



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

INSTITUTO DE FÍSICA

*Propiedades fotocatalíticas de titanatos nanotubulares modificados
con metales de transición*

TESIS:

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE DOCTORA
EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA

M. en C. MELISSA MÉNDEZ GALVÁN

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. GABRIELA ALICIA DÍAZ GUERRERO
INSTITUTO DE FÍSICA

COMITÉ TUTOR:

DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE
INSTITUTO DE FÍSICA

DR. AGILEO HERNÁNDEZ GORDILLO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO ABRIL DE 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Índice

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Introducción.....	3
Antecedentes.....	4
2.1 Contaminantes Emergentes en Agua.....	4
2.1.1 Índigo Carmín.....	6
2.1.2 Ibuprofeno.....	8
2.2 Contaminación Atmosférica.....	11
Marco Teórico.....	13
3.1 Propiedades de los Materiales Empleados en Fotocatálisis Heterogénea.....	13
3.2 Modificación de las Propiedades de los Semiconductores para Incrementar su Fotoactividad.....	20
3.3.1 Dopaje.....	21
3.3.2 Heteroestructuras Semiconductor-Semiconductor.....	23
3.3 Materiales Empleados en Fotocatálisis Heterogénea.....	25
3.3.1 Titanatos Nanotubulares de Hidrógeno (Ti-NT).....	25
3.3.2 Metales de Transición y Óxidos Metálicos.....	34
3.3.2.1 Cobre y Óxido de Cobre II.....	34
3.3.2.2 Níquel y Óxido de Níquel II.....	35
3.3.2.3 Cobalto y Óxido de Cobalto II.....	35
3.3.2.4 Hierro y Óxido de Hierro III.....	36
3.4 Síntesis por Intercambio Iónico.....	37
3.5 Fotocatálisis en Aplicaciones Ambientales.....	38
3.5.1 Degradación de Contaminantes Emergentes en Agua.....	38

3.5.1.1	Parámetros Cinéticos de la Fotocatálisis Heterogénea para Degradación de Contaminantes Emergentes en Agua.....	42
3.5.2	Reducción de CO ₂	44
3.5.2.1	Parámetros Cinéticos de la Fotocatálisis Heterogénea para Fotoreducción de CO ₂	46
3.6	Uso de Ti-NT en Aplicaciones Ambientales.....	47
3.5.1	Degradación de Contaminantes Emergentes en Agua.....	48
3.5.2	Fotoreducción de CO ₂	50
	Justificación del Trabajo.....	51
4.1	Hipótesis	51
4.2	Objetivo.....	51
4.3	Metas.....	51
	Metodología Experimental.....	53
5.1	Síntesis de Titanatos Nanotubulares de Hidrógeno.....	53
5.2	Síntesis de Titanatos Nanotubulares Modificados con Metales de Transición.....	53
5.3	Caracterización.....	54
5.3.1	Estructural.....	54
Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	54	
Difracción de Rayos X (DRX).....	54	
Espectroscopía Raman.....	54	
Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).....	55	
Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).....	55	
Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	55	
Área Superficial (BET).....	55	
5.3.2	Óptica.....	56
Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis	56	
Fotoluminiscencia (PL).....	56	
5.3.3	Electroquímica.....	56

5.3.4 Fotocatálisis.....	56
Medición de Radicales Hidroxilo.....	56
Degradación de Índigo Carmín e Ibuprofeno.....	57
Reducción de CO ₂	57
Resultados y Discusión.....	59
6.1 Caracterización.....	59
6.1.1 Estructural.....	59
6.1.1 Óptica.....	83
6.1.1 Electroquímica.....	91
6.2 Propiedades fotocatalíticas de Ti-NT y M-Ti-NT.....	99
6.2.1 Índigo Carmín	99
6.2.1 Ibuprofeno.....	103
6.2.2 Fotoreducción de CO ₂	111
Conclusiones	114
Bibliografía	116
Apéndice.....	127

... “Usted aprende
y usa lo aprendido
para volverse lentamente sabio
para saber que al fin el mundo es esto
en su mejor momento una nostalgia
en su peor momento un desamparo
y siempre siempre
un lío”

Mario Benedetti
Curriculum

Dedicatoria

A mi padre por escucharme, por su amor incondicional, por estar a mí lado siempre y creer en mí en todo momento.

A mi madre por acompañarme, por escucharme, darme su amor día a día y enseñarme a plantarle cara a la vida.

A ambos por darme todo lo que estuvo en sus manos y más.

A mi hermana por ser mi hermana por enseñarme que los cambios son parte de la vida y por compartirme la sabiduría de su juventud.

A Jorge por acompañarme desde el instante en que nuestros caminos se cruzaron.

A las personas con las que compartí un pedazo del camino que me trajo a donde estoy y que por diversas razones de la vida nuestros senderos se separaron.

Agradecimientos

A la UNAM por alojarme más de la mitad de mi vida y permitirme crecer académica y personalmente.

Al posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales por facilitarme continuar mi formación académica.

Al Instituto de Física (IF) de la UNAM, en especial al laboratorio de Reactividad Catalítica de Materiales por facilitarme usar sus instalaciones y posibilitar la continuidad de mi formación académica.

A la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero por guiarme durante la construcción de este trabajo, por su tiempo, apoyo y conocimiento, así como por permitirme aprender de su experiencia.

Al Dr. Jesús Arenas Alatorre por sus comentarios y contribuciones, así como por el apoyo para la realización de este trabajo.

Al Dr. Agileo Hernández Gordillo por sus observaciones y enseñanza, así como por el apoyo brindado durante este trabajo.

Al Dr. Hugo Lara García por su conocimiento, apoyo y soporte brindado para concretar este trabajo.

A los miembros de mi jurado por la revisión de la tesis, sus contribuciones y observaciones.

Al Laboratorio de Microscopía del Instituto de Física UNAM, en particular al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa por la caracterización estructural de las muestras mediante HRTEM y EDS, así como por el apoyo en el análisis e indexación de las imágenes y al Fis. Roberto Hernández Reyes por la caracterización estructural de las muestras mediante HRTEM.

Al Laboratorio de Refinamiento de Estructuras cristalinas del IFUNAM, en particular a Antonio Morales Espino por la caracterización estructural de las muestras mediante XRD.

A la Ing. María Cristina Zorrilla Cangas por la caracterización de las muestras por espectroscopía RAMAN

Al Dr. César Ordoñez Romero por la caracterización mediante técnicas de fluorescencia.

Al Dr. Antonio Gómez Cortés por el apoyo técnico y capacitación en el laboratorio.

A la Dr. Edith Luevano Hipólito por el apoyo para la caracterización electroquímica y las pruebas de fotorreducción de CO₂.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme la beca con número de CVU 744273

Al programa de Reactivación de Investigación y Docencia del Instituto de Física 2022 (PRIDIF22) por otorgarme la beca para conclusión de tesis

A la Coordinación General de Estudios de Posgrado, Subdirección de Programas Institucionales, Departamento de Gestión de Apoyos, por el apoyo económico para asistir a los congresos: XXIX International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, México y 11 th European Conference on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications. Turín, Italia.

Resumen

La contaminación del agua y aire es uno de los problemas ambientales más alarmantes que enfrenta la humanidad. Debido a su versatilidad la fotocatalisis heterogénea es una de las alternativas más prometedoras para confrontar ambas problemáticas medioambientales. Los titanatos nanotubulares (Ti-NT) se han estudiado en diferentes reacciones fotocatalíticas, sin embargo, las principales desventajas de este semiconductor son la necesidad de luz UV para crear al par hueco-electrón y su rápida recombinación. Es por ello que en este trabajo se propone la modificación simultanea de los Ti-NT, mediante la introducción de cationes de metales de transición (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{3+}) en la red cristalina y la conformación de heteroestructuras con los óxidos metálicos correspondientes. Lo que se plantea como una alternativa para modificar las propiedades optoelectrónicas del Ti-NT y que a la postre podría incrementar el desempeño fotocatalítico en degradación de ibuprofeno e índigo carmín, así como en fotoreducción de CO_2 . El Ti-NT prístino se sintetizo mediante el método hidrotermal, en tanto que los materiales modificados (M-Ti-NT) se sintetizaron por un método asequible de intercambio iónico. El material prístino y la cantidad adecuada de precursor metálico (nitratos metálicos) para obtener el 1% en peso (wt%) se dispersaron en agua destilada. El producto final se filtró, lavo y secó. Todas las muestras se caracterizaron por XRD, EDS, HRTEM, adsorción de nitrógeno, XPS, espectroscopía UV-vis, espectroscopía fotoluminiscente, detección de radicales hidroxilo y pruebas electroquímicas. La actividad fotocatalítica se evaluó mediante la degradación de ibuprofeno e índigo carmín, así como por la fotoreducción de CO_2 . Los resultados mostraron que con la modificación simultanea vía la introducción de cationes de metales de transición en la red cristalina de los Ti-NT y la conformación de heteroestructuras las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores se modifican y se incrementa el desempeño fotocatalítico en las reacciones estudiadas. Este análisis es una primera aproximación del estudio de las cualidades de los materiales M-Ti-NT para degradación de índigo carmín e ibuprofeno, así como para fotoreduccion de CO_2 .

Abstract

The environmental pollution in water and air is one of the most alarming ecological problems facing the humanity. Due to its versatility, photocatalysis is a promising alternative to deal with both environmental problems. Titanate nanotubes have been studied in different photocatalytic applications, but their principal problem is the need of UV light to create the electron-hole pair and its rapid recombination. Therefore, to face these problems, in this work the simultaneous introduction of metal cations (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+}) in the crystal lattice of Ti-NT and the conformation of the heterostructure with the corresponding metal oxides is proposed. This approach is an alternative to modify its optical and electronic properties which could enhance its photocatalytic performance in the ibuprofen and indigo carmine degradation and in CO_2 photoreduction. Pristine Ti-NT were synthesized by the hydrothermal method and modified titanate nanotubes (M-Ti-NT) were synthesized by an affordable cation-exchange method, Ti-NT and metal precursors (metal nitrates) in the appropriate amount to get 1wt.% were dispersed in distilled water. The product was filtered, washed, and dried. All the samples were characterized by XRD, EDS, HRTEM, N_2 adsorption, XPS, UV-vis (DRS), photoluminescence spectroscopy (PL), OH^\bullet radical detection and electrochemistry. The electrochemical and the OH^\bullet radicals detection results showed that with M-Ti-NT there are more charge carriers, which implies more OH^\bullet radicals' presence. The photocatalytic activity was experimentally evaluated with indigo carmine and ibuprofen degradation, as well as CO_2 photoreduction. The results showed that with the simultaneous introduction of metal cations (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+}) in the crystal lattice of Ti-NT and the conformation of the heterostructure is easy to tune Ti-NT optoelectronic properties, and enhance the photocatalytic performance. This analysis is a first approximation to study the qualities of M-Ti-NT in ibuprofen and indigo carmine degradation so as in CO_2 photoreduction.

Introducción

La contaminación ambiental es un problema que enfrenta la humanidad día a día. El calentamiento global, el efecto invernadero y la presencia cada vez más recurrente de contaminantes emergentes en cuerpos de agua, son tres de las condiciones que causan alteraciones a los ecosistemas y la vida que en ellos habita. Debido a esto, constantemente se estudian métodos que posibiliten afrontar y resolver dichas problemáticas.

Una potencial solución para enfrentar esta crisis ambiental, que tiene la capacidad de adaptarse para remoción de contaminantes emergentes en agua, producción de energía limpia y foto-reducción de CO₂ es la fotocatalisis heterogénea.¹⁻⁶

En la fotocatalisis heterogénea se usa un semiconductor en el cual al incidirle radiación electromagnética se generan pares hueco-electrón, que migran a la interfaz sólido-líquido en donde desencadenan reacciones de oxidación-reducción. El dióxido de titanio es el fotocatalizador más estudiado debido a su facilidad de síntesis, capacidad para generar especies redox, baja toxicidad y bajo costo.⁷⁻⁹ Por ello, consecuencia de su desarrollo e investigación, en 1998 se informó la síntesis de un nuevo material a base de titanio: los titanatos nanotubulares (H₂Ti₃O₇, Ti-NT).¹⁰ Los Ti-NT disponen de las siguientes cualidades: (1) gran área superficial; (2) capacidad para modificar su estructura electrónica mediante intercambio iónico; (3) mejor transporte de carga; (4) menor recombinación del par hueco-electrón y (5) posibilidad de generar especies reactivas redox.^{10,11} No obstante, al igual que el dióxido de titanio la principal desventaja de los Ti-NT es que la foto-excitación de su par hueco-electrón únicamente ocurre con irradiación UV. Para superar esta dificultad existen dos estrategias principales,^{12,13} la primera de ellas es la introducción de trazas de elementos ajenos a la red cristalina y la segunda es la formación de heteroestructuras con otro semiconductor. Estudios previos señalan que, mediante ambas estrategias se incrementa el tiempo de vida del par hueco-electrón, la región de absorbancia en la parte visible del espectro electromagnético y la actividad fotocatalítica.^{6,10,13-17}

Por otro lado, entre los distintos metales u óxidos metálicos con los cuales se pueden modificar los titanatos nanotubulares el cobre, níquel, cobalto y hierro resaltan por su abundancia, estabilidad, configuración electrónica y bajo costo.

Por ende, a partir de lo anteriormente expuesto en este trabajo se propone modificar las propiedades optoelectrónicas de los titanatos nanotubulares mediante la formación simultánea de estados intermedios en la brecha energética prohibida y la hetero-unión con distintos óxidos metálicos (CuO, NiO, CoO, Fe₂O₃). Con la finalidad de incrementar la eficiencia fotocatalítica de los titanatos nanotubulares en degradación de índigo carmín e ibuprofeno, así como en foto-reducción de CO₂.

Antecedentes

En esta sección se estudiará la problemática asociada a la contaminación ambiental por concurrencia de contaminantes emergentes en agua y por exceso de CO₂ en la atmósfera.

2.1 Contaminantes Emergentes en Agua

Contar con agua apta para consumo humano es cada vez más inasequible, debido principalmente al aumento en la cantidad de contaminantes provenientes de actividades antropogénicas. Desde el siglo XIX cuando se construyó la primera planta de tratamiento de agua residual, se reconoce la importancia de este proceso para evitar contaminación y problemas en la salud. Con el transcurso del tiempo los mecanismos de tratamiento de agua se transformaron hasta llegar a los que conocemos hoy, los cuales facilitan la remoción de materia orgánica, sólidos suspendidos y organismos patógenos.^{18,19} No obstante, consecuencia del estilo de vida de la sociedad actual en las aguas residuales se han detectado trazas de nuevos contaminantes, para los cuales los métodos de tratamiento de agua existentes son insuficientes.

