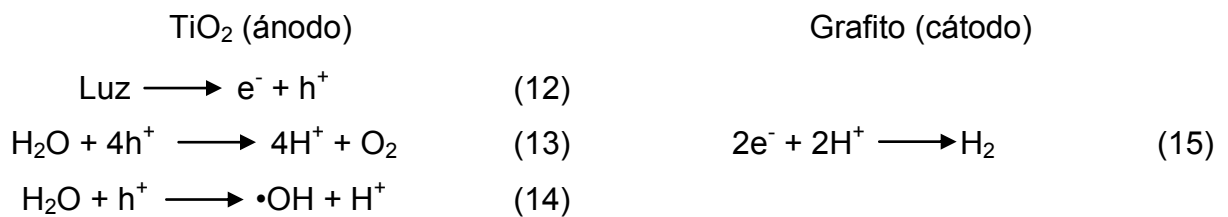


Figura 40 Voltamperograma cíclico (20 mV/s) de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> elaborados a 10 V (A2), 15 V (B2) y 17.5 V (C2) dopados con NiO, electrolito soporte de KNO<sub>3</sub> 0.1 M, burbujeo de N<sub>2</sub> por 20 min y en ausencia de luz.

La figura 41 muestra las distintas superficies de TiO<sub>2</sub> al hacer estudios de voltamperometría lineal en ausencia y radiación UV. Es claro que al hacer incidir energía en forma de luz sobre las superficies, la separación de los pares electrón-hueco se manifiesta por la diferencia en las señales de corriente registradas y por la polarización del electrodo. También, el PCA siempre se desplazaba a valores negativos al bajo radiación UV. Esto es la respuesta al irradiar con luz UV, porque los electrones se acumulan en la BC y los huecos de la BV en la interfase, y se produce una polarización de la interfase [20]. Además, esta fotocorriente se puede asociar a la fotooxidación, que realizan los huecos en la BV, del agua y a la generación de radicales hidroxilo:



La respuesta más baja de fotocorriente se obtuvo para B1, pero fue la superficie con mayor proporción de anatasa. Como el E<sub>g</sub> para esta superficie es mayor, es probable que necesite un poco más de energía para generar la fotocorriente. En cambio las demás superficies, A1 y C1, con mayor proporción de fase cristalina rutilo tienen mayor actividad

fotocatalítica. En algunos casos se ha observado que una combinación de la fase anatasa y rutilo aumentan la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  [77]. Asimismo la  $E_g$  calculado para A1y C1 fue menor que para B1.

En la figura 42, se muestran las VL de  $\text{TiO}_2$  con NiO. Tienen un comportamiento similar a las de la figura 41, que no tienen NiO, pero con ligeros cambios en las intensidades de fotocorriente alcanzadas. También se observa la separación efectiva de los pares electrón hueco, ya que las respuestas de fotocorriente son más intensas que las señales en ausencia de luz. Esta fotocorriente también se puede asociar con las reacciones 13 y 14. La superficie A2 tiene la respuesta menor en fotocorriente, B2 y C2 tienen un comportamiento similar. Al igual que las superficies de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , las que tienen NiO se polarizan en la interfase al irradiar con luz UV, pero ahora expresan una pequeña fotocorriente catódica. Esta es la respuesta del NiO que se comporta como fotocátodo, contrariamente al  $\text{TiO}_2$ . Al comparar ambas figuras hay un pequeño aumento en la fotocorriente al agregar NiO, pero para identificar mejor los cambios y estabilidad en la fotocorriente se realizaron cronoamperometrías a 1.25 V (vs ESC). En el valor de potencial donde está el mayor gradiente de electrones generados [12].

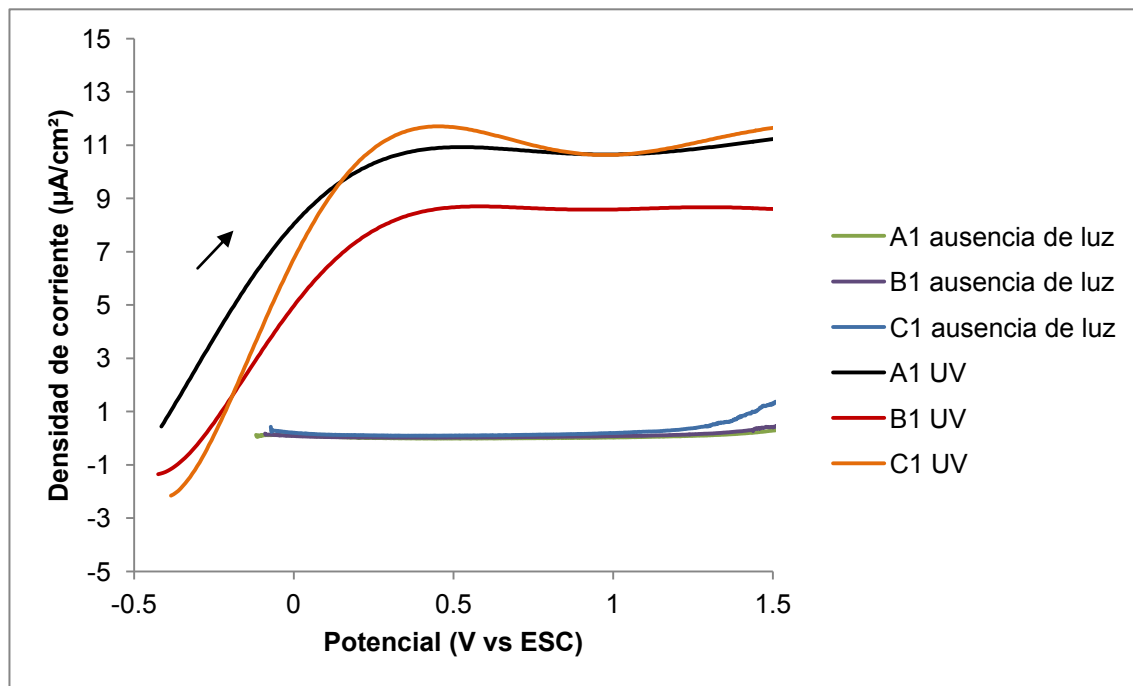


Figura 41 Voltamperograma lineal (20 mV/s) de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  a 10 V (A1), 15 V (B1) y 17.5 V (C1), electrolito soporte de  $\text{KNO}_3$  0.1 M, burbujeo de  $\text{N}_2$  por 20 min, en ausencia de luz y radiación UV.

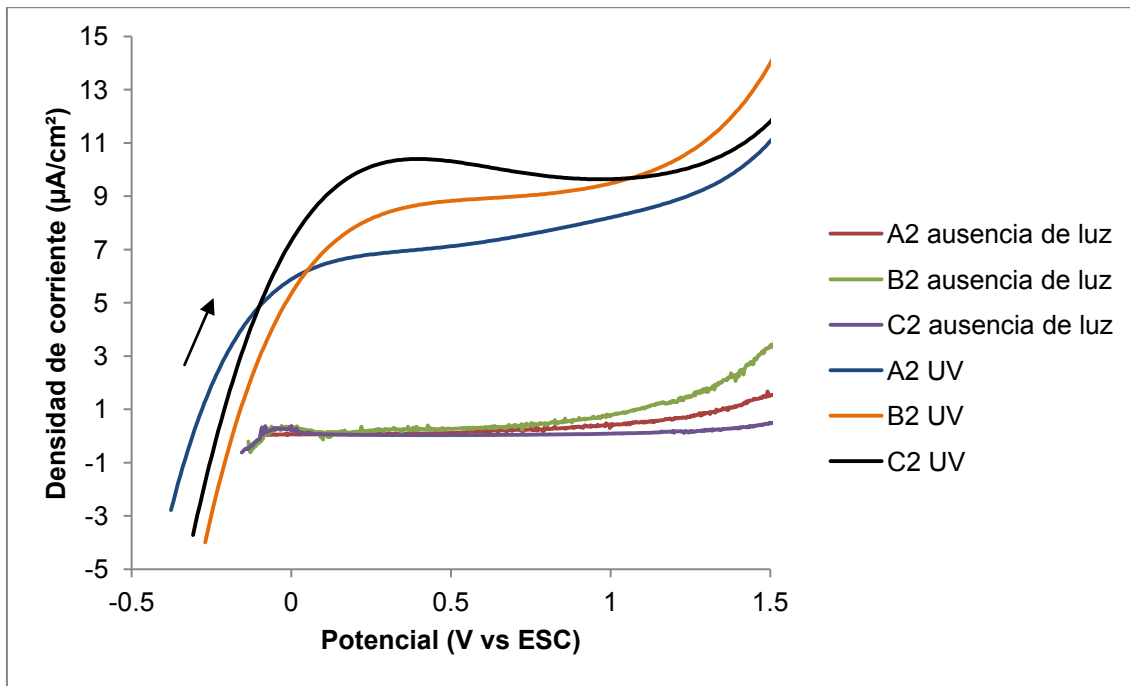


Figura 42 Voltamperograma lineal (20 mV/s) de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  a 10 V (A1), 15 V (B1) y 17.5 V (C1), electrolito soporte de  $\text{KNO}_3$  0.1 M, burbujeo de  $\text{N}_2$  por 20 min, en ausencia de luz y radiación UV.