Los contaminantes emergentes son residuos de compuestos orgánicos de fármacos, productos de cuidado y aseo personal, pesticidas, productos veterinarios y compuestos industriales,^{20,21} (Figura 2.1). Estos contaminantes se consideran de carácter emergente debido a que no han sido estudiados detalladamente; se detectan en concentraciones bajas (1 ngL^{-1} - $1 \mu\text{gL}^{-1}$) y pueden ser potencialmente peligrosos para los ecosistemas y salud humana.²² La concentración de estos contaminantes en aguas residuales depende de la región geográfica que se estudie, el alcance del tratamiento de agua local y las prácticas poblacionales.^{19,21,23–25} No obstante, los efectos en los ecosistemas acuáticos son los mismos y se presentan después de varias generaciones.^{21,26–28} Entre las posibles secuelas del ininterrumpido contacto con trazas de contaminantes emergentes se encuentra la especiación de organismos acuáticos y aves,²⁹ así como la resistencia bacteriana.³⁰

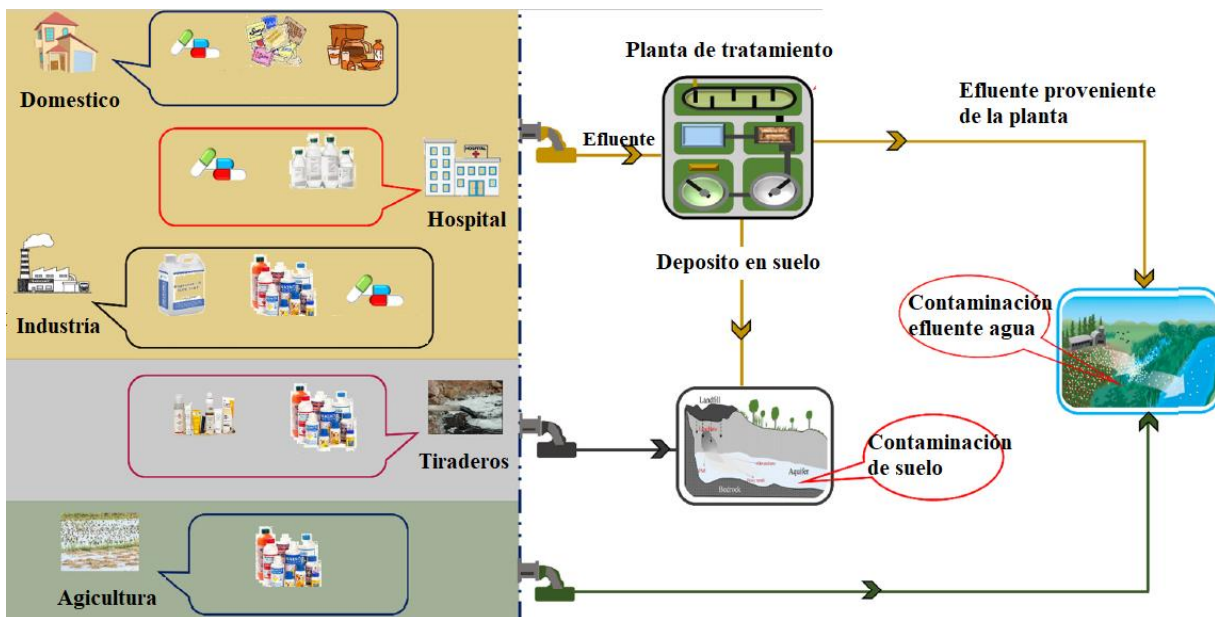


Figura 2.1. Vías antropogénicas de producción de contaminantes emergentes y sus rutas hasta llegar a aguas naturales.³¹

2.1.1 Índigo Carmín

El índigo carmín, (5,5'- sal disódica de ácido índigo di sulfónico) perteneciente a la familia de colorantes índigo, es uno de los tintes más antiguos y usados en las industrias textil, cosmética y alimenticia. Su uso corresponde con el 7% del total de los tintes empleados en la manufactura textil,³² industria que libera cerca del quince por ciento de sus desechos directamente en las aguas naturales. Entre las características fisicoquímicas más sobresalientes de esta familia de colorantes esta su punto de fusión a alta temperatura (390°C) y su baja solubilidad en agua y disolventes no polares, consecuencia de sus fuertes enlaces intramoleculares de hidrógeno.^{33,34} (Figura 2.2.)

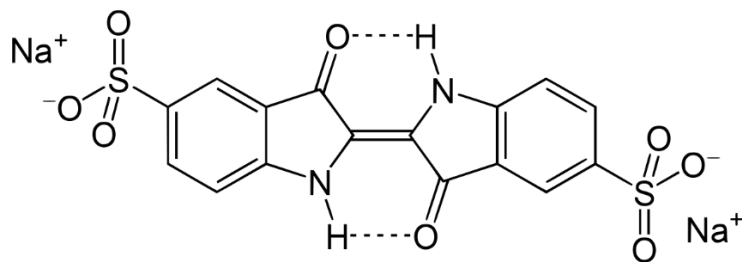


Figura 2.2. Molécula de índigo carmín.

Los principales métodos de remoción de este contaminante son: adsorción en carbón activado, arcilla y biosorbentes; fotoelectrocatalisis; ozonación y fotocatalisis.

En los tratamientos por adsorción, el máximo de remoción de IC depende del material empleado. Al usar corteza en polvo a pH 2, se logra una adsorción máxima de 4.02×10^3 molg⁻¹, en 150 minutos. Por otro lado, al usar como arcilla un compuesto de nanopartículas de níquel se logra adsorber 860.2 mgg⁻¹ de IC. Finalmente, con carbón activado la remoción máxima de IC corresponde con 7.98 mgg⁻¹.¹ Aunque los mecanismos de adsorción permiten retirar exitosamente colorantes del medio acuoso, en este proceso no se descompone la molécula contaminante, con lo cual únicamente se emplaza el problema de la eliminación del colorante en el adsorbente.^{33,34}

La degradación de IC por fotoelectrocatalisis y sonólisis reporta en casi todos los casos completa remoción del color en cortos periodos de tiempo. No obstante, en este colorante dicho fenómeno no indica directamente la degradación de la molécula original, ya que puede conformarse el arreglo leuco, el cual carece de color por el reacomodo de sus enlaces cromóforos.³⁵ Posterior a la perdida de coloración, en el agua colectada por ambos tratamientos se detectó la remanencia de subproductos de degradación (Figura 2.3.). En particular, en degradación por sonólisis, se obtuvo como intermediario de degradación a la molécula de benceno, compuesto altamente cancerígeno.

Finalmente, por fotocatalisis heterogénea se ha reportado degradación de IC del 100%, al emplear 50.0 mg de TiO₂ bajo luz UV. En este caso, a pesar de descomponer en su totalidad al colorante, el uso de irradiación ultravioleta como fuente de radiación vuelve este proceso poco atractivo por su baja sustentabilidad a largo plazo.³³

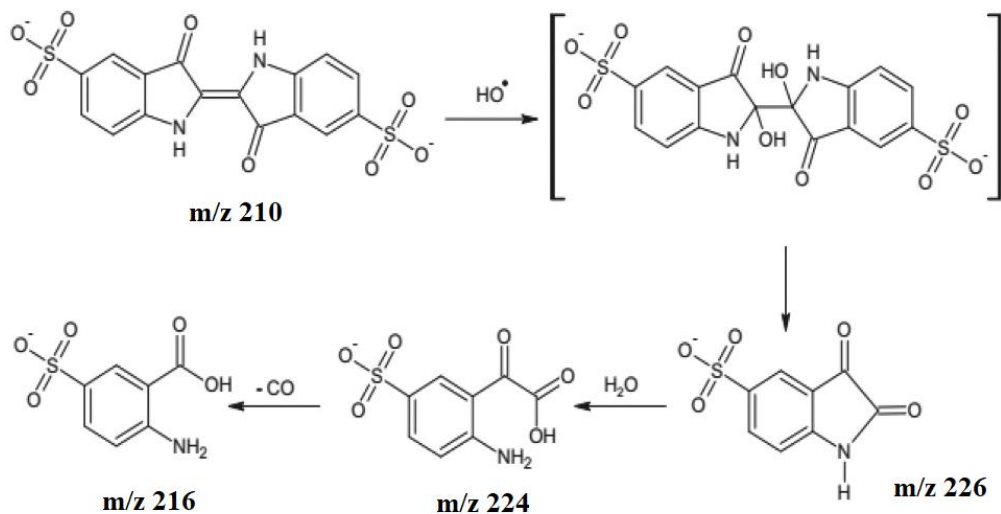


Figura 2.3. Ruta de degradación sugerida para la molécula de índigo carmín.³³

2.1.2 Ibuprofeno

Las trazas de fármacos encontradas comúnmente en ambientes acuáticos son: antiinflamatorios, analgésicos (paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, diclofenaco), antiepilépticos (carbamazepina y piromidina), medicamentos de control de peso, beta bloqueadores (atenolol, metoprolol y sotalol), antidepresivos (fluoxetina, benzodiacepina), antistaminicos y antibióticos (tetraciclinas, penicilina, sulfas y fluoroquinolas).^{19,21,23-25}

El ibuprofeno, (ácido propiónico *rac*-2-(4-isobutilfenil)), es uno de los antiinflamatorios mayor empleados a nivel mundial para tratamiento de dolor y fiebre.³⁶ Las propiedades fisicoquímicas de este fármaco, (Tabla 1),^{37,38} le confieren la capacidad de permanecer en el medio acuático por largos intervalos de tiempo, por lo que después de los tratamientos de agua es posible encontrar trazas de dicho contaminante.^{37,38,39,40}

Tabla.1 Características físicas y químicas del ibuprofeno. ^{39, 40}

Peso molecular	206.28 g/mol
Punto de ebullición	157° C
Punto de fusión	75 a 77° C
Solubilidad en agua	21 mg/L (25°C)
pK _a	5.3
Metabolismo	Hepático
Ruta de excreción	Renal

Como se advierte del nombre técnico de este fármaco (ácido propiónico *rac*-2-(4-isobutilfenil), el ibuprofeno posee una estructura molecular quiral, consecuencia de un átomo de carbono asimétricamente sustituido, (Figura 2.4.). El efecto farmacológico de este medicamento reside únicamente en el enantiómero *S*-2-(4-isobutilfenil), por otro lado, el enantiómero *R*-2-(4-isobutilfenil) no tiene efectos en humanos y otros mamíferos.³⁸ Sin embargo, en el fármaco consumible están presentes ambas especies. Después de metabolizar el ibuprofeno en el cuerpo, las principales moléculas desechadas son: *rac*-2-(4-isobutilfenil), *S*-2-(4-isobutilfenil), *R*-2-(4-isobutilfenil), hidroxibuprofeno y carboxibuprofeno.

Al llegar a aguas residuales las principales rutas para degradar al ácido propiónico y sus subproductos son: microorganismos en sistemas biológicos, lodos activados y fotólisis con luz UV-C. En los sistemas biológicos no se logra descomponer completamente la molécula de ibuprofeno, ya que ocurre un proceso similar al efectuado en el metabolismo humano, donde las moléculas persisten después de metabolizadas.⁴¹ Por otro lado, con lodos activados se puede remover hasta el 80% de la molécula de ibuprofeno, no obstante, la presencia de subproductos de degradación permanece en el agua. Adicionalmente, durante el tratamiento con lodos un porcentaje de la molécula inicial queda adsorbido, (20 y 150 ngg⁻¹), lo cual únicamente traslada el problema hacia los lodos.^{42,43}

En degradación de ibuprofeno por fotólisis natural, no se logra descomponer la molécula contaminante debido principalmente a la necesidad de la interacción de la luz UV. En contraste, en fotólisis artificial con luz UV-C se logra alto rendimiento de degradación, pero

como subproducto se obtiene 4-isobutilacetofenona, molécula altamente dañina para los peces.^{36,44,45,41}

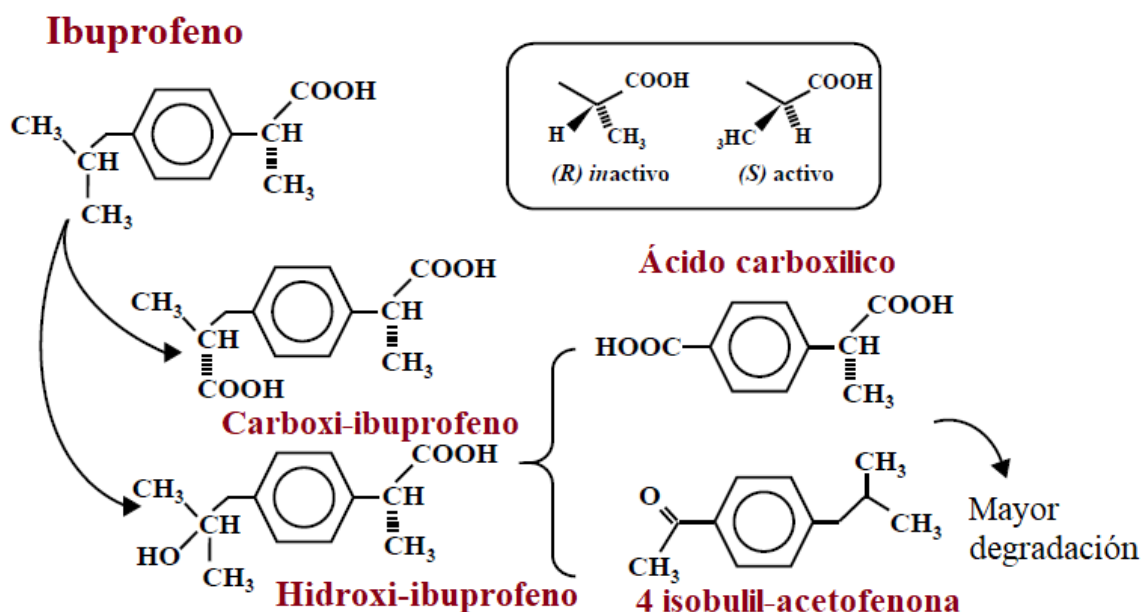


Figura 2.4. Molécula del ácido propiónico rac-2-(4-isobutilfenil) y de sus posibles subproductos de degradación.⁴¹

Contar con agua no contaminada es uno de los requerimientos básicos para la vida de cualquier organismo. Sin embargo, los cuerpos de agua naturales son contaminados por la descarga constante de aguas residuales provenientes de la industria, uso doméstico y agricultura. Es por ello que, el acceso al agua dulce es cada vez más difícil y se vislumbra un futuro aún más incierto, en el cual se plantea como una posible solución el reúso de agua residual para diversas actividades, entre ellas el consumo humano. Los métodos actuales de tratamiento de agua no contemplan la remoción de los contaminantes emergentes debido a que su presencia es relativamente nueva, están en bajas concentraciones, poseen tiempos de vida de semanas o meses, pueden provocar efectos nocivos en los microorganismos depuradores de agua y tienen alta polaridad y solubilidad en agua.^{25,26,46-48} Por estas razones es cada vez más imperante el desarrollo de tratamientos de agua efectivos que permitan eliminar contaminantes emergentes.

2.2 Contaminación Atmosférica

El inicio de la revolución industrial en la segunda mitad del siglo XVIII fue un punto de inflexión para el ser humano, desde ese momento la humanidad está en constante transformación tecnológica, económica y social. Dichos cambios están íntimamente ligados al consumo de combustibles fósiles, a tal grado que su uso es esencial para el desarrollo de la sociedad tal cual la conocemos. No obstante, la dependencia hacia los combustibles fósiles acarrió consecuencias para la Tierra y la vida que en ella habita, ya que se incrementó la presencia de gases de efecto invernadero (CO_2 , CH_4 , N_2O y gases fluorados), en la atmósfera terrestre.^{4,49-53}

El CO_2 se produce de manera natural como parte del ciclo de vida de los animales y plantas de la Tierra. Pero, consecuencia de la actividad humana la cantidad de este gas en la atmósfera incrementa a una velocidad tal, que los disipadores naturales se ven rebasados. El exceso de dióxido de carbono en la atmósfera, es en gran medida responsable del efecto invernadero y el calentamiento global,⁴⁹ debido a que adsorbe la radiación infrarroja proveniente del Sol lo cual afecta directamente la temperatura terrestre.⁵⁴ En los últimos años la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera incrementó 30%,^{41,55,56} y todo indica que esta propensión continuará durante los próximos años. Como ejemplo, la tendencia durante la reciente pandemia de COVID 19 periodo en el cual, aunque el estilo de vida de la sociedad se modificó drásticamente, la merma en las emisiones de dióxido de carbono no fue la esperada.⁴¹ (Figura 2.5) Adicional a esta situación, se estima que por la tala excesiva de árboles la emisión de gases de efecto invernadero aumentara entre 25-30%. El conjunto de las situaciones antes descritas significaría un aumento en la temperatura terrestre de 1.9°C , lo cual derretiría los polos, acidificaría los mares, reduciría el agua dulce, modificaría las estaciones del año y aumentaría el nivel mar, así como la precipitación de agua.⁴⁹

La sociedad actual está subordinada al consumo de combustibles fósiles, que tiene entre sus productos principales al CO_2 . Las características fisicoquímicas de este compuesto (molécula covalente, $\Delta H=800 \text{ kJ mol}^{-1}$, momento dipolar cero, geometría lineal y poca transferencia de electrones) le otorgan gran estabilidad bajo condiciones normales de temperatura y presión,⁵⁷ lo cual hace que reducir la cantidad de dicho gas en la atmósfera sea particularmente

desafiante. Existen cuatro rutas principales para aminorar la cantidad de CO₂: (i) disminuir la dependencia de los combustibles fósiles; (ii) captura y almacenamiento; (iii) conversión y (iv) foto reducción. Entre estas alternativas, reducir la dependencia social hacia los combustibles fósiles es una posibilidad a largo plazo y en cierta medida utópica, por otro lado, almacenar y capturar CO₂ es energéticamente demandante. Es por ello que, entre las opciones previamente mencionadas, la foto reducción de CO₂ es a largo plazo la ruta más prometedora para reducir la cantidad de CO₂ en la atmosfera.⁵⁸ Entre las principales ventajas de este proceso se encuentra la capacidad de usar los productos de reacción como combustibles químicos y la posibilidad de emplear luz solar para desencadenar el fenómeno fotocatalítico.^{4,59}

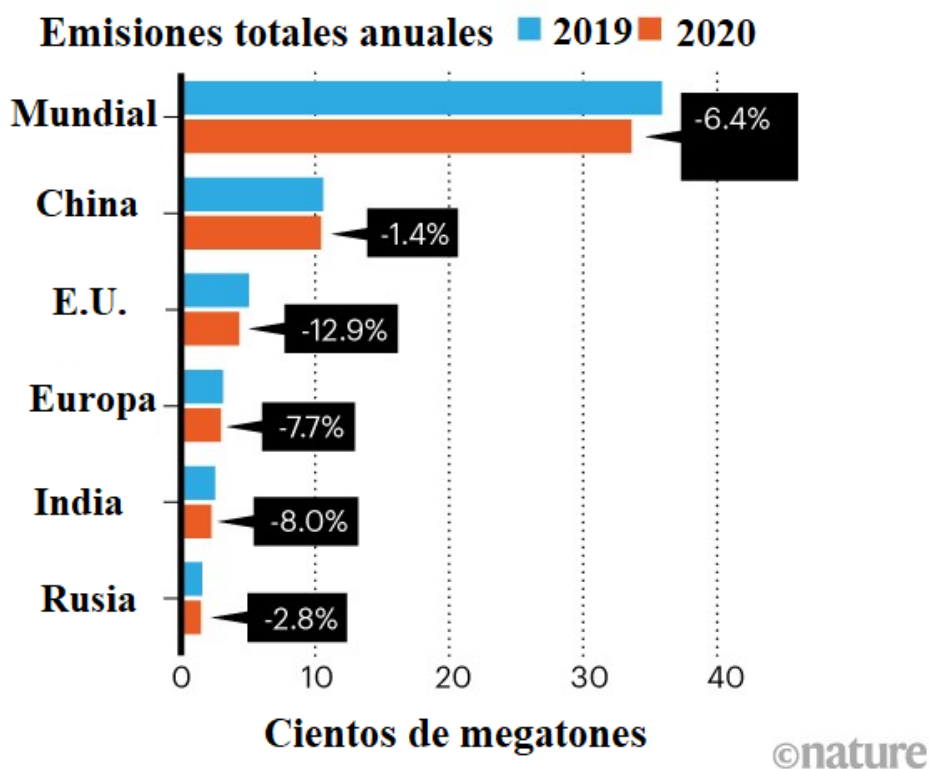


Figura 2.5. Merma en la emisión mundial de dióxido de carbono para el año 2020 comparativamente con la obtenida en el año 2019.⁴¹

Marco Teórico

En esta sección se detallan las características de los materiales fotocatalíticos, así como los medios para modificar sus propiedades y los principios del fenómeno fotocatalítico para degradación de contaminantes emergentes y foto-reducción de CO₂

3.1 *Propiedades de los Materiales Fotocatalizadores*

Entre las diversas características de los semiconductores una de las que sobresale por su trascendencia en las propiedades optoelectrónicas del material, es la energía de la brecha energética prohibida o *band gap*, (E_g). En términos generales, el valor de esta brecha está determinado por la separación energética entre el nivel más alto de la banda de valencia y el nivel más bajo de banda de conducción, (Figura 3.1.), ⁶⁰⁻⁶² dependiendo de la relación entre estos niveles se pueden distinguir tres transiciones energéticas:

- i. Transiciones permitidas directas. En estas transiciones el nivel más alto de la banda de valencia y el más bajo de la banda de conducción coinciden. Dicho de otra forma, el momento de los huecos y electrones en ambas bandas es el mismo por lo cual únicamente se necesita la interacción de un fotón para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y conservar el momento del sistema.
- ii. Transiciones directas prohibidas. En este caso se considera que el momento de los fotones es finito, por ende, es poco probable que ocurran.
- iii. Transiciones indirectas permitidas. En estas transiciones el nivel más alto de la banda de valencia y más bajo de la banda de conducción no coinciden, de modo que el momento del par electrón-hueco en las bandas no es el mismo. Por ende, para que el electrón pase de la banda de valencia a la de conducción y el momento del sistema se conserve, además de la intervención de un fotón es necesaria la participación de un fonón.⁶¹

Entre las alternativas óptico-experimentales para determinar el valor del *band gap* en semiconductores, la más empleada es la espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa, debido a que el espectro de absorción del semiconductor posibilita comprender y conocer el comportamiento de la estructura electrónica del sólido y las transiciones dentro del mismo. Es por ello por lo que, la excitación óptica de los electrones de la banda de valencia a la de conducción, puede describirse y evidenciarse con el aumento de la absorbancia bajo una cierta longitud de onda.⁶¹

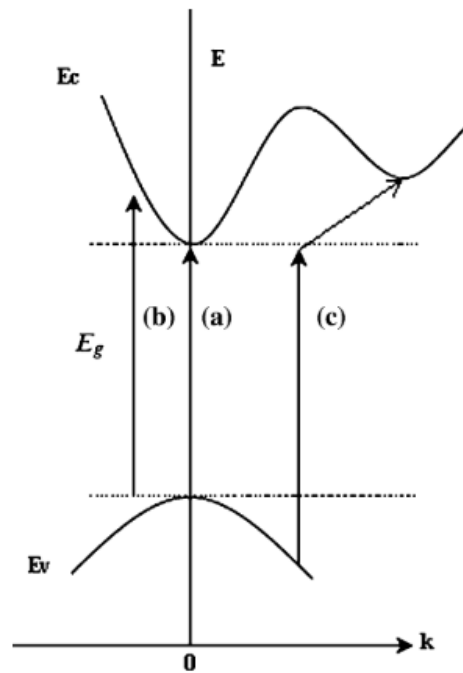


Figura 3.1. Representación de las transiciones entre las bandas de los semiconductores. a) Transiciones permitidas y b) prohibidas por la absorción directa de un fotón; c) transiciones indirectas con mediación de un fonón.⁶¹

En la literatura existen diversos métodos mediante los cuales determinar el valor del *band gap* de los semiconductores. No obstante, no en todos se considera el tipo de transición electrónica realizada dentro de la brecha energética prohibida de los mismos.

Un método que sí considera esta condición y que se emplea para determinar el valor del *band gap* en los semiconductores es el de Tauc, el cual se estudia detalladamente en el apéndice.

Por otro lado, debido a que la foto activación de los semiconductores depende del ancho de su brecha energética prohibida, el valor de este parámetro y la longitud de onda mínima

necesaria para crear al par hueco-electrón se relacionan mediante la Ecuación 3.1.⁶³ Con λ longitud de onda.

$$\text{band gap (eV)} = \frac{1240(\text{eV}\cdot\text{nm})}{\lambda(\text{nm})} \quad (3.1)$$

Si el valor de la brecha energética prohibida es menor a 3.1 eV, el semiconductor puede excitarse con luz visible (400 - 700 nm). En cambio, si el ancho del *band gap* es mayor o igual a 3.1 eV la foto excitación únicamente ocurre con irradiación UV (400 - 100 nm).^{15,64,65}

Otra característica de los semiconductores que determina el desempeño fotocatalítico es su capacidad para desencadenar las reacciones REDOX de las secciones 3.5.1 y 3.5.2. Dicha cualidad del material está subordinada al valor del potencial del borde más bajo de la banda de conducción y al más alto de la banda de valencia.

El método experimental para determinar la posición de las bandas de valencia y conducción en una celda electroquímica de tres electrodos, (electrodo de trabajo, referencia y contraelectrodo) se estudia a detalle en el apéndice.

Los semiconductores con potenciales de banda de conducción más negativos son reductores más efectivos, mientras que aquellos con potenciales de banda de valencia más positivos son los oxidantes más eficaces. Por esta razón para lograr reacciones de reducción el mínimo de la banda de conducción debe tener un potencial más negativo que el de la reacción deseada, por el contrario, para desencadenar reacciones de oxidación el potencial de la banda de valencia debe ser más positivo que el de la reacción esperada. (Figuras 3.2 y 3.3.)

En fotocátalisis heterogénea para degradación de contaminantes emergentes en agua, es necesario que el borde más bajo de la banda de conducción del fotocatalizador sea más negativo que el potencial redox de formación de radicales H^+/H_2 y $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ y que el borde más alto de su banda de valencia sea más positivo que el potencial de creación de $\bullet\text{OH}/-\text{OH}$. En la Figura 3.6 se aprecia la posición de las bandas de valencia y conducción de distintos semiconductores, entre ellos el TiO_2 , $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, CuO , NiO , CoO y Fe_2O_3 . En el caso del TiO_2 y de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ se advierte que estos materiales disponen de un sobrepotencial para la creación

de especies $\bullet\text{OH}/-\text{OH}$, en tanto que el CuO, NiO, CoO poseen sobrepotencial para formación de radicales H^+/H_2 y $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

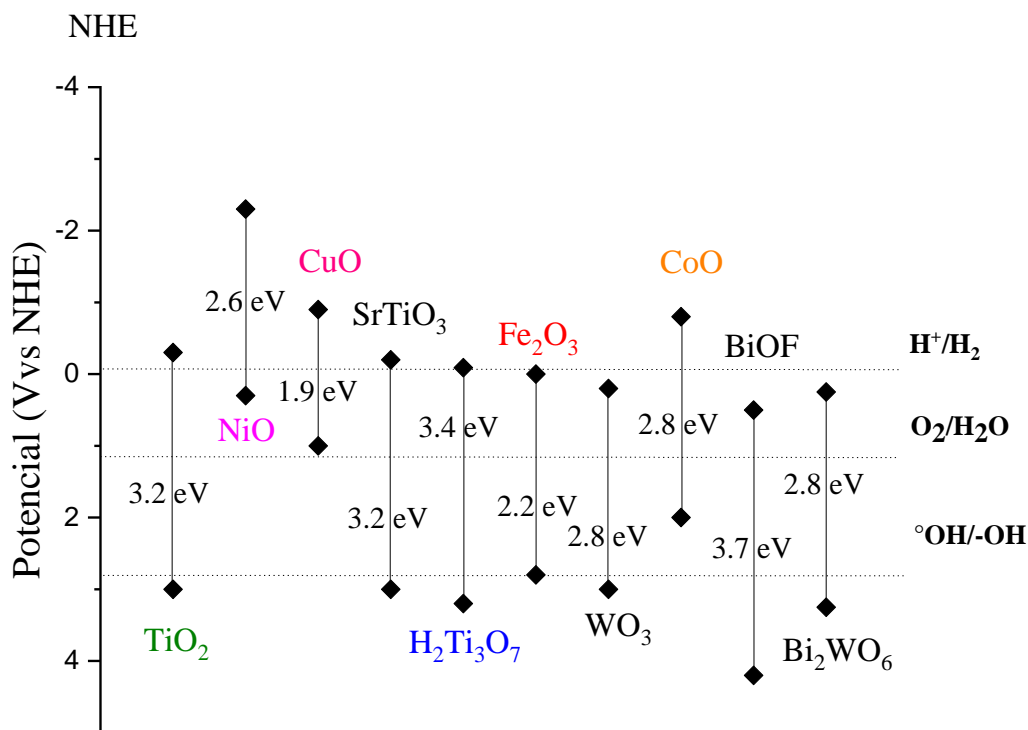


Figura 3.2 Potenciales de banda de valencia y banda de conducción de algunos semiconductores, para degradación de contaminantes en agua, adaptado de la literatura.^{16,66-70}

Por otro lado, en fotocatalisis heterogénea para foto reducción de CO_2 , es necesario que el borde más bajo de la banda de conducción del material, tenga un potencial más negativo que el de los distintos productos, (CO_2/HCOOH -0.61; CO_2/CO -0.53; CO_2/HCHO -0.48; $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -0.38; CO_2/CH_4 -0.24 y $\text{CO}_2/\text{CO}_2^-$ -1.90). En la Figura 3.7, se observa que el CuO, NiO, CoO disponen de un sobrepotencial para desencadenar las posibles reacciones de reducción, mientras que el TiO_2 , $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y Fe_2O_3 ven limitada la formación de productos debido al potencial de su banda de conducción.

Las especies reactivas ($\bullet\text{O}_2^-$, H_2O_2 y $\bullet\text{OH}$) así como los electrones y huecos libres son los encargados de reducir u oxidar las moléculas disueltas en el agua, por ello resulta de suma

importancia conocer el potencial de los bordes de las bandas de valencia y conducción del semiconductor empleado en las diversas reacciones fotocatalíticas.

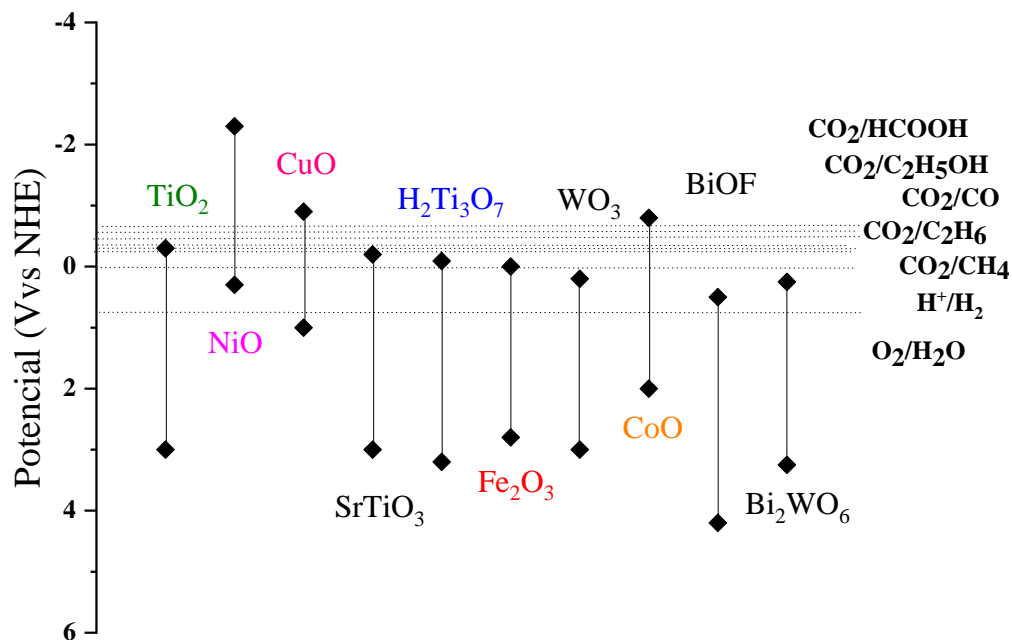


Figura 3.3. Potenciales de banda de valencia y banda de conducción de algunos semiconductores, para reducción de CO₂, adaptado de la literatura. literatura.^{16,66-71}

Otra cualidad de los semiconductores que repercute en la eficiencia de la reacción fotocatalítica es la disponibilidad de área superficial del mismo, esto en consecuencia del acontecer superficial del fenómeno fotocatalítico. Así mismo, contar con una vasta área específica inicial al estudiar heteroestructuras o semiconductores modificados en superficie, posibilita que posterior al cambio la disponibilidad de área se mantenga. Por estas razones, el uso de fotocatalizadores nanoestructurados, (Figura 3.4.), es cada vez más recurrente en virtud de que reducir el tamaño de cristal aumenta el área expuesta.