### 5.3.2. Cronoamperometría

Las figuras 43 y 44 muestran los estudios de cronoamperometría para los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopado NiO. Para los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  la fotocorriente generada se comporta igual que en las voltamperometrías. La superficie de C1 manifiesta la mayor fotocorriente y B1 la menor fotocorriente. Esta señal es ocasionada por la generación de los pares electrón hueco y la fotooxidación del agua. Como se mencionó en la voltamperometría, esto se esperaba por los valores de  $E_g$  calculados y por la proporción de anatasa y rutilo en C1. La figura 45 muestra cómo la fase rutilo funciona como trampa de electrones y ayuda a la separación de los electrones fotogenerados<sup>[76, 77]</sup>.

En cambio, para las cronoamperometrías mostradas en la figura 44 hay un ligero aumento en la respuesta de la fotocorriente para los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con NiO. Este fenómeno se esperaba por los valores obtenidos de  $E_g$  para estas superficies. B2 alcanzó la mayor fotocorriente, y A2 la menor. Las respuestas en función del voltaje muestran que los materiales obtenidos a  $V_a$  15 y 17.5 V presentan las mejores respuestas fotoelectroquímicas, antes y después de agregar NiO.

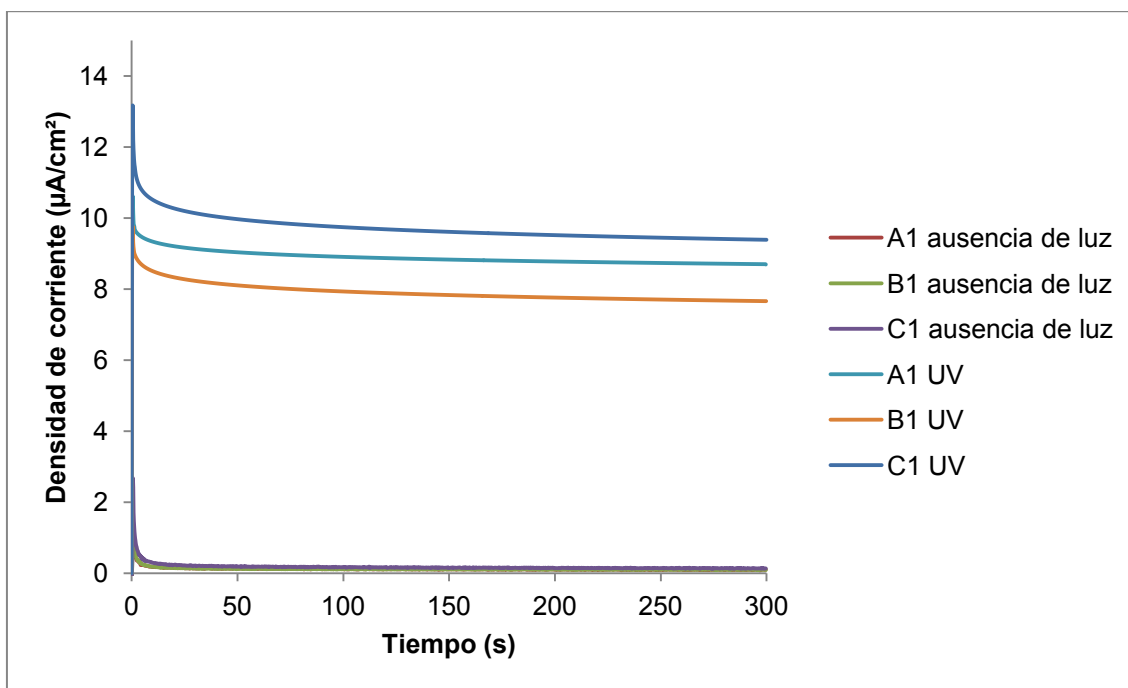


Figura 43 Cronoamperograma a 1.25 V (vs ESC) de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos a 10 V (A1), 15 V (B1) y 17.5 V (C1), electrolito soporte de  $\text{KNO}_3$  0.1 M, burbujeo de  $\text{N}_2$  por 20 min, en oscuridad y radiación UV.

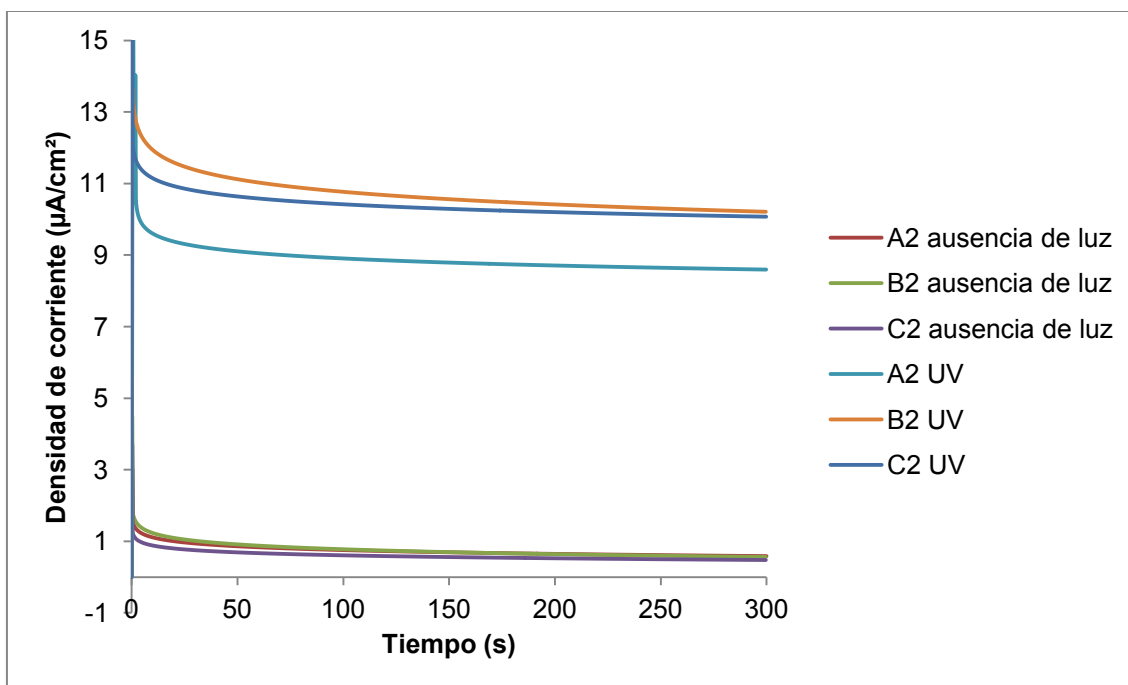
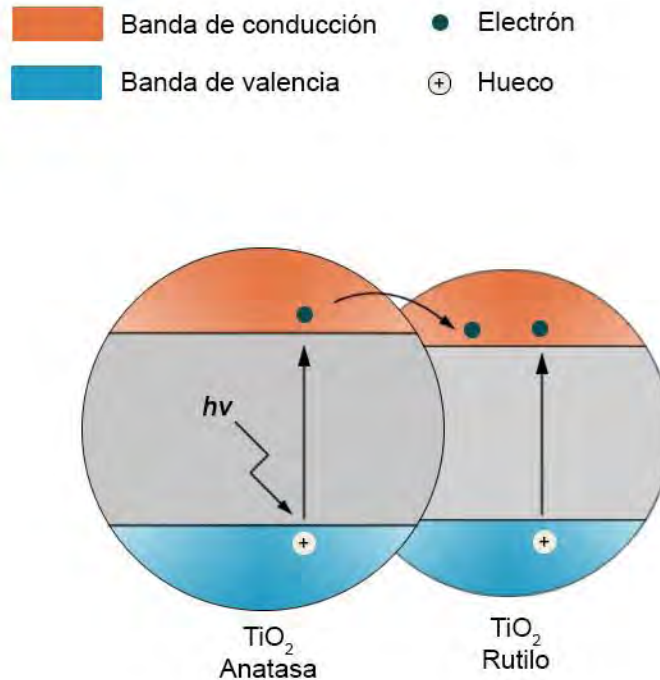


Figura 44 Cronoamperograma a 1.25 V (vs ESC) de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos a 10 V (A2), 15 V (B2) y 17.5 V (C2) dopados con  $\text{NiO}$ , electrolito soporte de  $\text{KNO}_3$  0.1 M, burbujeo de  $\text{N}_2$  por 20 min, en oscuridad y radiación UV.



**Figura 45** Representación del movimiento de electrones en la BC de las diferentes fases anatasa y rutilo para el TiO<sub>2</sub>.

La figura 46 muestra las señales de transiente de corriente de todas las superficies, para identificar mejor los cambios observados. Para B1 y B2 se observa representa el mayor cambio en la fotocorriente, alrededor de  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Para C1 y C2 hay una diferencia aproximada de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Sin embargo, para A1 y A2 hay un ligero cambio al inicio de la cronoamperometría, pero al estabilizarse las señales se juntan y no presenta un cambio notable. Por lo tanto, el NiO está funcionando como dopante para el TiO<sub>2</sub> en las muestras B2 y C2. El campo eléctrico interno en la unión semiconductor n-p, promueve la separación de los electrones y huecos generados <sup>[78]</sup>. En cambio A2 no genera esta separación por la abundancia de NiO (tabla 5). Esto provoca que el NiO absorba más energía y no permite al TiO<sub>2</sub> generar fotoelectrones.