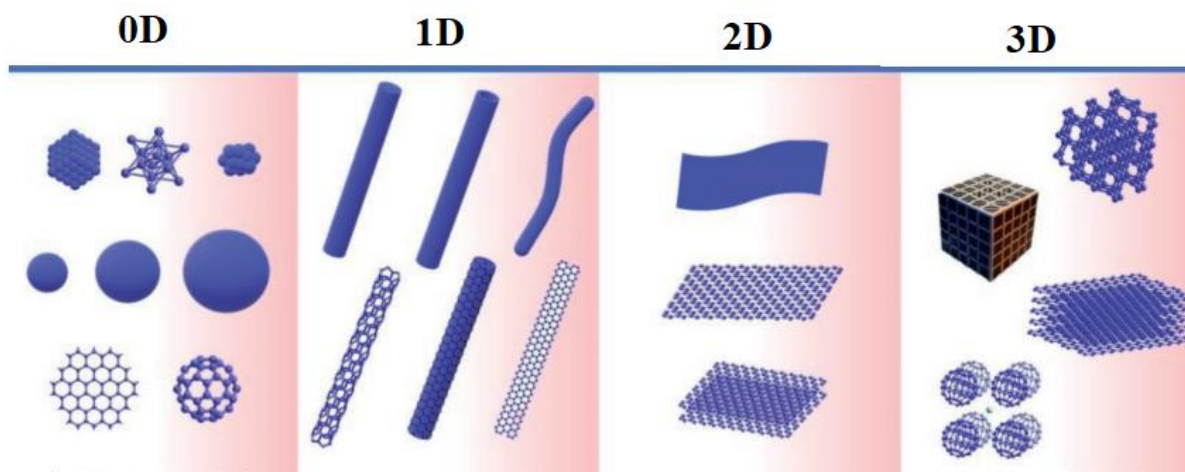


Figura 3.4. Caracterización de las estructuras de baja dimensionalidad 0D, 1D 2D y 3D. ⁷²

Finalmente, el rendimiento foto catalítico está íntimamente ligado a la recombinación del par hueco-electrón en el bulto del semiconductor, es decir al tiempo de vida del par antes de recombinarse. Esto debido a que, para desencadenar las reacciones REDOX mencionadas en las secciones 3.5.1 y 3.5.2., es necesario que ambas especies lleguen a la superficie.^{40,73-75}

Al incidir sobre un semiconductor luz con energía mayor al valor de su brecha prohibida, los electrones del nivel más alto de la banda de valencia son excitados al estado energético más bajo de la banda de conducción, lo cual deja un hueco en la banda de valencia, (h^+ , e^-). Esta condición del sistema es un estado metaestable, por ende, para que el sistema regrese al equilibrio se requiere nivelar los portadores de carga generados en exceso mediante la recombinación de los mismos.⁷⁶

El decaimiento del electrón de la banda de conducción a la banda de valencia libera el exceso de energía en forma de fotones o vibraciones térmicas en la red (fonones). La energía liberada dependerá del valor del *band gap* y de los defectos en la estructura electrónica del material. (Figura 3.5.) En un decaimiento electrónico directo (Figura 3.5 a)) el electrón emitirá un fotón con energía igual a la de la banda prohibida. Sin embargo, si hay defectos en la estructura electrónica estos actuarán como trampas de electrones e impedirán el decaimiento directo del electrón, en este caso los fotones emitidos tendrán diferente energía que la del *band gap* (Figura 3.5 b) y c)). Un caso particular, ocurre cuando los defectos de la estructura

electrónica se sitúan en medio de la brecha electrónica prohibida (Figura 3.5 d)), en este escenario los fotones son emitidos hacia la red cristalina dando pie a un proceso no radiativo⁷⁶ Cuando el electrón queda atrapado en los defectos de la estructura electrónica del material, la recombinación del par hueco-electrón se retrasa y su tiempo de vida incrementa, lo cual es una nueva oportunidad para que dichas especies migren a la superficie del fotocatalizador.

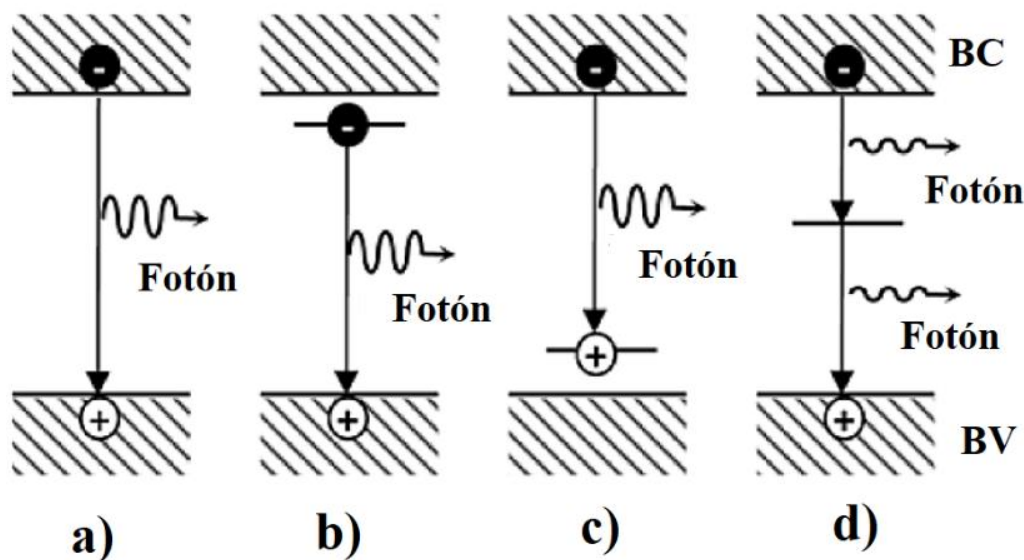


Figura 3.5. Decaimiento del electrón de la banda de valencia a la de conducción y la emisión asociada a procesos radiativos o no radiativos dentro de la estructura electrónica del semiconductor.⁷⁶

Experimentalmente la interacción entre fotones y electrones se mide por espectroscopía fotoluminiscente. En este caso la absorción de luz monocromática energéticamente mayor al valor del *band gap*, excita al electrón de la banda de valencia a la de conducción desde donde decae de manera radiativa o no radiativa. (Figura 3.5).

Por ende, al existir defectos en la estructura electrónica del fotocatalizador la cantidad de fotones emitidos con la energía asociada al valor del *band gap* disminuye, lo cual se advierte por el deterioro de la intensidad en los espectros fotoluminiscentes. (Figura 3.6) Este fenómeno cuantifica indirectamente el incremento en el tiempo de vida del par hueco-electrón, ocasionado por la disminución de la recombinación directa del par.⁷⁶

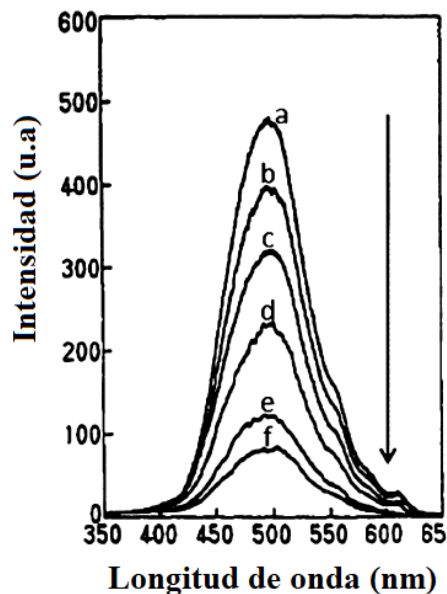


Figura 3.6. Espectros de fotoluminiscencia del TiO_2 , modificado con distintas cantidades de O_2 dentro de la red.⁷⁶

El conjunto de las propiedades del semiconductor dictamina en cierta medida la eficiencia de la reacción fotocatalítica. No obstante, todas las cualidades del material están íntimamente relacionadas con la síntesis del fotocatalizador y, en consecuencia, pueden modificarse mediante distintos procedimientos durante la conformación del mismo.

3.2 Modificación de las Propiedades de los Semiconductores para Incrementar su Fotoactividad

La eficiencia del fenómeno fotocatalítico depende en cierta medida de las cualidades del semiconductor: absorción de fotones, creación del par hueco-electrón, migración del par hueco-electrón a la superficie y potencial de las bandas de valencia y conducción. Sin embargo, es complicado que un único material posea todas estas cualidades, es por ello que se recurre a diversas tácticas de síntesis con las cuales modificar las propiedades de los fotocatalizadores. (Figura 3.7)^{16,77-79} La primera estrategia es el dopaje, la segunda es la conformación de heteroestructuras a través del acoplamiento de dos o más semiconductores y la tercera es la modificación en superficie con nanopartículas metálicas.^{10,13,77,80,81} En este

trabajo se estudiarán el dopaje y formación de heteroestructuras por acoplamiento de dos semiconductores.

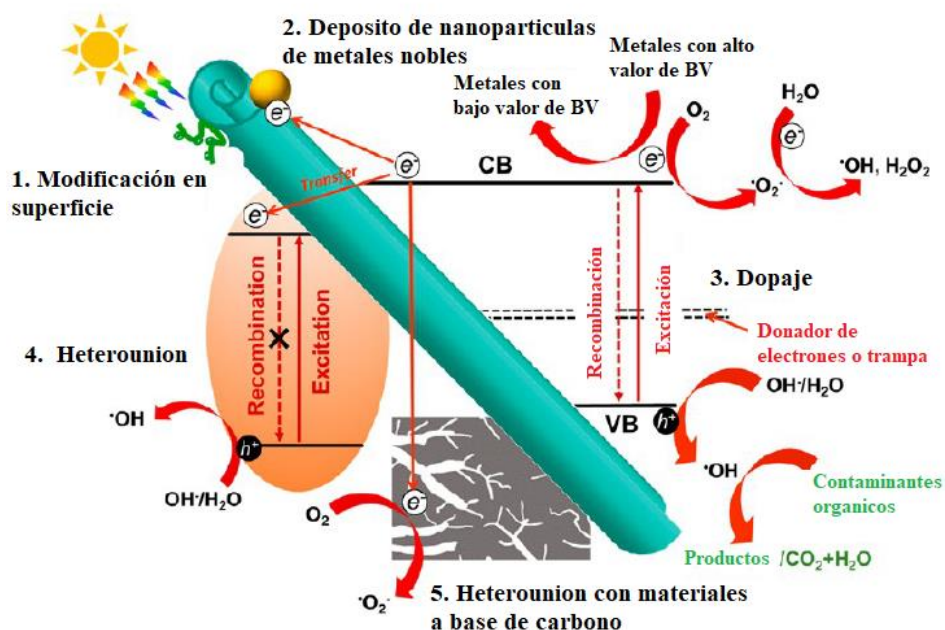


Figura 3.7 Esquema de las distintas vías para modificar Ti-NT; modificación en superficie, Depósito de nanopartículas de metales nobles; Heterounión; Dopaje.⁶⁶

3.2.1 Dopaje

En esta modificación se insertan trazas de elementos ajenos a la red cristalina del semiconductor prístino con lo cual se implantan nuevos estados energéticos dentro de las bandas electrónicas. Esto repercute directamente en las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores, en particular en la absorción de luz por parte del fotocatalizador y la separación y tiempo de vida de los portadores de carga.^{10, 82-84,85}

En el material Ti-NT, el arreglo cristalino laminar dota a los iones Na^+ e H^+ , hospedados entre las láminas de octaedros de $[TiO_6]$, de gran movilidad. Gracias a esta característica la inserción de trazas de otros elementos es una de las estrategias más prometedoras^{10,13,83,86-90} para modificar las propiedades optoelectrónicas de los materiales Ti-NT.

Los elementos metálicos y no metálicos más estudiados como dopantes de Ti-NT son: N^{3+} , S^{2+} , P^{3+} , I^+ , C^{2-} , La^{3+} , Gd^{3+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} y Mn^{2+} .^{90-100, 10,77,86} En particular la inserción de cationes Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{2+} se ha examinado por intercambio iónico en medio básico o hidrotérmal *in-situ*.⁹¹⁻⁹⁸ En estos reportes,¹⁰¹⁻¹⁰³ los procedimientos son laboriosas y de larga duración. De igual manera en algunas de ellas las condiciones no permiten incorporar a los cationes dentro de las láminas del titanato, lo cual imposibilita optimizar las propiedades optoelectrónicas de los Ti-NT.

En virtud de esta situación, estudiar nuevas condiciones de síntesis para incorporar cationes Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{3+} en la estructura cristalina de los Ti-NT es un campo propicio para su estudio.

En la Figura 3.8, se observa de manera esquemática lo que ocurre en las bandas energéticas del Ti-NT al implantar estados adicionales por dopaje. En este sistema después de introducir cationes Cr^{3+} , por arriba del último nivel energético de la banda de valencia se forman niveles energéticos donantes que acortan el valor del *band gap* y permiten la foto-activación con energías menores a la requerida en los Ti-NT prístinos.

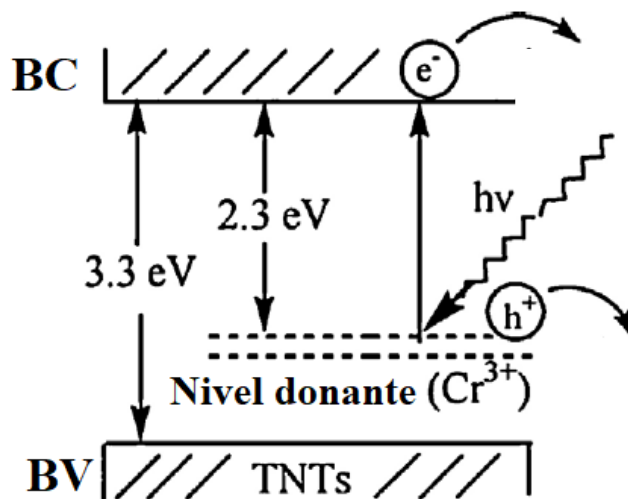


Figura 3.8. Modelo de la introducción de estados energéticos en el *band gap* por la introducción de trazas.¹⁰

3.2.2 Heteroestructuras Semiconductor-Semiconductor

Otra vía para transformar las características de los semiconductores es la construcción de heteroestructuras semiconductor-semiconductor. En este caso, mediante un efecto sinérgico de las propiedades de ambos materiales se busca: modificar los potenciales de las bandas de valencia y conducción, extender la región de absorción de luz, facilitar la separación del par hueco-electrón e incrementar su tiempo de vida.

Existen tres tipos de hetero-uniones semiconductor-semiconductor, las cuales se clasifican dependiendo del acomodo entre las bandas de valencia y conducción de los materiales.⁸⁴

En las heteroestructuras tipo I, la banda de conducción y valencia del semiconductor B disponen de potenciales más reductores y oxidantes que los de las bandas del semiconductor A.⁸⁴ (Figura 3.9.). Al incidir luz en este sistema el semiconductor B genera al par hueco-electrón el cual, debido a la diferencia de potencial en la hetero unión, migra a las bandas de valencia y conducción del semiconductor A. Posteriormente, el par se desplaza a la superficie del semiconductor A, donde puede recombinarse o reducir y oxidar a las especies con las que esté en contacto. Simultaneo a este proceso se foto-excitan los electrones de la banda de valencia del semiconductor A los cuales migran a su banda de conducción y finalmente a la superficie donde realizan procesos REDOX.

En las hetero-uniones tipo II, los potenciales de las bandas de valencia y conducción del semiconductor B están por encima de los potenciales de las bandas del semiconductor A. (Figura 3.9.) En este caso, la desigualdad entre los potenciales de las bandas de ambos semiconductores provoca que los electrones foto-excitados en el semiconductor B migren a la banda de conducción del semiconductor A y posteriormente se desplacen a la superficie para reducir a las especies adsorbidas. Simultáneamente, los huecos fotogenerados en el semiconductor A pueden recombinarse o trasladarse a la banda de valencia del semiconductor B, migrar a la superficie y oxidar las especies adsorbidas.⁷⁸

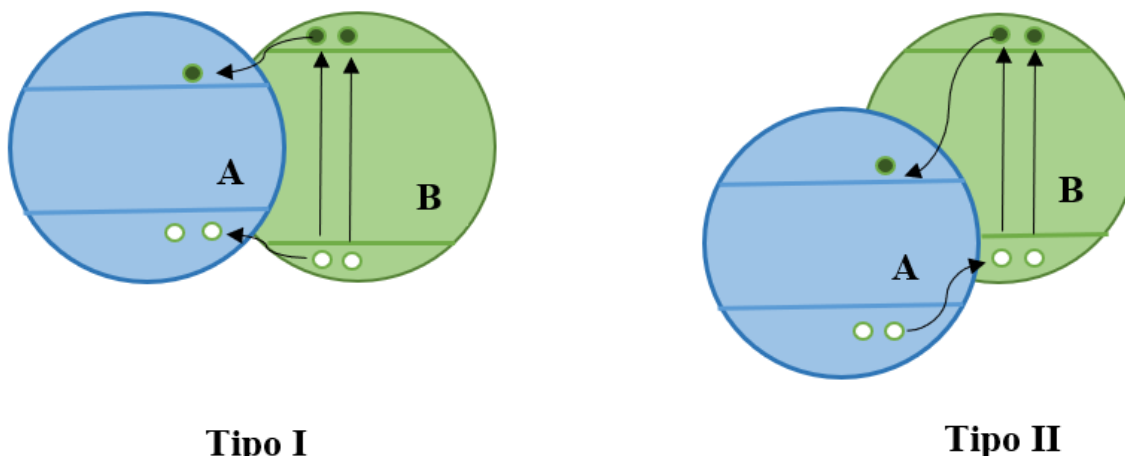


Figura 3.9. Esquema de la alineación de bandas y migración de los portadores de carga en las heterouniones semiconductor-semiconductor tipo I y II.

Con la finalidad de hacer eficiente la separación de portadores de carga y evitar la recombinación electrónica, una táctica recurrente en las heterouniones tipo II es acoplar un semiconductor tipo p con uno n .^{78,84} (Figura 3.10) En este sistema, los electrones foto-formados en el semiconductor p se trasladan a la banda de conducción del semiconductor n a través de la interfase $n-p$, simultáneamente los huecos foto-formados en el semiconductor n migran a la banda de valencia del semiconductor tipo p . Este movimiento de cargas genera un campo eléctrico en la interfaz de los semiconductores, el cual optimiza la separación de los portadores de carga, inhabilitando o postergando su recombinación.^{78,84} Así mismo, acoplar un semiconductor tipo p y uno n amplía la región del espectro electromagnético en la cual el material es fotosensible y modifica los potenciales de las bandas de valencia y conducción que determinan el acontecer de las reacciones REDOX.

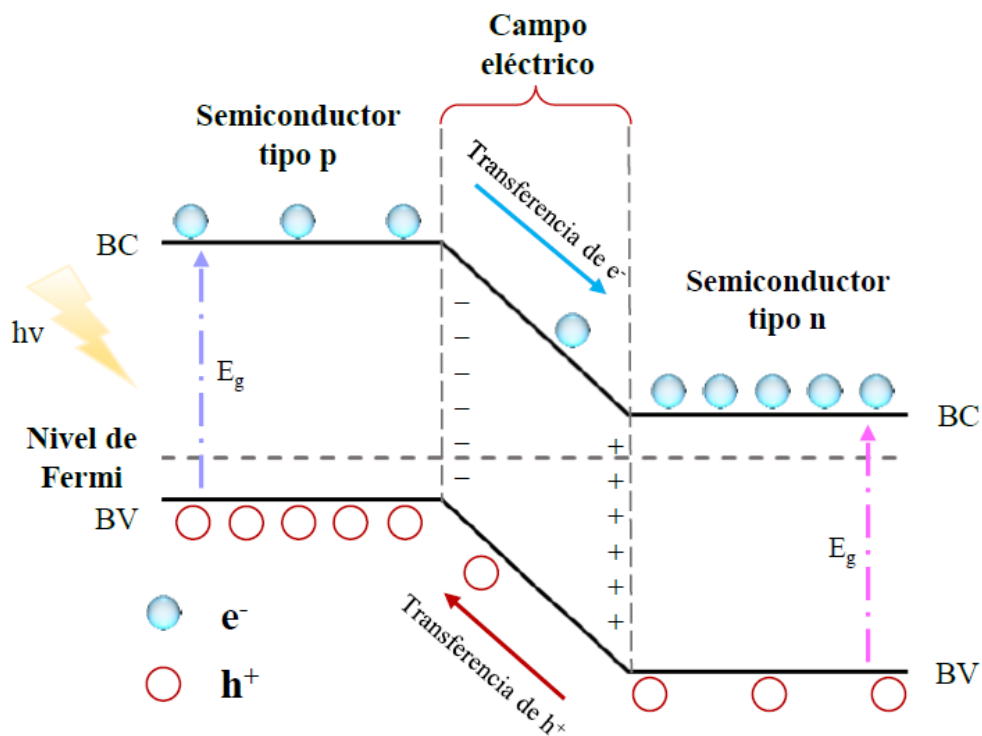


Figura 3.10. Esquema del movimiento del par hueco-electrón en una heterounión tipo *p-n*.⁸⁴

Como se advierte, al conformar heteroestructuras se conjuntan distintas cualidades de los semiconductores lo cual es una ventana de oportunidad para incrementar el rendimiento de en reacciones de fotocátalisis heterogénea.^{6,78,84,104,105}

3.3 Materiales Empleados en Fotocatálisis Heterogénea

3.3.1 Titanatos Nanotubulares de Hidrógeno

La actividad fotocatalítica del dióxido de titanio se descubrió en 1972¹⁵ y posterior a este suceso, este semiconductor se convirtió en el material empleado por excelencia en fotocátalisis. Principalmente por su abundancia, no toxicidad, estabilidad térmico-química y capacidad para generar especies reductoras u oxidantes.¹⁰⁶ Las bandas de valencia y conducción de este material están constituidas por los orbitales *2p* del oxígeno y *3d* del titanio, respectivamente,^{61,107} y tiene una brecha prohibida que oscila entre 3.0 y 3.3 eV dependiendo la fase cristalina del TiO₂.¹⁰⁸⁻¹¹⁰ (Figura 3.11.) Dicha característica es la

principal desventaja del dióxido de titanio ya que limita su foto-activación únicamente a la región UV del espectro electromagnético de luz.^{2,75,111-114}

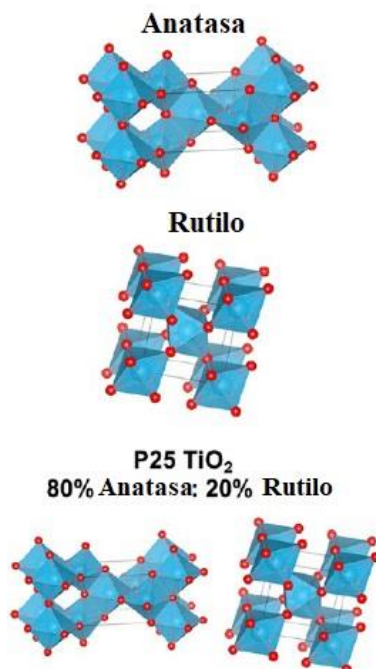


Figura 3.11. Estructura cristalina de los diferentes precursores de dióxido de titanio.⁶⁶

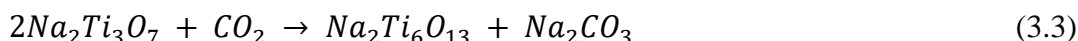
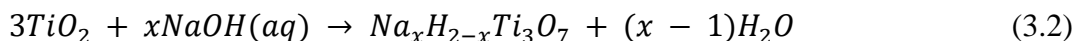
En virtud del estudio de los materiales unidimensionales a base de TiO_2 , en 1998 se reportó la primera síntesis de un nuevo material con geometría nanotubular, titanatos nanotubulares (Ti-NT, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).^{10,115} Los principales métodos para obtener titanatos nanotubulares son: síntesis hidrotérmal, plantilla orgánica directora de estructura y síntesis electroquímica.^{77,88,116,117} De entre estos métodos el más socorrido, debido a sus diversas ventajas, es el hidrotérmal.^{77,115,118,119} (Tabla 3)

En una típica síntesis hidrotérmal, se emplea TiO_2 como precursor el cual se disuelve en una disolución concentrada de NaOH. Posteriormente, la disolución se lleva a una autoclave a cierta temperatura y durante un intervalo de tiempo (Ecuaciones 3.2- 3.3.). En el transcurso de la reacción hidrotérmal el TiO_2 se rompe y se forman octaedros de $[\text{TiO}_6]^-$, los cuales conforman láminas de $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$ con iones H^+ en su superficie.

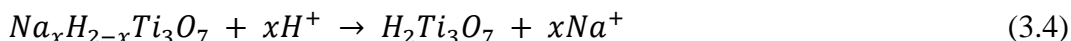
Tabla 3. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis para titanatos nanotubulares.^{77, 88, 116, 117}

Método de síntesis	Ventajas	Desventajas
Plantilla orgánica directora de estructura	Arreglos ordenados Control de las dimensiones y tamaño de los tubos	Destrucción de la morfología nanotubular durante la remoción del templete La disolución del templete puede contaminar los tubos
Electroquímica	Arreglos ordenados Control de las dimensiones y tamaño de los tubos	Poca accesibilidad al equipo necesario para la síntesis Poco desarrollo en la distribución y separación de nanotubos sobre una superficie
Hidrotermal	Escalable Mayor área superficial Estructuras tubulares definidas Bajo costo	Arreglo desordenado de tubos Tamaño no uniforme

En ese momento, debido al incremento en la energía de deformación superficial, las subcapas se desprenderán y comenzara a curvarse a la par que se adentrarán iones Na^+ entre ellas. (Figura 3.12.)



Finalmente, para propiciar el intercambio iónico de Na^+ e H^+ entre las láminas de octaedros de $[\text{TiO}_6]^-$, el producto de la síntesis hidrotermal se lava con una disolución ácida. (Ecuación 3.4)^{11,12,77,120,121,122}



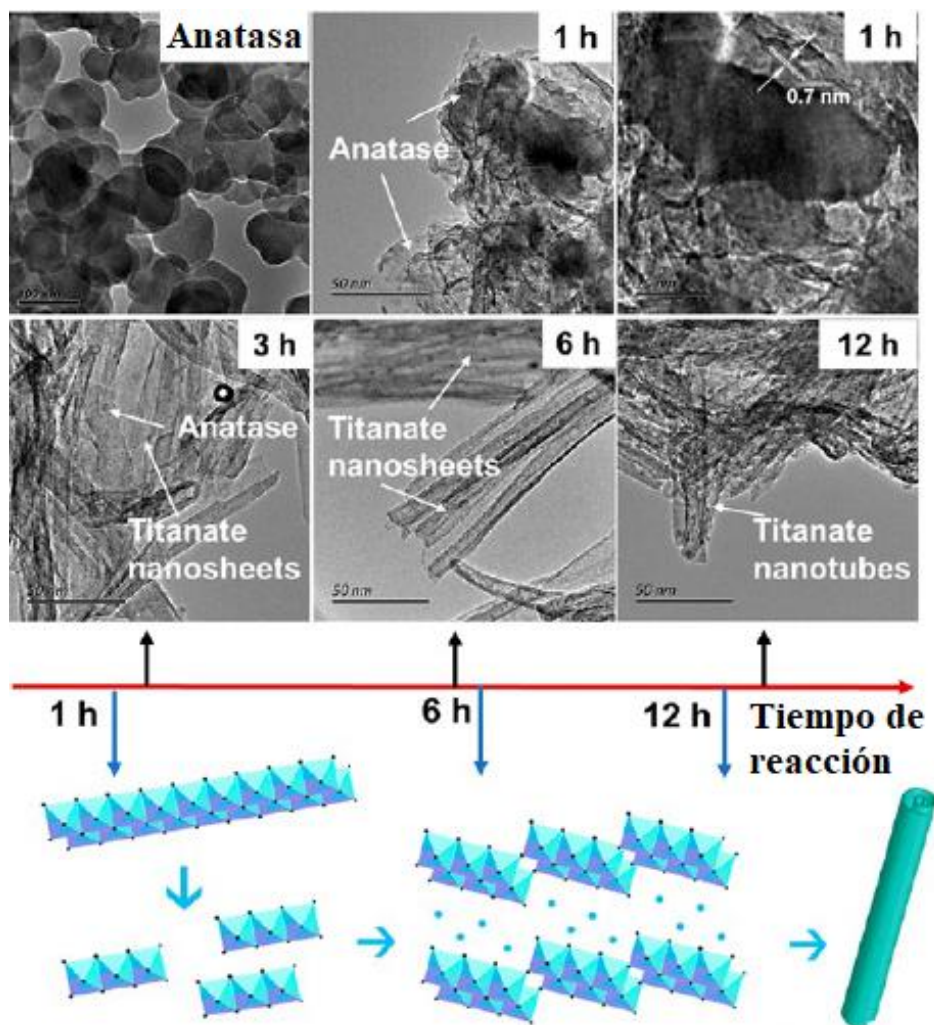


Figura 3.12. Imágenes TEM y el esquema correspondiente del proceso de formación de titanatos nanotubulares bajo condiciones de síntesis hidrotermal. ⁶⁶

Aunque la síntesis hidrotermal de Ti-NT es modesta, las condiciones durante este proceso (precursores, temperatura, concentración de la solución alcalina, tiempo, lavados con ácido y calcinación) determinan el control de la estructura cristalina y morfología (diámetro interno y largo) de los titanatos nanotubulares.^{10,11,77,118,121}

Emplear distintos precursores de TiO_2 (anatasa, rutilo o P25) no obstaculiza la formación de Ti-NT, sin embargo, esta ocurre bajo distintas condiciones. (Figura 3.13)⁷⁷ Al trabajar con TiO_2 anatasa con tamaño de partícula menor a 17 nm la formación de estructuras nanotubulares se ve comprometida debido a la poca sobre saturación de la solución. Por otro lado, con TiO_2 fase rutilo la difusión en la disolución se modifica en función de la cantidad

de precursor, lo cual puede provocar reacciones incompletas. Finalmente, bajo algunas condiciones emplear TiO_2 amorfo no preferencia la morfología nanotubular si no las nano fibras.⁷⁷