Estos comportamientos tienen la misma tendencia que en otro trabajo reportado <sup>[52]</sup>. En donde aumentar la proporción de NiO con TiO<sub>2</sub>, aumenta la fotocorriente. Pero al tener un exceso de NiO, la fotocorriente disminuye. Por lo tanto, cuando el NiO está en mayor proporción en la mezcla con TiO<sub>2</sub> inhibe parcialmente la separación efectiva de los electrones y huecos generados. La figura 47 representa cómo el NiO tiene un  $E_g$  mayor y

necesita más energía, por lo que al cubrir mayor superficie bloquea la energía que absorbe el TiO<sub>2</sub>.

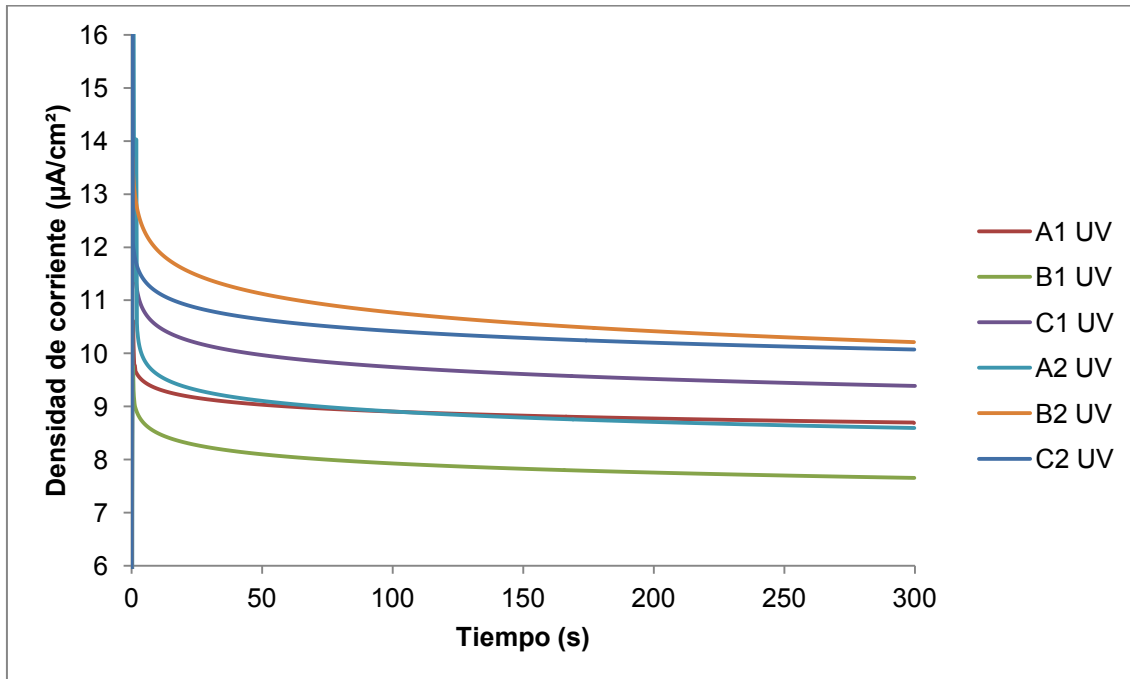


Figura 46 Cronoamperometría a 1.25 V (vs ESC) de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> obtenidos a 10 V (A1 y A2), 15 V (B1 y B2) y 17.5 V (C1 y C2) y dopados con NiO, electrolito soporte de KNO<sub>3</sub> 0.1 M, burbujeo de N<sub>2</sub> por 20 min, en oscuridad y radiación UV.

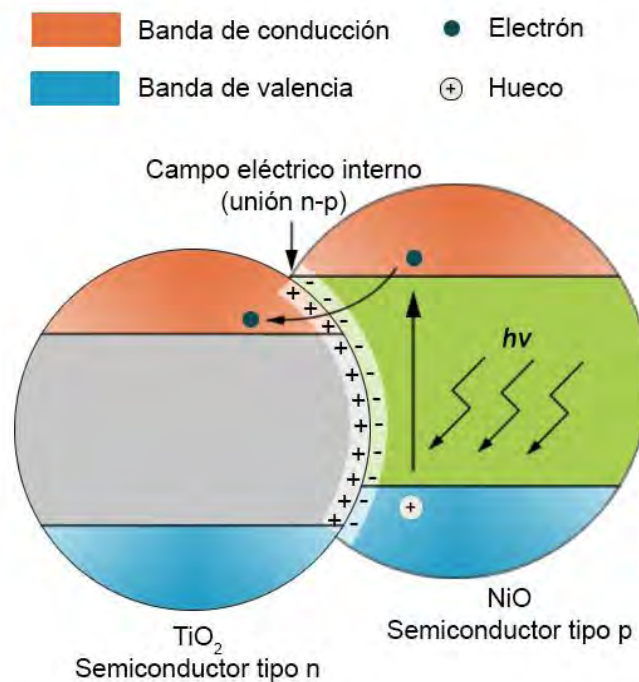


Figura 47 Representación de la inhibición parcial en la fotogeneración de electrones y huecos en el TiO<sub>2</sub>. El NiO que tiene más presencia en A2 absorbe más energía porque tiene una E<sub>g</sub> mayor y cubre la superficie del TiO<sub>2</sub>.

## 6. Conclusiones

Se obtuvo por anodización nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en un medio conjugado de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{HF}$ . El diámetro de los poros es mayor al aumentar el  $V_a$ , 45 nm para 10 V y 65 nm para 15 y 17.5 V, lo que indica que a mayor  $V_a$  mayor es la adsorción de los iones  $\text{F}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  en el  $\text{TiO}_2$ . Este medio de anodización con nitratos mostró la mejor definición de los nanotubos a 17.5 V. Además, los diámetros son mayores y los  $V_a$  utilizados son menores a los empleados en trabajos con medios orgánicos.

La fase cristalina predominante en el  $\text{TiO}_2$  es la anatasa en todos los casos. Pero utilizando un  $V_a$  de 15 V se obtiene la mayor proporción de esta estructura. La presencia de la fase rutilo genera niveles por debajo de la BC en la estructura anatasa, lo que se manifestó con una mayores picos de absorción de luz en el espectro visible, señales de capacitancia en VC y separación de los pares electrón-hueco en cronoamperometría en los nanotubos obtenidos a 15 V.

El NiO se depositó en forma de nanogranos y nanopelículas dispersas y sobrepuestas en los nanotubos. Los estudios de EDX mostraron que la mayor cantidad de NiO está en la superficie elaborada a  $V_a$  de 10 V, y la menor cantidad en  $V_a$  17.5 V. Por lo tanto el precursor de NiO tuvo mayor afinidad con los nanotubos de diámetro menor.

Los valores de  $E_g$  calculados por el modelo de Kubelka-Munk son muy cercanos a los esperados para las fases cristalinas de anatasa y rutilo. Sin embargo, al utilizar el modelo en la mezcla  $\text{TiO}_2$  con NiO se obtuvieron valores inferiores a los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Es probable que el modelo no ajusta bien para este tipo de mezclas de semiconductores, debido a que el NiO se comporta de una manera distinta al  $\text{TiO}_2$ , y deben utilizarse otras variables que engloben las características de ambos materiales. Se esperaba que la respuesta fotoelectroquímica fuera mucho mayor con base en el valor de  $E_g$  calculada. También es recomendable caracterizar mejor al NiO en función del modelo de Kubelka-Munk, porque hay diferencias entre las variables utilizadas en el modelo en trabajos con NiO.

Todas las superficies son semirreversibles para el sistema de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , y la transferencia de carga para las superficies se mejora al agregar NiO.

La mayor señal de fotocorriente en nanotubos de  $\text{TiO}_2$  la muestra la superficie elaborada a  $V_a$  de 17.5 V, porque tenía una mayor relación de rutilo que la elaborada a 15 V. Para los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con NiO la mayor señal de fotocorriente la presenta la superficie anodizada a 15 V, debido a la separación efectiva de los pares electrón hueco apoyada por el NiO. Por lo que se propone evaluar la actividad fotocatalítica, en la fotooxidación de contaminantes en medios acuosos, de estas superficies.

Los nanotubos formados a 10 V presentaron la mayor cantidad de NiO en su superficie, y nula fotoactividad. Esto sucede porque el NiO absorbe más energía para generar electrones, y dificulta la absorción de energía en el  $\text{TiO}_2$ . Por lo tanto, la fotocorriente mostrada en la cronoamperometría es producida por los electrones generados en el NiO con los pocos que se generan en el  $\text{TiO}_2$ .

Con la técnica de dopaje seleccionada, el NiO no mejora significativamente la actividad del  $\text{TiO}_2$  porque no forma una distribución homogénea en los nanotubos. Por lo que el campo eléctrico interno no es uniforme y la separación efectiva de los pares electrón hueco no se favorece. Por lo tanto, se recomienda estudiar el dopaje de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con electrodeósitos de níquel para después formar el NiO, controlando su dispersión y cantidad.