En el caso de la concentración y tipo de disolución alcalina la condición más favorable para la formación hidrotérmica de titanatos nanotubulares es una disolución 10 molL^{-1} de NaOH.^{10,92,118,123,124} No obstante, dependiendo de la temperatura de síntesis y el precursor de TiO_2 , la formación de geometría nanotubular puede ocurrir en un intervalo de concentraciones de 10 a 15 molL^{-1} de NaOH.¹²⁵ (Figura 3.13) A concentraciones menores de 5 molL^{-1} o mayores de 18 M la conformación de nanotubos se compromete y ocurre únicamente de forma parcial.¹¹⁸ Así mismo, la base precursora de la disolución alcalina puede inclinar la síntesis hacia la formación de distintas geometrías. Bajo las mismas condiciones emplear KOH induce formación de nanoalambres, el LiOH de nanopartículas y el NaOH nanotubos.^{10,11} De igual manera, la temperatura del tratamiento hidrotérmico determina la formación de Ti-NT.^{10,126,127} Trabajar a temperaturas mayores de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ y menores de $130 \text{ }^\circ\text{C}$ favorece la formación de nano moños-nudos, nano cables y nanopartículas, respectivamente.¹⁰

En conclusión, las mejores condiciones de síntesis hidrotérmica de Ti-NT para obtener máximo rendimiento, alto grado de cristalinidad, mayor área superficial y geometría nanotubular empleando TiO_2 anatasa, rutilo o P25 son: sintetizar en un intervalo de 130 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, por 20 horas y en una disolución 10 M de NaOH.^{10,126,127} (Figura 3.13)

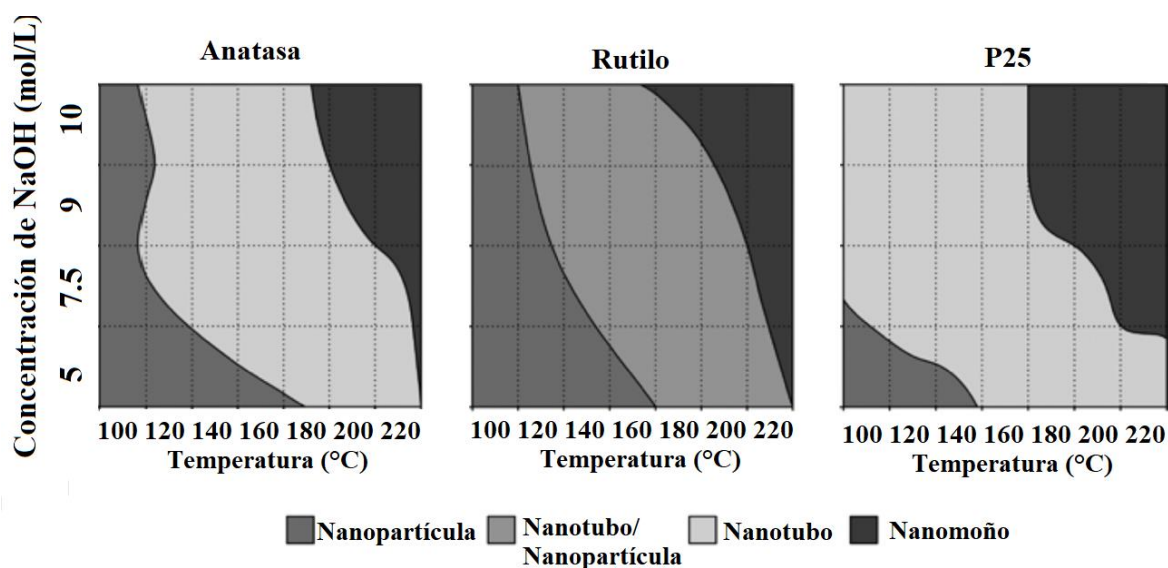


Figura 3.13. Parámetros para la obtención de titanatos de sodio nanotubulares vía hidrotérmal.¹²⁷

Posterior a la síntesis hidrotérmal, el producto se lava con una disolución ácida 0.1 molL^{-1} de HCl, los lavados con una disolución más concentrada destruyen las estructuras nanotubulares. Existen dos enfoques acerca de la relevancia del lavado con la disolución ácida. El primero señala que con el lavado se elimina la repulsión electrostática de la carga residual y se permite la transición de los enlaces Ti-O-Na a Ti-OH, los cuales después de su deshidratación forman estructuras nanotubulares.¹²⁸ Sin embargo, el punto de vista más aceptado es que durante el lavado se incrementa la cristalinidad, el área superficial y se propicia el intercambio de iones Na^+ e H^+ en los Ti-NT. (Figura 3.14).^{10,126,127}

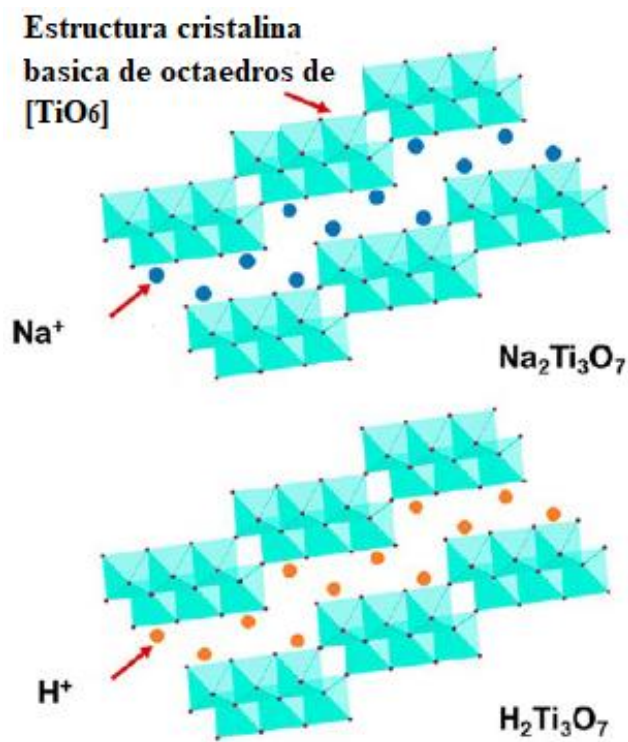


Figura 3.14. Estructura cristalina de distintos titanatos, Na₂Ti₃O₇, H₂Ti₃O₇.⁶⁶

El mecanismo más acogido para la formación de titanatos nanotubulares bajo condiciones alcalinas y síntesis hidrotermal sigue el modelo 3D-2D-1D.¹¹⁸ En este sistema, los enlaces de TiO₂ se rompen y forman láminas constituidas por octaedros de TiO₆, las cuales se pliegan y conforman nanotubos. Las tres vías de construcción de nanotubos multicapas son: (a) conformación de una espiral por una nano lámina de dióxido de titanio; (b) curvatura de varias nano láminas juntas y (c) formación directa por un conjunto de nano láminas concéntricas. (Figura 3.15) Entre dichas alternativas las más aceptadas son: formación de un nanotubo por espiral y por curvatura de un conjunto de nano laminas. En razón de que, la evidencia experimental señala número desigual de capas en los cortes axiales de los nanotubos, lo cual no se lograría con construcción por curvatura concéntrica de un conjunto de nano láminas.¹¹⁸

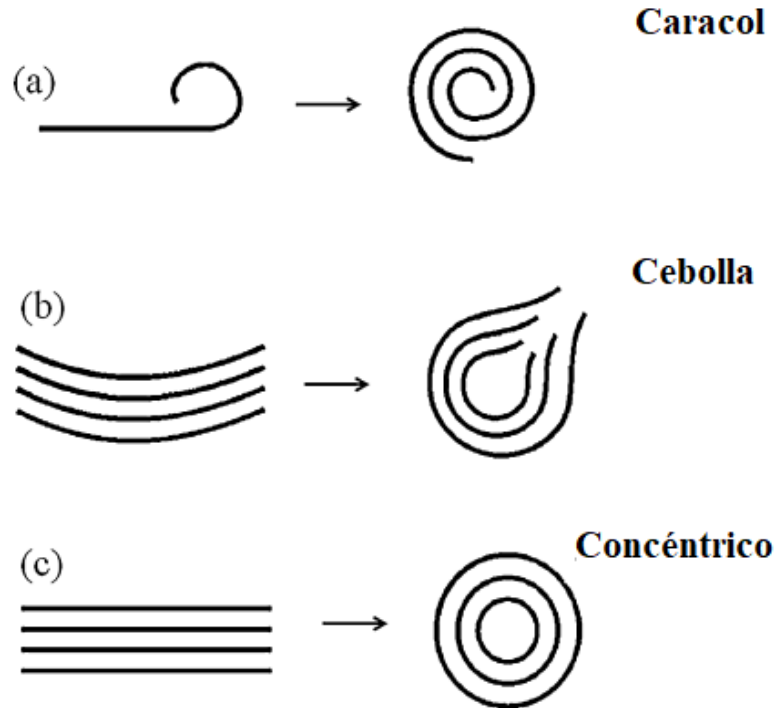


Figura 3.15 Posibles mecanismos de formación de titanatos de sodio multicapas y nanotubulares, sintetizados vía hidrotermal.¹¹⁸

Los titanatos de hidrógeno nanotubulares tienen morfología de cilindro hueco, la cual provee vasta área superficial específica y cantidad de poros. El área superficial reportada para este material es entre 100 y 478 m²/g.^{129,130}

La morfología nanotubular trae consigo las siguientes ventajas: (a) incremento en la movilidad de electrones y disminución de recombinación del par hueco-electrón.¹⁰ Lo cual se debe a que la geometría 1D prioriza el movimiento de los electrones en la dirección del eje principal de los nanotubos y disminuye la difusión de carga en otras direcciones; (b) disminución de defectos en la red cristalina y límites de grano por la formación de estructuras ordenadas. Esto genera que el transporte de electrones y fonones en el semiconductor sea más eficiente, debido a que mayor propagación de portadores de carga a través de caminos cortos minimiza la pérdida y recombinación de estos.⁷⁷

Por otra parte, la estructura cristalina de los Ti-NT corresponde con un arreglo monoclinico del ácido trititanico en laminas (H₂Ti₃O₇).¹³¹ (Figura 3.16) Del acomodo cristalino de los Ti-NT se infiere que el eje principal está a lo largo de la dirección (0 1 0), en tanto que el plano

(0 0 1) es el soporte de la estructura y el (1 0 0) hospeda capas en zig-zag conformadas de octaedros, entre las cuales se encuentran iones hidrógeno y sodio.^{10,77,131} (Figura 3.16)

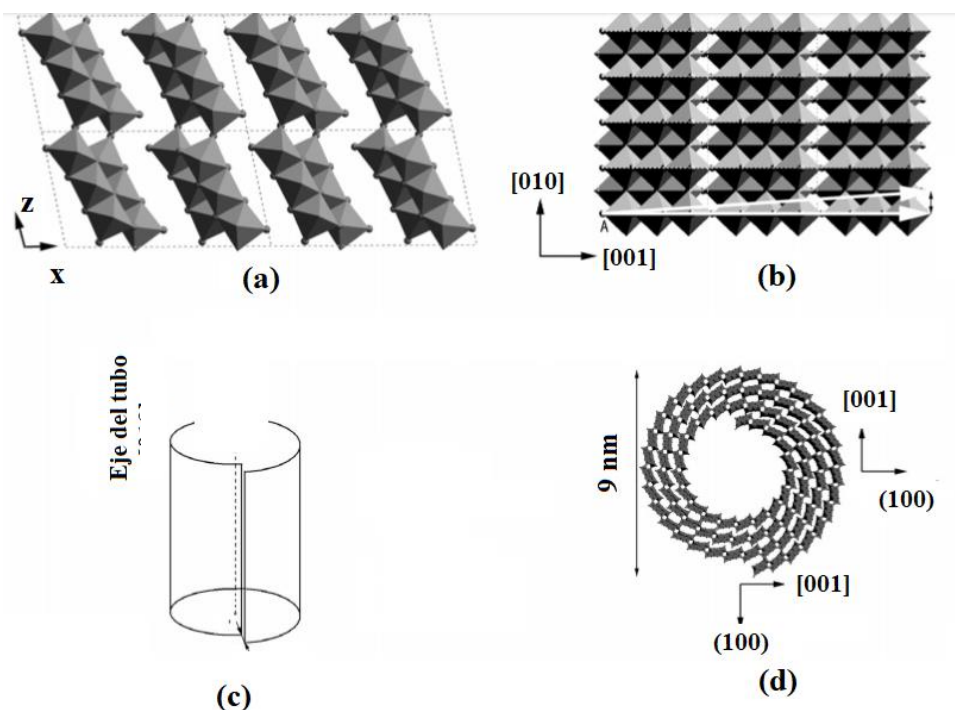


Figura 3.16. Estructura cristalina de los titanatos de hidrógeno nanotubulares, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, (a) proyección en [010] de la celda unidad; (b) láminas de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en el plano (1 0 0); (c) modelo de la estructura nanotubular con eje principal en [0 1 0]; (d) corte transversal de la estructura cristalina de los Ti-NT.¹³¹

La estructura en laminas 2D de los Ti-NT (Figura 3.16), dota de gran movilidad a los iones hospedados entre las capas, esto debido a la insatisfacción eléctrica de los oxígenos en los octaedros de $[\text{TiO}_6]^-$ los cuales, para alcanzar la neutralidad eléctrica dentro de la lámina, pueden unirse a cationes externos.¹³² Este fenómeno es característico de los arreglos laminares como los silicatos, en los cuales se ha estudiado el intercambio iónico con elementos divalentes (Mg) o trivalentes (Al).^{133–137}

3.3.2 Metales de Transición y Óxidos Metálicos

3.3.2.1 Cobre y Óxido de Cobre

El cobre es un metal maleable, resistente a la corrosión y conductor, con una estructura cristalina cúbica centrada en caras (FCC) y configuración electrónica [Ar] 3d¹⁰4s¹.

En reacciones de fotocatalisis heterogénea este metal se ha estudiado en distintos estados: metálico (Cu⁰); CuO_x y catión dopante (Cu¹⁺ Cu²⁺).¹³⁸ En particular, se ha advertido que incorporar cationes Cu²⁺ dentro de la red cristalina de TiO₂ promueve la formación de radicales hidroxilo y la remoción de metales pesados,^{139,140} sin embargo, debido a la diferencia entre los estados de oxidación y radios del Cu²⁺ y Ti⁴⁺, 0.087 y 0.0745 nm respectivamente, la sustitución entre ambos iones no es accesible por la mayoría de métodos de síntesis.¹⁴¹⁻¹⁴⁴

El óxido de cobre II (CuO) es un semiconductor tipo *p*, con fase cristalina monoclinica,¹⁴⁰ y un *band gap* situado entre 1.0 y 1.9 eV.^{67,142,145} En primera instancia, los niveles energéticos de las bandas de valencia y conducción del CuO en bulto (~ -1.0 a 0.9 NHE), (Figura 3.2) no poseen la energía necesaria para producir especies hidroxilo o superóxido.¹⁴⁶ No obstante, al trabajar con nanopartículas de CuO el potencial de la banda de conducción de este semiconductor se modifica y permite la formación de especies reactivas.