## 7. Bibliografía

- [1] A. Bard and L. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley, 1980.
- [2] A. Bott, «Electrochemistry of Semiconductors,» *Current Separations*, vol. 17, nº 3, pp. 87-91, 1998.
- [3] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajaz and K. Zakrzewska, «Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO<sub>2</sub> photoanodes in water photolysis,» *Journal of Power Sources*, vol. 181, pp. 46-55, 2008.
- [4] H. Park, Y. Park, W. Kim and W. Choi, «Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications,» *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 15, pp. 1-20, 2013.
- [5] G. Pozan, M. Isleyen and S. Gokcen, «Transition metal coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis, characterization and their photocatalytic activity,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 140-141, pp. 537-545, 2013.
- [6] S. Sharma, D. Singh, K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S. Jain and C. Sharma, «Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO<sub>2</sub> film as active photo-catalyst,» *Applied Catalysis A*, vol. 314, pp. 40-46, 2006.
- [7] S. Han, Y. Lee, Y. Chang, S. Ryu, T. Lee and C. Chang, «The growth mechanism of nickel oxide thin films by room-temperature chemical bath deposition,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, nº 6, pp. C382-C386, 2006.
- [8] U. Akpan and B. Hameed, «The advancements in sol-gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalyst,» *Applied Catalyst A: General*, vol. 375, pp. 1-11, 2010.
- [9] P. Roy, S. Berger and P. Schmuki, «TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications,» *Angewandte Chemie*, vol. 50, pp. 2904-2939, 2011.
- [10] I. Ganesh, «Conversion of carbon dioxide into methanol - a potential liquid fuel: fundamental challenges and opportunities (a review),» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 31, pp. 221-257, 2014.
- [11] Y. Wang, Y. He, Q. Lai and M. Fan, «Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: An important environmental engineering material,» *Journal of Environmental Science*, vol. 26, pp. 2139-2177, 2014.
- [12] T. Berger, D. Monllor-Satoca, M. Jankulovska, T. Lana-Villarreal and R. Gómez, «The electrochemistry of nanostructured titanium dioxide electrodes,» *ChemPhysChem*, vol. 13, pp. 2824-2875, 2012.

- [13] A. Tan, B. Pingguan-Murphy, R. Ahmad and S. Akbar, «Review of titania nanotubes: Fabrication and cellular response,» *Ceramics International*, vol. 38, pp. 4421-4435, 2012.
- [14] S. Meher and L. Balakrishnan, «Sol-gel derived nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films: A promising candidate for self-cleaning smart window applications,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 26, pp. 251-258, 2014.
- [15] G. Kenanakis, D. Vernardou, A. Dalamagkas and N. Natsarakis, «Photocatalytic and electrooxidation properties of TiO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel,» *Catalysis Today*, vol. 240, pp. 146-152, 2015.
- [16] B. Liu, J. Xiao, L. Xu, Y. Yao, B. Costa, V. Domingos, E. Ribeiro, F. Shi, K. Zhou, J. Su, H. Wu, K. Zhong, J. Paixao and J. Gil, «Gelatin-assisted sol-gel derived TiO<sub>2</sub> microspheres for hydrogen storage,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 4945-4950, 40.
- [17] L. Singh, S. Bhattacharyya, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh and S. Ahalawat, «Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 214, pp. 17-37, 2014.
- [18] K. Zak, M. Golsheikh, H. Majid and S. Banihashemian, «Substrate free synthesis of wide area stannic oxide nano-structured sheets via a sol-gel method using gelatin,» *Materials Letters*, vol. 109, pp. 309-312, 2013.
- [19] M. Masanta, S. Shariff and R. Choudhury, «Microstructure and properties of TiB<sub>2</sub>-TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating prepared by laser assisted SHS and subsequent cladding with micro-/nano-TiO<sub>2</sub> as precursor constituent,» *Materials and Design*, vol. 90, pp. 307-317, 2016.
- [20] P. Acevedo-Peña and I. González, «TiO<sub>2</sub> nanotubes formed in aqueous media: Relationship between morphology, electrochemical properties and photoelectrochemical performance for water oxidation,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, n° 8, pp. H452-H458, 2013.
- [21] N. Liu, X. Chen, J. Zhang and J. Schwank, «A review on TiO<sub>2</sub>-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification and photocatalytic applications,» *Catalysis Today*, vol. 225, pp. 34-51, 2014.
- [22] D. Regonini, C. Bowen, A. Jaroenworarluck and R. Stevens, «A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes,» *Materials Science and Engineering R*, vol. 74, pp. 377-406, 2013.
- [23] W. Wei, R. Kirchgeorg, K. Lee, S. So and P. Schmuki, «Nitrates: A new class of electrolytes for the rapid anodic growth of self-ordered oxide nanopore layers on Ti and Ta,» *Physica Status Solidi Rapid Research Letters*, Vols. %1 de %210-11, pp. 394-396, 2011.
- [24] R. Kirchgeorg, W. Wei, K. Lee, S. So and P. Schmuki, «Through-Hole, Self-ordered Nanoporous Oxide Layers on Titanium, Niobium and Titanium-Niobium Alloys in Aqueous and

- Organic Nitrate Electrolytes,» *Chemistry Open*, vol. 1, pp. 21-25, 2012.
- [25] P. Acevedo, D. Valdez and I. González, «Effect of Counter-ion and Solvent on the Morphology and Barrier Layer Properties of Nanoporous/Nanotubular TiO<sub>2</sub> Films Grown by Anodization in Fluoride Containing Media,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, n° 6, pp. C247-C252, 2013.
- [26] J. Choi, S. Lee, B. Lee, Y. Jeong, H. Oh and C. Chi, «Purifying behavior of photocatalytic TiO<sub>2</sub> anodized in nitrate ion containing solution,» *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 19, pp. 1027-1030, 2009.
- [27] J. Macak, K. Sirotna and P. Schmuki, «Self-organized porous titanium oxide prepared in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaF electrolytes,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 3679-3684, 2005.
- [28] J. Liu, P. Hosseinpour, S. Luo, D. Heiman, L. Menon, D. Arena and L. Lewis, «TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photocatalysis: Effects of crystallinity, local order, and electronic structure,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 33, n° 2, pp. 021202-1-021202-8, 2015.
- [29] H. Hwang, A. Prabu, D. Kim and K. Kim, «Influence of the organic electrolyte and anodization conditions on the preparation of well-aligned TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in dye-sensitized solar cells,» *Solar Energy*, vol. 85, pp. 1551-1559, 2011.
- [30] Y. Li, H. Yu, C. Zhang, W. Song, G. Li, Z. Shao and B. Yi, «Effect of water and annealing temperature of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes on hydrogen production in photoelectrochemical cell,» *Electrochimica Acta*, vol. 107, pp. 313-319, 2013.
- [31] M. Diamanti and M. Pedferri, «Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation,» *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 939-948, 2007.
- [32] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J. Macak and P. Schmuki, «Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes,» *Electrochemistry Communications*, vol. 7, pp. 505-509, 2005.
- [33] R. Hahn, J. Macak and P. Schmuki, «Rapid anodic growth of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> nanotubes in fluoride free electrolytes,» *Electrochemistry Communications*, vol. 9, pp. 947-952, 2007.
- [34] N. Fahim and T. Sekino, «A novel Method for Synthesis of Titania Nanotube Powders using Rapid Breakdown Anodization,» *Chemistry of Materials*, vol. 21, n° 9, pp. 1967-1979, 2009.
- [35] K. Nakayama, T. Kubo and Y. Nishikitani, «Anodic Formation of Titania Nanotube With Ultrahigh Aspect Ratio,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 11, n° 3, pp. C23-C26, 2008.
- [36] C. Richter, Z. Wu, E. Panaitescu, R. Willey and L. Menon, «Ultrahigh-Aspect-Ratio Titania Nanotubes,» *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 946-948, 2007.
- [37] C. Richter, E. Panaitescu, R. Willey and L. Menon, «Titania nanotubes prepared by anodization

- in Fluorine-free acids,» *Journal of Materials Research*, vol. 22, nº 6, pp. 1624-1631, 2007.
- [38] D. Li, X. Cheng, X. Yu and Z. Xing, «Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>-bases nanosheets for photocatalytic degradation of acetylsalicylic acid: Influence of calcination temperature,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 279, pp. 994-1003, 2015.
- [39] M. Islam and S. Basu, «Effect of morphology and pH on (photo)electrochemical degradation of methyl orange using TiO<sub>2</sub>/Ti mesh photocathode under visible light,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 2323-2330, 2015.
- [40] X. Lei, X. Xue, H. Yang, C. Chen, X. Li, M. Niu, X. Gao and Y. Yang, «Effect of calcination temperature on the structure and visible-light photocatalytic activities of (N, S and C) co-doped TiO<sub>2</sub> nano-materials,» *Applied Surface Science*, vol. 332, pp. 172-180, 2015.
- [41] M. Zhang, G. Yao, Y. Cheng, Y. Xu, L. Yang, J. Lv, S. Shi, X. Jiang, G. He, P. Wang, X. Song and Z. Sun, «Temperature-dependent differences in wettability and photocatalysis of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays thin films,» *Applied Surface Science*, vol. 356, pp. 546-552, 2015.
- [42] F. Tian and Y. Liu, «Synthesis of p-type NiO/n-type ZnO heterostructure and its enhanced photocatalytic activity,» *Scripta Materialia*, vol. 69, pp. 417-419, 2013.
- [43] R. Patil, R. Devan, J. Lin, Y. Ma, P. Patil and Y. Liou, «Efficient electrochromic properties of high-density and large-area arrays of one-dimensional NiO nanorods,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 112, pp. 91-96, 2013.
- [44] Y. Ku, C. Lin and W. Hou, «Characterization of coupled NiO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the photocatalytic reduction of Cr(IV) in aqueous solution,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 349, pp. 20-27, 2011.
- [45] C. Shifu, Z. Sujuan, L. Wei and Z. Wei, «Preparation and activity evaluation of p-n junction photocatalyst NiO/TiO<sub>2</sub>,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 155, pp. 320-326, 2008.
- [46] H. Huang, W. Zhang, Y. Gan, C. Wang, L. Yu and X. Tao, «Photoelectrochromic properties of NiO film deposited on an N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalytical layer,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, pp. 745-749, 2009.
- [47] X. Qi, G. Su, G. Bo, L. Cao and W. Liu, «Synthesis of NiO and NiO/TiO<sub>2</sub> films with electrochromic and photocatalytic activities,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 272, pp. 79-85, 2015.
- [48] Y. Li, H. Yu, C. Zhang, L. Fu, G. Li, Z. Shao and B. Yi, «Electrodeposition of Ni oxide on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for enhancing visible light photoelectrochemical water splitting,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 688, pp. 228-231, 2013.
- [49] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian and S. Yoshikawa, «Surfactant-aided sol-gel synthesis of mesoporous-assembled TiO<sub>2</sub>-NiO mixed oxide nanocrystals and their

- photocatalytic azo dye degradation activity,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 192, pp. 294-300, 2012.
- [50] F. Ezema, A. Ekwealor and R. Osuji, «Optical properties of chemical bath deposited nickel oxide (NiOx) thin films,» *Superficies y Vacío*, vol. 21, nº 1, pp. 6-10, 2008.
- [51] C. Hsu, W. Chen, Y. Chen, H. Wei, Y. Yen, K. Huang, K. Ho, C. Chu and J. Lin, «Charge transporting enhancement of NiO photocathodes for p-type dye-sensitized solar cells,» *Electrochimica Acta*, vol. 66, pp. 210-215, 2012.
- [52] X. Yu, C. Xie, Z. Zou, L. Yang, T. Zou and G. Zhang, «Synthesis and characterization of NiO/TiO<sub>2</sub> porous films and their photocurrent-enhanced mechanism in gas phase,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 584, pp. 356-362, 2014.
- [53] O. Ola and M. Maroto, «Role of catalyst carriers in CO<sub>2</sub> photoreduction over nanocrystalline nickel loaded TiO<sub>2</sub>-based photocatalyst,» *Journal of Catalysis*, vol. 309, pp. 300-308, 309.
- [54] A. Reimschuessel, «Scanning electron microscopy - Part I,» *Journal of Chemical Education*, vol. 49, nº 8, pp. A413-A419, 1972.
- [55] A. Reimschuessel, «Scanning electron microscopy - Part II,» *Journal of Chemical Education*, vol. 49, nº 9, pp. A449-A458, 1972.
- [56] M. Bouroushian and T. Kosanovic, «Characterization of Thin Films by Low Incidence X-Ray Diffraction,» *Crystal Structure Theory and Applications*, vol. 1, pp. 35-39, 2012.
- [57] D. Skoog, J. Holler and T. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, Quinta ed., España: McGraw-Hill, 1998, p. 316.
- [58] H. Wang, X. Zhang, Y. Su, H. Yu, S. Chen, X. Quan and F. Yang, «Photoelectrocatalytic oxidation of aqueous ammonia using TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays,» *Applied Surface Science*, vol. 311, pp. 851-857, 2014.
- [59] R. López and R. Gómez, «Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurement on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study,» *Journal Sol-Gel Science and Technology*, vol. 61, pp. 1-7, 2012.
- [60] A. Escobedo, E. Sánchez and U. Pal, «Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 53, nº 5, pp. 18-22, 2007.
- [61] A. Murphy, «Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 91, pp. 1326-1337, 2007.
- [62] D. Wollman, K. Irwin, G. Hilton and L. Dulcie, «High-resolution, energy-dispersive

- microcalorimeter spectrometer for X-ray microanalysis,» *Journal of Microscopy*, vol. 188, nº 3, pp. 196-223, 1997.
- [63] S. Burgess, X. Li and J. Holland, «High spatial resolution energy dispersive X-ray spectrometry in the SEM,» *Microscopy and Analysis*, vol. 27, nº 4, pp. S8-S13, 2013.
- [64] Y. Lee and C. Lai, «Preparation and characterization of solid n-TiO<sub>2</sub>/p-NiO heterojunction electrodes for all-solid-state dye sensitized solar cells,» *Solid-State Electronics*, vol. 53, pp. 1116-1125, 2009.
- [65] P. Kissinger and W. Heineman, *Laboratory Techniques In Electroanalytical Chemistry, USA: Dekker*, 1984.
- [66] J. Löberg, J. Perez, I. Mattisson, A. Arvidsson and E. Ahlberg, «Electronic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Film and the Effect on Apatite-Forming Ability,» *International Journal of Dentistry*, vol. 2013, pp. 1-14, 2013.
- [67] J. Kollender, J. Gasiorowski, N. Sariciftci, A. Mardare and W. Hassel, «Photoelectrochemical and Electrochemical Characterization of Submicro-Gram Amounts of Organic Semiconductors Using Scanning Droplet Cell Microscopy,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 16919-16926, 2014.
- [68] F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte and J. Bisquert, «Cyclic Voltammetry Studies of Nanoporous emiconductors. Capacitive and Reactive Properties of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes in Aqueous Electrolyte,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, nº 3, pp. 758-768, 2003.
- [69] J. A. Idígoras, *Photoelectrochemistry of Nanocrystalline Semiconductor Metal Oxides in Contact to Liquid Electrolites: Photocatalytic and Photovoltaic Applications*, Tesis de Doctorado: University Pablo de Olavide, 2015.
- [70] L. Yim, Z. Zainal, M. Zobir and T. Wee, «Fabrication of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotubes from Fluoride Containing Aqueous Electrolyte by Anodic Oxidation and Their Photoelectrochemical Response,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, pp. 4900-4909, 2011.
- [71] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, E. Schmid and F. Lévy, «Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 75, pp. 2042-2047, 1994.
- [72] Y. Lai, L. Sun, C. Chen, C. Nie, J. Zuo and C. Lin, «Optical and electrical characterization of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on titanium substrate,» *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 1101-1106, 2005.
- [73] B. Kim, K. Yun, H. Jung, S. Myung, S. Jung, W. Kang and S. Kim, «Effect of anatase phase on electrochemical properties of the TiO<sub>2</sub>(B) negative electrode for lithium-ion battery application,» *Current Applied Physics*, vol. 13, pp. S148-S151, 2013.

- 
- [74] M. Ghanem, A. Al-Mayouf, M. Shaddad and F. Marken, «Selective formation of hydrogen peroxide by oxygen reduction on TiO<sub>2</sub> nanotubes in alkaline media,» *Electrochimica Acta*, vol. 174, pp. 557-562, 2015.
- [75] K. Siuzdak, R. Bogdanowicz, M. Sawczak and M. Sobaszek, «Enhanced capacitance of composite TiO<sub>2</sub> nanotube/boron-doped diamond electrodes studied impedance spectroscopy,» *Nanoscale*, vol. 7, pp. 551-558, 2015.
- [76] T. Lana, Y. Mao, S. Wong and R. Gómez, «Photoelectrochemical behavior of anatase nanoporous films: effect of the nanoparticle organization,» *nanoscale*, vol. 2, pp. 1690-1698, 2010.
- [77] Y. Xin, H. Liu, J. Li, Q. Chen and D. Ma, «Influence of post-treatment temperature of TNTa photoelectrodes on photoelectrochemical properties and photocatalytic degradation of 4-nonylphenol,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 199, pp. 49-55, 2013.
- [78] C. Chen, C. Liao, K. Hsu, Y. Wu and J. Wu, «P-N junction mechanism on improved NiO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst,» *Catalysis communications*, vol. 12, pp. 1307-1310, 2011.
- [79] T. Saleh and V. Gupta, «Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 371, pp. 101-106, 2012.
- [80] T. Isimjam, H. Kazemian, S. Rohani and A. Ray, «Photocatalytic activities of Pt/ZIF-8 loaded highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 10241-10245, 2010.