En concreto, se ha reportado que conformar la heteroestructura CuO-Ti-NT incrementa la acción antibacteriana y antiviral, así como el transporte de carga en la interfaz y la descomposición de compuestos orgánicos.^{140,146}

En el caso de la fotoreducción de CO₂ se ha reportado que el CuO como cocatalizador mejora la afinidad y favorece la adsorción de CO₂ sobre el semiconductor al igual que la formación de metanol y la aparición de otros alcanos y sus derivados.^{147,148}

3.3.2.2 *Níquel y Óxido de Níquel*

El níquel es un metal de transición, conductor, dúctil, maleable, ferromagnético a temperatura ambiente, estructura cristalina cubica centrada en caras (FCC) y configuración electrónica [Ar] 3d⁸ 4s². Asimismo, derivado de la ocupación parcial de los orbitales *d* y la gran movilidad de los electrones de este mismo, se genera gran densidad de corriente en este metal.^{149,150} En fotocatalisis este elemento se ha estudiado en estado metálico (Ni⁰), NiO_x y catión dopante (Ni²⁺). En el caso del sistema Ni-TiO₂ se ha reportado que el níquel acelera la transferencia de cargas y disminuye la recombinación electrónica, no obstante, la incorporación de los cationes Ni²⁺ a la red del TiO₂ es poco asequible por métodos de síntesis convencionales.^{150,151}

El óxido de níquel, NiO, es un semiconductor tipo *p* con un *band gap* entre 2.4 y 2.6 eV,^{152,153} estructura cristalina tipo octaedro, celda unitaria cubica centrada en caras (FCC) y potenciales de bandas de valencia y conducción de ~ -0.5 – 2.1 NHE.^{146,151} (Figura 3.2)

Derivado de estos valores se advierte que el NiO no produce especies hidroxilo o superóxido,¹⁴⁶ sin embargo se ha reportado que emplear este semiconductor en heterouniones permite incrementar la separación de cargas y la adsorción de especies OH⁻ en la superficie.^{17,154,155} Adicionalmente, en fotoreducción de CO₂ las nanopartículas de NiO incrementan la selectividad de la heteroestructura hacia el CO₂ y favorecen la formación de CH₄ y CH₃OH.¹⁵⁶

3.3.2.3 *Cobalto y Óxido de Cobalto*

El cobalto es un metal de transición resistente al desgaste y corrosión y configuración electrónica [Ar] 3d⁷4s². Consecuencia de la ocupación parcial de los orbitales *d* y la movilidad de los electrones de este nivel el cobalto puede producir gran densidad de corriente.^{149,150} En fotocatalisis heterogénea para degradación de contaminantes emergentes se ha reportado,^{101,157,158} que incorporar iones cobalto a la red prístina diversos materiales

(SBA-15, TiO₂, nanoalambres de TiO₂) disminuye la recombinación electrónica y tiene efectos bactericidas.

El óxido de cobalto II, es un semiconductor tipo *p*, con un valor de brecha energética prohibida de entre 2.2 y 2.8 eV. A diferencia de los otros óxidos de cobalto, en el CoO los iones Co²⁺ tienen una configuración de spin hacia arriba, lo que, en conjunto con la presencia de orbitales *2p* del O en su banda de valencia diversifica el acomodo de los electrones *d* dentro del semiconductor. Estas características posibilitan que después de su excitación los electrones tomen distintos caminos dentro de la estructura de bandas del óxido de cobalto II.¹⁵⁹ La energía de las bandas de valencia y conducción de este semiconductor (-0.8 – 2.0 NHE) le permite generar especies super oxido más no radicales hidroxilo. Por ello el empleo de este semiconductor como fotocatalizador sería particularmente interesante para conformar heteroestructuras semiconductor-semiconductor.¹⁶⁰

3.3.2.4 Hierro y Óxido de Hierro

El hierro es un metal de transición, maleable, duro, denso, ferromagnético a temperatura ambiente y estados de oxidación 2+, 3+ y 4+. Por debajo de 911°C presenta una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo (BCC), entre 911 y 1392° C tiene una red FCC, entre 1392 y 1539°C presenta nuevamente una estructura BCC y por encima de esta temperatura forma estructuras hexagonales compactas. En fotocatalisis heterogénea para degradación de contaminantes en agua y foto-reducción de CO₂,^{81,89,99,161,162} la introducción de trazas de hierro en semiconductores como el cerio y el dióxido de titanio mejora la selectividad y disminuye la recombinación del par hueco-electrón.

El óxido de hierro III o hematita (Fe₂O₃) es un semiconductor tipo *p*, con un *band gap* entre 1.6 y 2.2 eV.^{163,164} De entre los posibles óxidos de hierro (Fe₃O₄, FeO y Fe₂O₃) la hematita es el más estable a temperatura ambiente. Este semiconductor es paramagnético a temperaturas mayores de 675 °C y no muestra ferromagnetismo a temperaturas menores de -23°C. La posición de sus bandas de valencia y conducción (0.0 y 2.2 NHE) imposibilitan que este semiconductor forme especies hidroxilo. No obstante, se ha reportado que al emplear

Fe₂O₃ en heterounión con los Ti-NT las propiedades ópticas de este semiconductor se modifican e incrementa el tiempo de vida del par hueco-electrón.^{89,165-167}

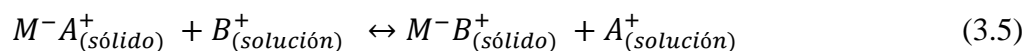
El Ti-NT es un semiconductor que comparte cualidades fotocatalíticas con el TiO₂, pero una de las ventajas del primero sobre el segundo es su estructura laminar, la cual facilita intercambiar iones de la red por otros ajenos a ella. Esto presupone la posibilidad de introducir iones Cu²⁺ Ni²⁺, Co²⁺, Fe³⁺ en los Ti-NT, lo cual considerando lo reportado para otros sistemas, podría disminuir la recombinación electrónica, tener efectos bactericidas y modificar las propiedades ópticas de los Ti-NT.

Por otra parte, las cualidades del CuO, NiO, CoO y Fe₂O₃ hacen que emplear estos semiconductores en heterounión con los Ti-NT suponga incrementar la selectividad hacia el CO₂, cambiar las propiedades ópticas e incrementar el tiempo de vida del par hueco-electrón.

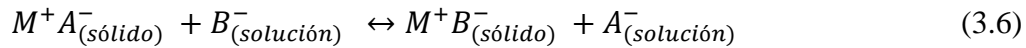
Por ende, estudiar a los Ti-NT modificados con cationes, Cu²⁺ Ni²⁺, Co²⁺ y Fe³⁺ dentro de su red cristalina y simultáneamente en heterounión con CuO, NiO, CoO y Fe₂O₃ es una ventana de oportunidad para investigar sus características y desempeño como fotocatalizadores en degradación de ibuprofeno e índigo carmín y foto-reducción de CO₂.

3.3.3 Síntesis por Intercambio Iónico

Una reacción de intercambio iónico se da cuando ocurre un intercambio reversible de iones entre la fase sólida y la fase en disolución, para lo cual la fase sólida debe de ser insoluble en el medio de reacción. Si se tiene una fase solida M^-A^+ , con cationes intercambiables A^+ y se coloca en una disolución acuosa con cationes B^+ , la reacción de intercambio iónico entre ambos sistemas esta descrita de la siguiente forma:



De igual forma, si se tiene una fase sólida M^+A^- , con aniones intercambiables A^- y se dispone en una solución acuosa con aniones B^- , la reacción de intercambio iónico será:



La principal diferencia entre la síntesis por intercambio iónico y otros métodos de síntesis para introducir elementos ajenos a la red cristalina del material prístino (síntesis por solución sólida), es que en todo momento la fase sólida y la solución se mantienen eléctricamente neutras, lo que involucra intercambiar cantidades equivalentes de iones.

Es importante hacer notar que existen iones más fácilmente intercambiables que otros y que esto no necesariamente depende de que los iones intercambiables posean la misma carga y tamaño, sino de condiciones de síntesis como temperatura y pH de la solución.^{136,168}

Por otro lado, la cualidad que determina si un material puede intercambiar sus iones con los de una fase en solución es su estructura cristalina, la cual, se ha reportado,^{92,133,136,169–176} debe estar compuesta por laminas. Finalmente, el intercambio iónico de la matriz se mide en función del número total de iones equivalentes por kilogramo.

3.4 Fotocatálisis en Aplicaciones Ambientales

3.4.1 Degradación de Contaminantes Emergentes en Agua

Los procesos de oxidación avanzada (POA) para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos emergentes, así como para la inactivación de microorganismos patógenos, se basan en la generación de especies oxidantes.¹⁷⁷ (Tabla 2)

Entre los diversos procesos de oxidación avanzada se encuentra: la ozonación, sonólisis, reacción Fenton y foto-Fenton, irradiación directa con luz UV y fotocatalisis heterogénea.¹⁷⁸

Tabla.2 Potencial REDOX para algunas especies activas producidas en los POA. ^{39,40}

Especie química	Potencial redox (V vs NHE)
Radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)	2.8
Oxígeno atómico (O^\cdot)	2.42
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1.78
Permanganato (MnO_4^-)	1.68
Dioxido de cloro (ClO_2^-)	1.57
Hipoclorito de Sodio (NaClO)	1.49

De entre ellos la fotocatalisis heterogénea es el POA más atractivo para la remoción de contaminantes emergentes en agua, exponiendo las siguientes ventajas: ¹⁷⁹

- Eliminación de contaminantes emergentes en periodos cortos y baja tasa de generación de sub-productos.
- Altas tasas de desinfección y bajo índice de recrecimiento de agentes microbianos.
- Posibilidad de recuperación y reutilización del fotocatalizador.
- Capacidad de modificar las propiedades químicas y físicas del fotocatalizador.

En fotocatalisis heterogénea se acelera una transformación química mediante el uso de un fotocatalizador, los cuales en la mayoría son semiconductores. El mecanismo mediante el cual se activa el fotocatalizador es el siguiente: mediante la absorción de fotones los electrones del borde más alto de la banda de valencia se excitan hasta el borde más alto de la banda de conducción, formando así al par hueco-electrón. Estas especies migran a la superficie del fotocatalizador donde pueden recombinarse o participar en reacciones REDOX con las especies adsorbidas en superficie. ¹⁷⁹ (Figura 3.17.)

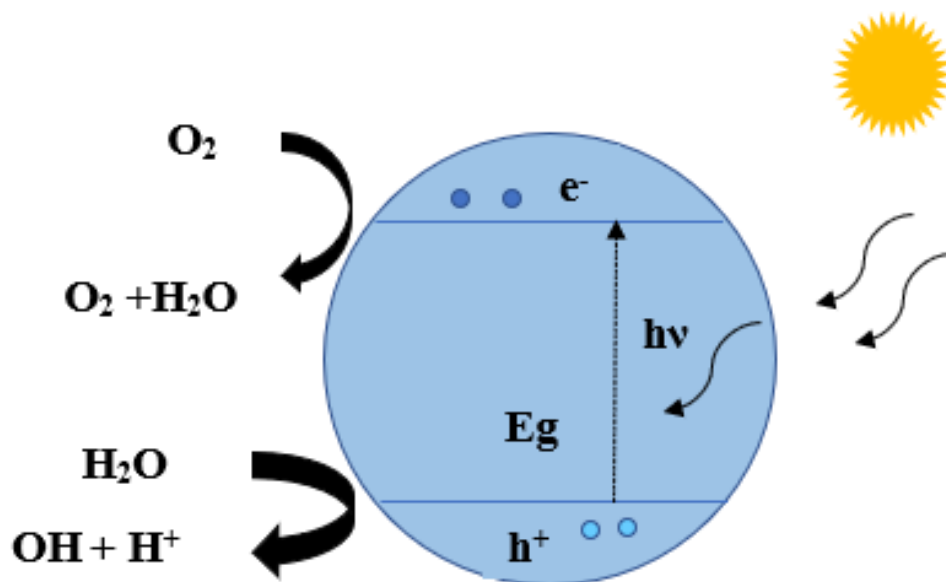


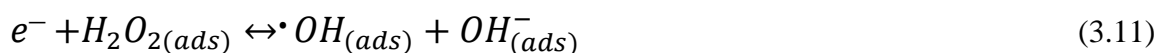
Figura 3.17. Esquema del proceso de formación de especies reactivas en la fotocatalisis heterogénea.

Los huecos foto-formados pueden realizar tres procesos: En el primero esta especie interacciona con las moléculas de agua (H_2O) adsorbidas en la superficie del fotocatalizador y genera especies hidroxilo ($\cdot OH$). (Ecuaciones 3.7 y 3.8)¹⁷⁹ En el segundo, los huecos reaccionan con las moléculas contaminantes adsorbidas en superficie. Sin embargo, debido a la baja densidad de las moléculas contaminantes comparativamente con la cantidad de moléculas de agua esta reacción es menos favorecida que la anterior.⁴⁰ Finalmente, la última alternativa es que los huecos se recombinen en el fotocatalizador.



De igual forma, los electrones foto-formados pueden reaccionar de tres formas: En la primera, esta especie interacciona con las moléculas de oxígeno adsorbidas en el semiconductor y produce radicales super óxido ($\cdot O_2^-$). (Ecuación 3.9.) Los cuales al entrar en contacto con los iones hidrógeno del medio forman peróxido de hidrógeno. (Ecuación 3.10.) Finalmente, esta especie reacciona con los electrones foto-formados y genera radicales

hidroxilo. (Ecuación 3.11.)¹⁷⁹ La siguiente alternativa, es que los electrones degraden a las moléculas contaminantes adsorbidas en superficie. No obstante, esta reacción es menos favorecida que la anterior, debido a la baja densidad de moléculas contaminantes en medio de reacción a comparación de la de las moléculas de agua.⁴⁰ La última alternativa es la recombinación de los electrones dentro del semiconductor.



Para degradar contaminantes emergentes vía electrones y huecos fotogenerados o con especies reactivas ($\cdot O_2^{-}$ y $\cdot OH$) (Ecuaciones 3.7-3.11), es necesario que en la reacción fotocatalítica se efectúen las siguientes etapas:⁴⁰

- i. Transferencia de moléculas contaminantes del medio acuoso a la superficie del fotocatalizador
- ii. Adsorción de los compuestos en la superficie del semiconductor
- iii. Absorción de fotones por el fotocatalizador y creación del par hueco-electrón
- iv. Migración del par hueco electrón a la superficie del semiconductor
- v. Reacciones REDOX entre los portadores de carga y especies reactivas con las moléculas adsorbidas en superficie
- vi. Desorción de los productos degradados
- vii. Difusión de los productos de reacción en la matriz de agua

El desarrollo de cada una de estas fases está íntimamente relacionado con las condiciones de la matriz de reacción y las características del fotocatalizador, (Secciones 3.2.1.1 y 3.3), y deberán estudiarse siempre que se desarrolle un nuevo fotocatalizador y se degrade un nuevo contaminante.