## Anexo I

La espectroscopía de reflectancia difusa brinda información sobre las propiedades de absorción en los materiales, y en los semiconductores se puede estimar el valor de  $E_g$  [61]. Esta caracterización describe el comportamiento de la transición electrónica entre bandas, representándose como un incremento de la absorbancia en una longitud de onda determinada. La parte lineal de la banda de absorción, en el espectro de UV-visible, ayuda a la determinación de la  $E_g$  con base en el modelo de Kubelka-munk [59]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (15)$$

Donde R es reflectancia y F(R) es el valor proporcional del coeficiente de extinción ( $\alpha$ ). Por lo tanto la ecuación de Kubelka-Munk modificada que se relaciona con  $E_g$  es:

$$\alpha h\nu \approx B(h\nu - E_g)^n \quad (16)$$

$$F(R)h\nu \approx B(h\nu - E_g)^n \quad (17)$$

$$(F(R)h\nu)^{\frac{1}{n}} \approx B(h\nu - E_g) \quad (18)$$

Donde  $E_g$  es el valor de la energía prohibida en un semiconductor (eV), B es una constante de absorción, h es la constante de Planck (Js),  $\nu$  es la frecuencia de la luz incidente ( $s^{-1}$ ) y n es un factor que puede adaptar un valor que depende del tipo de transición electrónica: 2 para transiciones indirectas permitidas, 3 para transiciones indirectas prohibidas, 1/2 para transiciones directas permitidas y 3/2 para transiciones directas prohibidas [59, 60]. Por lo tanto graficando el factor izquierdo de la ecuación en función de la energía (h $\nu$ ) en eV, y extrapolando hacia las abscisas la zona recta de la banda de mayor absorción, correspondiente a la transición de banda a banda, se determina el valor de  $E_g$ .

Para el TiO<sub>2</sub> se ha determinado que n=2 es el mejor para calcular el valor de  $E_g$  [59]. Con este valor la función que se graficó fue:

$$(F(R)h\nu)^{\frac{1}{2}} \approx A(h\nu - E_g) \quad (19)$$



La línea que se extrapola a partir de la función 16 con una pendiente ( $m$ ), ordenada al origen ( $b$ ) y en función de la variable  $x$  ( $h\nu$ ), tiene la forma:

$$y = mx - b \quad (20)$$

Por lo tanto, al despejar la ecuación para determinar  $E_g$  (intersección con las abscisas):

$$0 = mx - b \quad (21)$$

$$x = \frac{b}{m} \quad (22)$$

El valor de  $x$  representa el valor de  $h\nu$ , que hace la diferencia cero, en la ecuación 16. Este valor corresponde al valor de  $E_g$  en el material semiconductor que se está estudiando con el modelo.

Las figuras 48 y 49 representan las gráficas de la función anterior para cada superficie de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  con  $\text{NiO}$ . Por extrapolación se determinó el valor de  $E_g$ . Los valores se condensan en la tabla 4 de la sección de resultados.

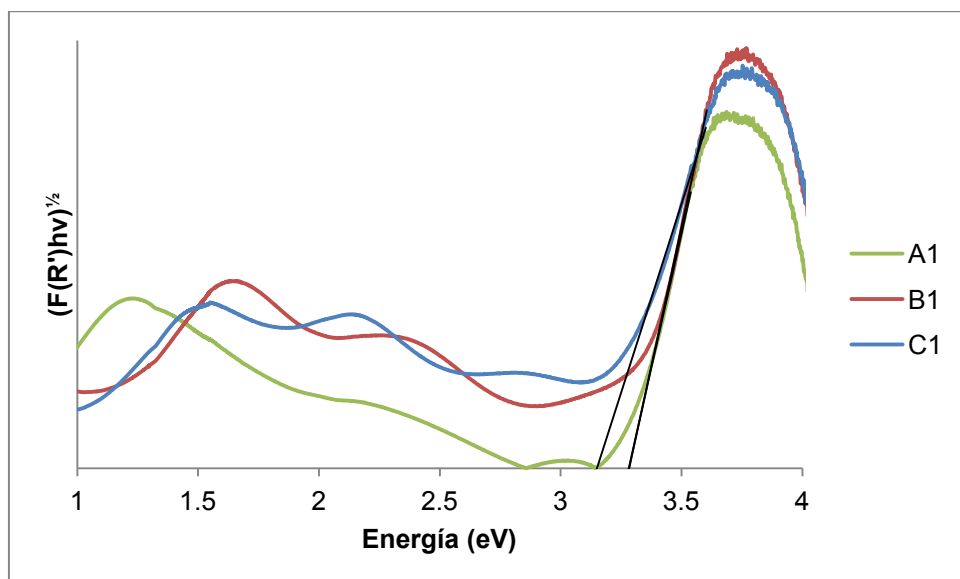


Figura 48 Gráficas del modelo de Kubelka-Munk para determinar por extrapolación  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$  en A1, B1 y C1.

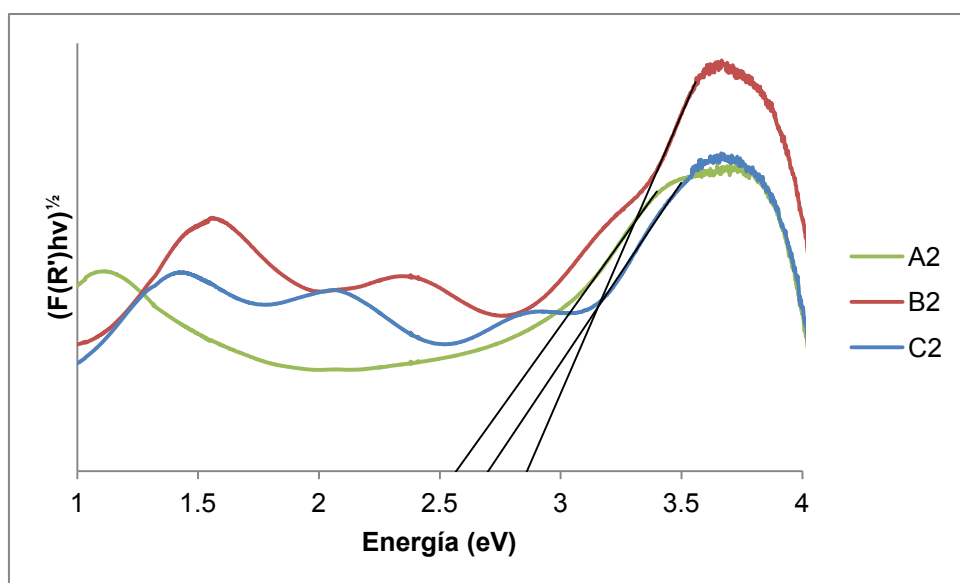


Figura 49 Gráficas del modelo de Kubelka-Munk para determinar por extrapolación  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$  en A2, B2 y C2.

## Anexo II

Los estudios voltamperométricos con el sistema  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  se realizaron con la ecuación de Randles-Sevcik que describe el comportamiento de la corriente pico <sup>[1]</sup>:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} D_{redox}^{\frac{1}{2}} A C_{redox} v^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

Donde  $i_p$  es la intensidad de pico (A),  $n$  son los electrones intercambiados de la especie redox,  $D_{redox}$  es el coeficiente de difusión de la especie redox ( $cm^2/s$ ),  $A$  es el área del electrodo ( $cm^2$ ),  $C_{redox}$  es la concentración de la especie redox ( $mol/cm^3$ ) y  $v$  es la velocidad de barrido (V/s).

Primero se determino el  $D_{redox}$  para las especies  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  con un electrodo de platino de área conocida. La ecuación de Randles-Sevcik se manipuló de la siguiente manera, dejando la intensidad de pico en función de la velocidad de barrido:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} D_{redox}^{\frac{1}{2}} A C_{redox} v^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

$$i_p = M v^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

Donde  $M$  es la pendiente de las intensidades de pico en función de diferentes velocidades de barrido:

$$M = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} D_{redox}^{\frac{1}{2}} A C_{redox} \quad (26)$$

Despejando el coeficiente de difusión de la especie redox:

$$D_{redox} = \left( \frac{M}{2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A C_{redox}} \right)^2 \quad (27)$$

En la figura 50 se muestran los barridos a diferentes velocidades. La figura 51 se representa las intensidades de pico en función de la velocidad de barrido. Además en la

tabla 7 se resumen los datos de los coeficientes de difusión calculados, junto con otros parámetros utilizados.

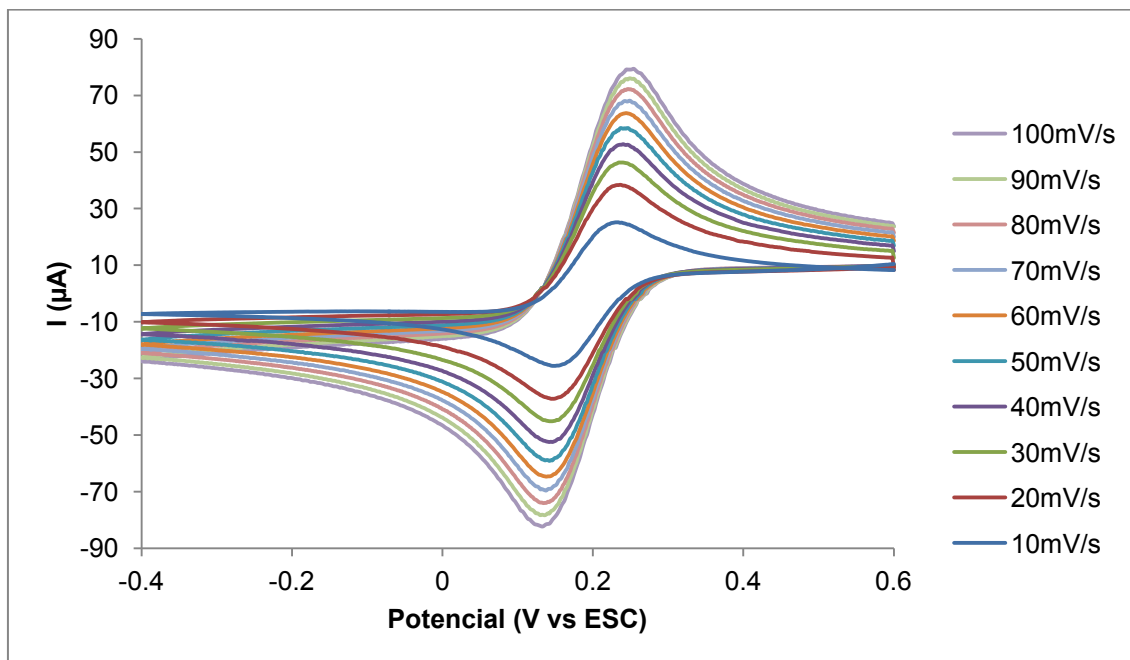


Figura 50 Voltamperogramas cíclicos del sistema  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  0.01 M en  $KNO_3$  0.1M a distintas velocidades sobre electrodo de platino.

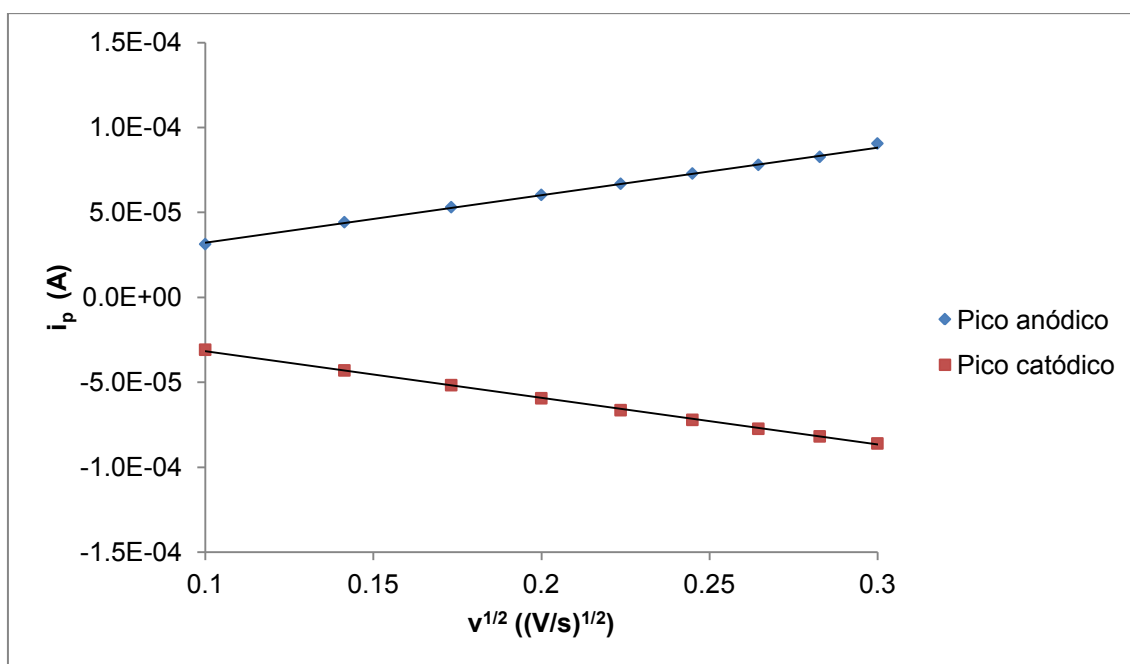


Figura 51 Representación gráfica de la relación entre las intensidades de pico en función de la velocidad de barrido del sistema  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  0.01 M en  $KNO_3$  0.1 M sobre electrodo de platino.

**Tabla 7 Valores de los coeficientes de difusión para  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ , junto con otros parámetros utilizados.**

<b>D<sub>ox</sub></b>	<b><math>4.51 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}</math></b>	<b>R</b>	<b>0.997</b>
<b>D<sub>red</sub></b>	$4.30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	<b>R</b>	0.999
<b>C<sub>ox</sub></b>	$9.99 \times 10^{-6} \text{ M}$	<b>A<sub>electrodo platino</sub></b>	$0.04908 \text{ cm}^2$
<b>C<sub>red</sub></b>	$1 \times 10^{-5} \text{ M}$	<b>Temperatura</b>	22 °C
<b>Electrolito soporte</b>	$KNO_3$	<b>C<sub>electrolito soporte</sub></b>	0.1 M

Lo mismo se realizó con las superficies nanoestructuradas de  $TiO_2$ , pero ahora se despeja la constante de área:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} D_{redox}^{\frac{1}{2}} A C_{redox} v^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

$$i_p = M v^{\frac{1}{2}} \quad (29)$$

Donde M es la pendiente de una relación entre las intensidades de pico en función de diferentes velocidades de barrido:

$$M = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} D_{redox}^{\frac{1}{2}} A C_{redox} \quad (30)$$

Despejando la constante de área del electrodo:

$$A = \frac{M}{2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} D_{redox} C_{redox}} \quad (31)$$

En este caso sólo se utilizaron los valores de la zona catódica. Esto se debió a que, como se muestra en la figura 37 en la sección de resultados, el pico de reducción tiene una mayor definición y se puede analizar fácilmente. En las figuras 53 y 55 se presentan las gráficas con la relación entre las intensidades de pico y la velocidad de barrido en las en los distintos  $TiO_2$  anodizado y  $TiO_2$  con NiO. Además en la tabla 8 se resumen los valores calculados a partir de la ecuación de Randles-Sevcik.

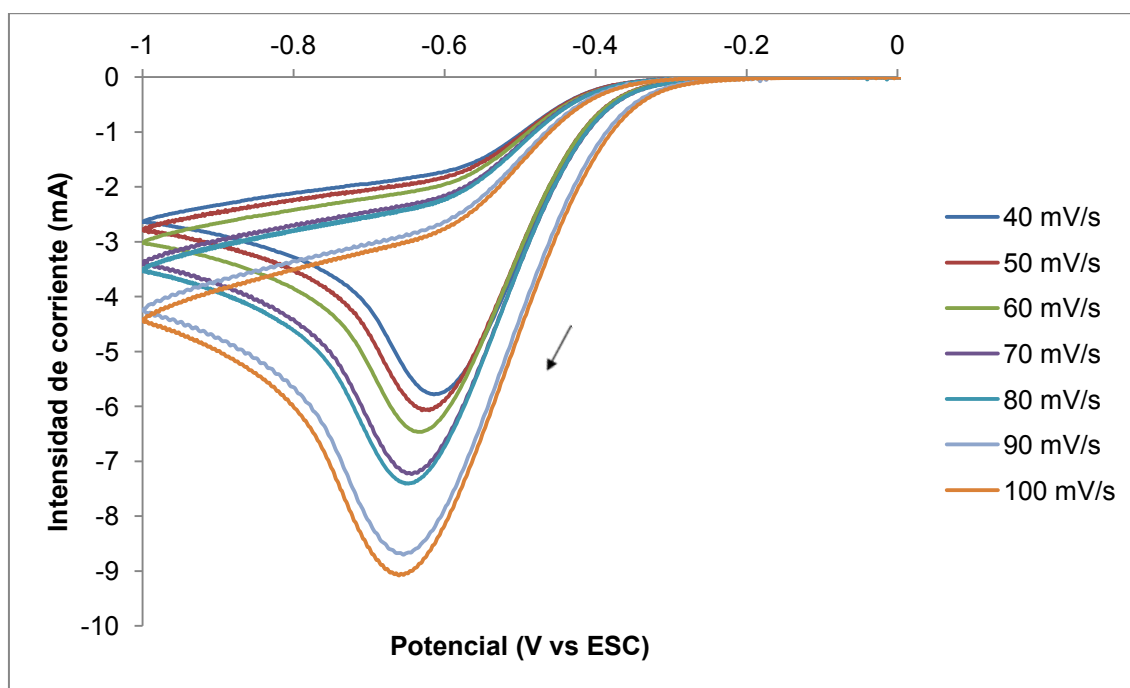


Figura 52 Voltamperogramas cíclicos del sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$  0.01 M en  $KNO_3$  0.1M a distintas velocidades sobre el electrodo de nanotubos de  $TiO_2$  (A1).

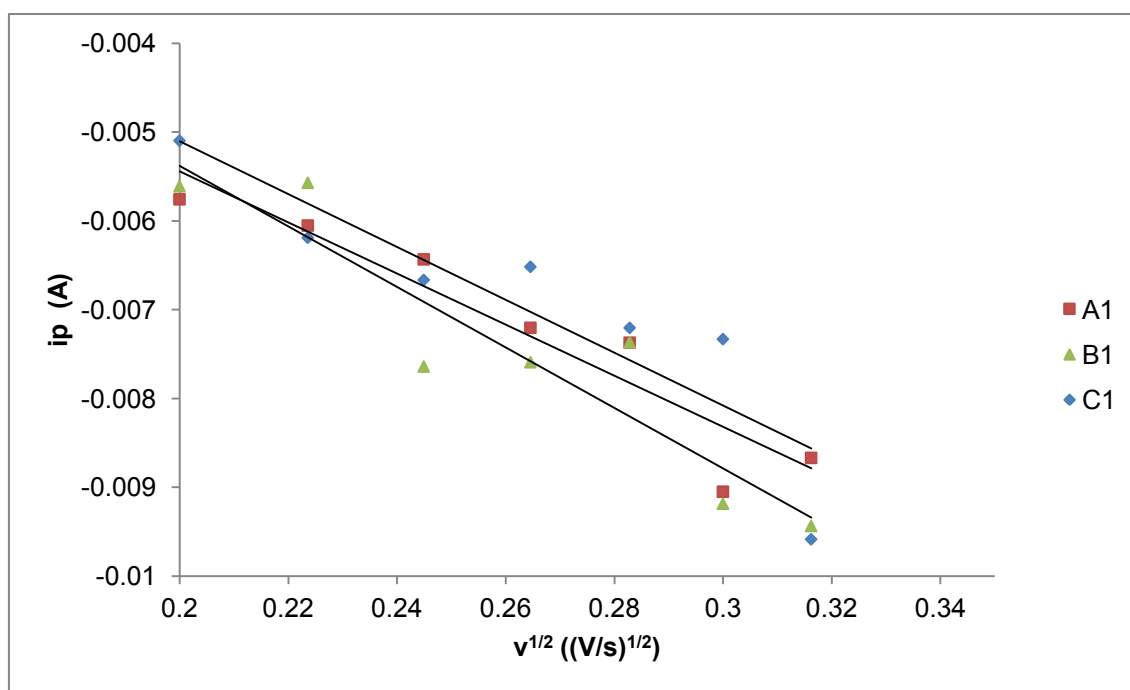


Figura 53 Representación gráfica de la relación entre las intensidades de pico en función de la velocidad de barrido del sistema  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  (sólo reducción) sobre el electrodo de  $TiO_2$ .

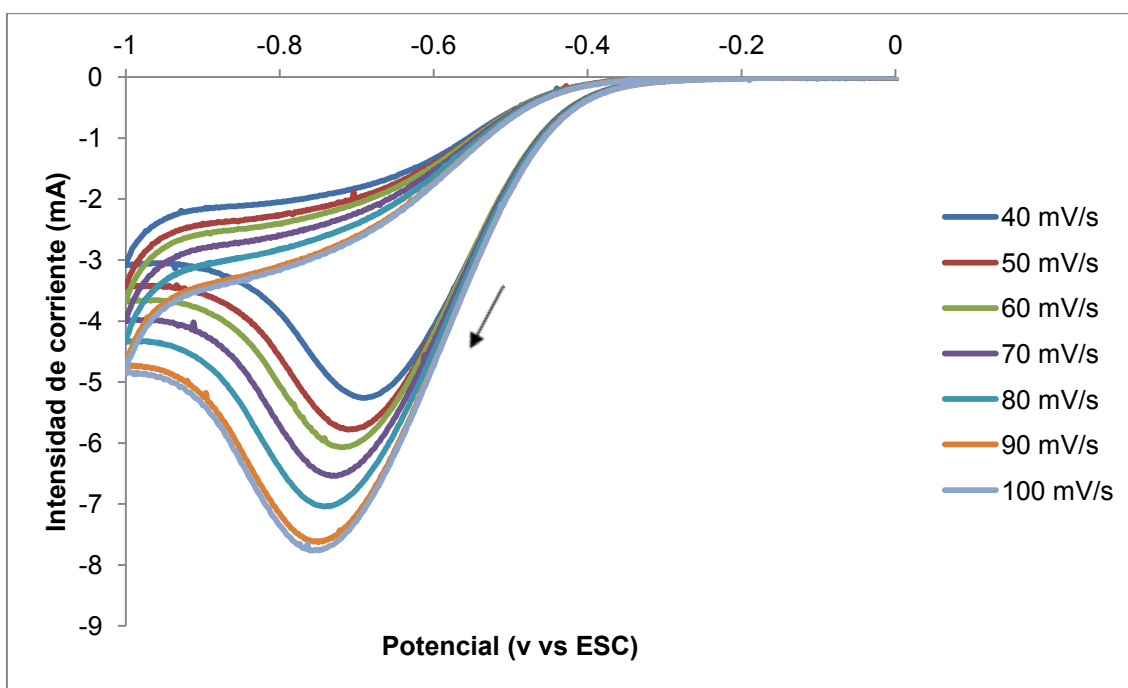


Figura 54 Voltamperogramas del sistema  $K_3[Fe(CN)_6]$  0.01 M en  $KNO_3$  0.1M a distintas velocidades sobre el electrodo de nanotubos de  $TiO_2$  con NiO (A2).

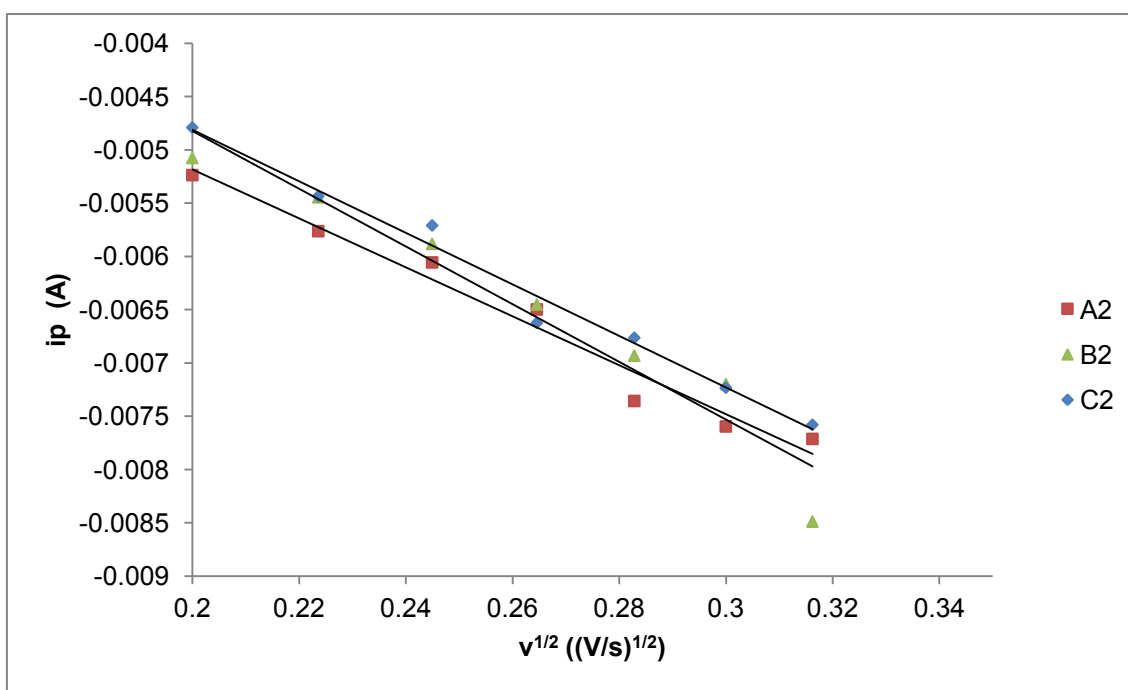


Figura 55 Representación gráfica de la relación entre las intensidades de pico en función de la velocidad de barrido del sistema  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  (sólo reducción) sobre el electrodo de  $TiO_2$  con NiO.

**Tabla 8 Valores de las áreas de electrodo TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> con NiO calculados con la ecuación de Randles-Sevcik, junto con otros parámetros utilizados.**

<b>A<sub>A1</sub></b>	<b>5.14 cm<sup>2</sup></b>	<b>R</b>	<b>0.900</b>
<b>A<sub>B1</sub></b>	6.08 cm <sup>2</sup>	<b>R</b>	0.869
<b>A<sub>C1</sub></b>	5.32 cm <sup>2</sup>	<b>R</b>	0.808
<b>A<sub>A2</sub></b>	4.10 cm <sup>2</sup>	<b>R</b>	0.971
<b>A<sub>B2</sub></b>	4.84 cm <sup>2</sup>	<b>R</b>	0.938
<b>A<sub>C2</sub></b>	4.31 cm <sup>2</sup>	<b>R</b>	0.982
<b>C<sub>red</sub></b>	1x10 <sup>-5</sup> M	<b>D<sub>red</sub></b>	4.30x10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /s
<b>Temperatura</b>		22 °C	
<b>Electrolito soporte</b>	KNO <sub>3</sub>	<b>C<sub>electrolito soporte</sub></b>	0.1 M