3.4.1.1 Parámetros Cinéticos de la Fotocatálisis Heterogénea para Degradación de Contaminantes Emergentes en Agua

La evolución de la reacción fotocatalítica está profundamente relacionada con los parámetros cinéticos del medio de reacción. En el caso de fotocátalisis heterogénea para degradación de contaminantes emergentes los parámetros más influyentes son:

i. Concentración inicial del agente contaminante y del fotocatalizador

En virtud de que la fotocátalisis heterogénea es un fenómeno de superficie, la conversión fotocatalítica de un material está asociada con la capacidad de adsorción de la molécula contaminante sobre la superficie del fotocatalizador. Para determinar la concentración óptima de la molécula contaminante es necesario tener en cuenta distintos fenómenos: a) La sobresaturación de la superficie del fotocatalizador por exceso de concentración de contaminante; b) La abundancia de molécula modelo puede afectar la competencia entre esta y los subproductos de degradación por sitios en la superficie del semiconductor;⁵ c) El exceso de contaminante en la matriz modifica la incidencia de fotones sobre el fotocatalizador. Este fenómeno se ejemplifica al estudiar degradación de colorantes, ya que después de cierta concentración de contaminante la dispersión de luz de las moléculas colorantes inhabilita la formación del par hueco-electrón en el semiconductor.^{5,39,74}

Otro parámetro por considerar es la cantidad de fotocatalizador empleado esto debido a que, la adición de más masa de semiconductor no conduce directamente al incremento de la eficiencia fotocatalítica. Mas, si a un punto en el cual los fotones encargados de la generación del par hueco-electrón son apantallados imposibilitando su incidencia sobre el fotocatalizador.⁴⁰ Por tanto, para establecer la cantidad de fotocatalizador es necesario conocer el tamaño de partícula y área superficial del material.^{5,39}

ii. Concentración del oxígeno disuelto

Uno de los fenómenos que disminuye la eficiencia en las reacciones fotocatalíticas es la recombinación del par hueco-electrón. El acontecer de este suceso puede enfrentarse principalmente con modificaciones en el semiconductor,^{5,7,180-183} no obstante, también se

logra aminorar si el medio de reacción se satura con oxígeno,³⁹ en virtud de que dicha especie funciona como agente de sacrificio. (Figura 3.18)

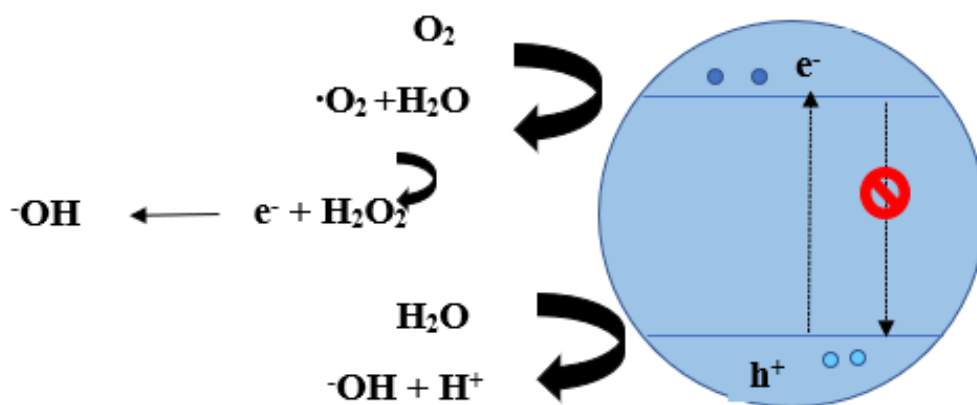


Figura 3.18. Esquema de la inhibición de la recombinación del par hueco-electrón gracias al exceso de oxígeno en el agua.

iii. pH del medio de reacción

Las propiedades superficiales del fotocatalizador y químicas de la molécula modelo están directamente relacionadas con el pH de la matriz.^{184,185} La superficie del material puede presentar carga positiva o negativa en función de su punto isoeléctrico y del pH del medio. En los Ti-NT el punto isoeléctrico se encuentra en 3.6,^{186,187} por ende, a un pH mayor de 4 la superficie de este semiconductor estará cargada negativamente, mientras que, a un pH menor de 3 la superficie se volverá positiva.

Por otro lado, si la molécula modelo posee grupos funcionales ionizables el pH del medio determinará su carga parcial, lo cual dictaminará si hay interacción electrostática entre la superficie del fotocatalizador y la molécula contaminante que conduzca a la adsorción del este último sobre la superficie del semiconductor. Aunado a esto, si el pH del medio es básico se liberan especies hidróxido las cuales aminoraran la eficiencia fotocatalítica debido a la interacción de las mismas con los radicales hidroxilo para la formación de agua.

iv. Presencia de otras especies en el medio

La concurrencia de otras especies en la matriz de agua modifica el desempeño fotocatalítico. A causa de la competencia con la molécula modelo por sitios de adsorción en la superficie del fotocatalizador o por la reacción con las especies reactivas fotogeneradas.^{5,73,188} Si bien, la presencia de algunos iones, Na^+ , K^+ o Mg^+ , no interfiere en el proceso fotocatalítico, existen otros, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^- y CO_3^{2-} que disminuyen la actividad de las especies oxidantes, lo cual afecta directamente la eficiencia fotocatalítica.¹⁸⁸

El conjunto de los efectos causados por los parámetros cinéticos determina la evolución del proceso fotocatalítico en la degradación de contaminantes emergentes en agua. Si bien, hay parámetros que parecen ser decisivos no se debe dejar de lado la intervención de las otras condiciones, ya que, es la totalidad de ellas lo que decide el rumbo de la reacción fotocatalítica.

3.4.2 Reducción de CO_2

La fotocatalisis heterogénea para la reducción de CO_2 es a largo alcance, el mecanismo más prometedor para reducir la cantidad de CO_2 en la atmosfera,^{57,189-193} este proceso expone las siguientes ventajas sobre otros:¹⁹⁴

- Uso de luz solar como fuente de energía
- Obtención de productos aptos para uso como combustibles químicos (p ej: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y CH_4).
- Empleo de bajas cantidades de fotocatalizador con posibilidad de recuperación y reutilización.

En este sistema los huecos y electrones fotogenerados interaccionan con el CO_2 y el agua adsorbida en la superficie y desencadenan las reacciones REDOX mostradas en la Figura 3.19.¹⁹⁵⁻¹⁹⁹

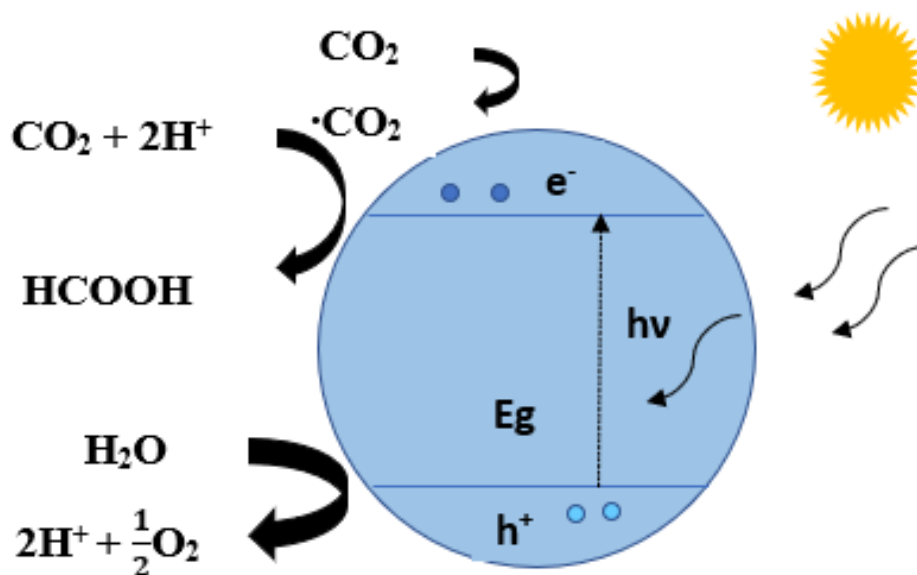
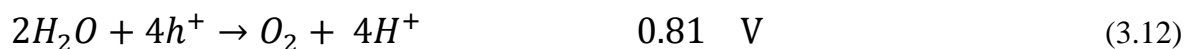
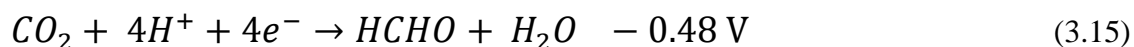
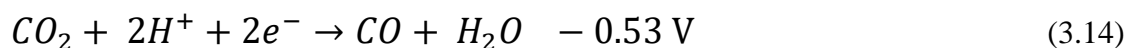
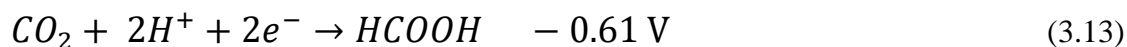


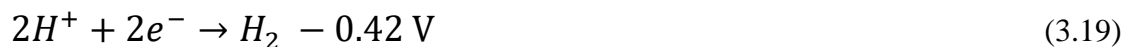
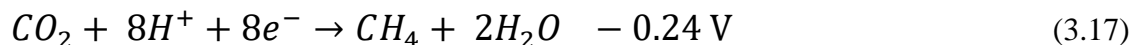
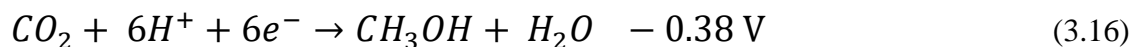
Figura 3.19. Esquema del proceso de fotoreducción de CO_2 en la fotocatalisis heterogénea.

En este caso los huecos foto-formados proceden por dos vías, en la primera oxidan las moléculas de agua (H_2O) adsorbidas en la superficie del material y generan iones hidrógeno y oxígeno. (Ecuación 3.12.) Mientras que, la otra interacción es su recombinación en el fotocatalizador.^{190,194}



Por otro lado, los electrones foto-formados pueden reaccionar con las moléculas de dióxido de carbono adsorbidas en la superficie del semiconductor y dependiendo del número de iones hidrógeno y electrones que intervengan en la reacción formar diversos productos, (Ecuaciones 3.13- 3.19.) o recombinarse dentro del fotocatalizador.^{52,200,201}





Para poder reducir las moléculas de CO₂ adsorbidas en la superficie del fotocatalizador y realizar las reacciones REDOX, (Ecuaciones 3.13-3.19), es necesario ejecutar los siguientes pasos:

- i. Transferencia de moléculas de CO₂ del medio a la superficie del fotocatalizador
- i. Adsorción de moléculas de CO₂ y agua en la superficie del material
- ii. Absorción de fotones y creación del par hueco-electrón en el fotocatalizador
- iii. Migración del par hueco-electrón a la superficie del semiconductor
- iv. Reacciones REDOX entre los portadores de carga y las moléculas adsorbidas
- v. Desorción de productos degradados
- vi. Difusión de productos de reacción

El desarrollo de estas etapas está vinculado a las condiciones del medio de reacción y características del fotocatalizador, (Sección 3.5) y deben analizarse siempre que se estudien nuevos materiales.

3.4.2.1 Parámetros Cinéticos de la Fotocatálisis Heterogénea para Fotoreducción de CO₂

El desempeño de la reacción de reducción de CO₂ por fotocátalisis heterogénea depende de los parámetros de la matriz, adicional a la concentración de fotocatalizador estudiada en la sección 3.4.1.1. se analizan los factores a considerar en este sistema:

i. Medio reductor y agente de sacrificio

En las reacciones de fotorreducción de CO₂, adicional a la interacción de esta molécula con el par hueco-electrón es necesaria la participación de iones hidrógeno para la obtención de los diversos productos de valor agregado. (Ecuaciones 3.26-3.33) En consecuencia, es preferible que el medio matriz disponga fácilmente de sus hidrógenos.⁵³

El agente reductor empleado por excelencia como matriz, debido a su abundancia y disponibilidad es el agua. No obstante, la eficiencia de la reacción de fotorreducción del CO₂ se ve limitada debido a la poca solubilidad de este compuesto en dicho medio (2gL⁻¹).

Una de las alternativas para enfrentar este inconveniente es el uso de compuestos (NaOH, C₃H₇OH y Na₂SO₃) que incrementen la solubilidad del CO₂ en el agua.^{53,202,203} En el caso particular del NaOH se ha advertido que adicional al fenómeno mencionado, incorporar NaOH disminuye la recombinación del par hueco-electrón, debido a la presencia de radicales hidroxilo provenientes de la descomposición del NaOH los cuales actúan como trampas de huecos.

Aunque hay factores como la elección de fotocatalizador o la irradiación empleada que parecen críticos en el transcurso del fenómeno fotocatalítico, no se debe dejar de lado la influencia de los demás parámetros en el desempeño de las reacciones de fotorreducción de CO₂.

3.5 Uso de Titanatos Nanotubulares en Fotocatálisis para Aplicaciones Ambientales

Las cualidades de los Ti-NT advierten del potencial de este material como fotocatalizador en aplicaciones ambientales: producción de hidrógeno, foto reducción de CO₂ y degradación de contaminantes emergentes en agua^{189,204-208}. En esta sección se presenta un compendio de los reportes donde se usaron Ti-NT o Ti-NT modificados para degradación de contaminantes emergentes en agua y foto-reducción de CO₂.

3.5.1 Ti-NT para Degradación de Contaminantes Emergentes en Agua

La aplicación de métodos fotocatalíticos en remediación ambiental puede dividirse en tres vertientes: a) Eliminación de metales pesados tóxicos/radionucleidos (p ej. cromo VI y uranio VI); b) Supresión de metales pesados de baja valencia (p ej. arsénico III y cerio IV); c) Degradación y mineralización de contaminantes emergentes. En la mayoría de los casos la remoción de contaminantes del medio acuoso se da por reacciones de oxidación, únicamente en el caso del cromo VI y uranio (VI) la eliminación ocurre vía reducción.

En remediación ambiental el uso de titanatos nanotubulares, se ha estudiado con mayor ahínco en los últimos veinte años,⁶⁶ en parte debido a las propiedades de este material y a la creciente necesidad de estudiar soluciones para los problemas ambientales.

En la Tabla 4 se presentan los reportes encontrados en la literatura donde se usan Ti-NT o sistemas fundados en dicho semiconductor para descomposición de contaminantes emergentes en agua. Como se advierte la mayoría de los materiales a base de Ti-NT reportados están modificados superficialmente con nanopartículas metálicas o en heteroestructuras con otro semiconductor (GO, Fe₂O₃). Así mismo, el estudio de degradación de contaminantes en agua se ha enfocado en la descomposición bajo luz UV de colorantes, (anaranjado de metilo, azul de metileno, verde brillante, rojo ácido y rodamina B) y poco en la descomposición de otras moléculas contaminantes (hidrocarburos aromáticos policíclicos, disruptores endocrinos y fármacos).

Es por ello que realizar una primera aproximación del desempeño fotocatalítico de los Ti-NT en heteroestructura con nanopartículas de óxidos metálicos y simultáneamente dopados con metales de transición, para descomposición de índigo carmín e ibuprofeno, bajo luz UV o visible es un paso más en el desarrollo de la nanotecnología ambiental que en un futuro permita el tratamiento de contaminantes emergentes en agua residual.

Tabla 4. Titanatos nanotubulares empleados en foto degradación de contaminantes orgánicos en agua.

Material	Actividad	Cantidad fotocatalizador (gL ⁻¹)	Concentración inicial (ppm)	Tiempo (min)	Irradiación	Degradación (%)
Ti-NT ²⁰⁹	Verde malaquita	0.1	5	180	UV	80
Ti-NT ²¹⁰	Azul de metileno	0.13	20	60	UV	100
Ti-NT-24 ²¹¹	Azul de metileno	0.5	10	60	UV-A	100
Ti-NT ¹¹¹	Anaranjado de metilo	0.8	30	300	UV	100
Ti-NT ²¹²	Rojo ácido	0.3	30	300	UV	0
F-Ti-NT	Anaranjado de metilo	-	20	180	UV	0
Co (1%)-Ti-NT ¹⁰⁰	Verde Brillante	0.13	10	30	UV-vis	100
	Amarillo Nafiol		20	40		100
	Fenol		20	30		100
0.8 Ag/Ti-NT ¹¹⁶	Bisfenol-A	0.13	-	-	UV	90
Ti-NT/Cu ¹²	Bisfenol-A	1.0	10	90	UV	90
Ti-NT/Ag ⁹⁸	Anaranjado de metilo	1.0	10	120	vis	90
Ti-NT/Co ⁸⁰	Fentantreno	1.0	2	1,440	VIS	100
Ti-NT/Ag ²¹³	Fenol	0.13	20	20	UV-vis	98
Ti-NT/Cu ⁸³	Bisfenol-A	1.0	10	60	UV-vis	90
Ti-NT/Pt ²¹⁴	Amonia	0.5	20	100	UV-vis	80
Ti-NT@Ag-HA ²¹⁵	Cafeína	1.0	100	120	UV-vis	100
ACF@Ti-NT ²¹⁶	Azul de metileno	-	100	60	UV	100
Ti-NT@GO ²¹⁷	Azul de metileno	0.2	-	90	UV	100
	Rodamina B		-			
	X-3B		-			
Fe ₂ O ₃ @Ti-NT ²¹⁸	Rodamina B	1.0	-	360	vis	90
Pd/Fe ₂ O ₃ -Ti-NT ¹⁶⁶	Anaranjado de metilo	0.1	20	60	UV-vis	95
g-CN ₃ -Ti-NT ²¹⁹	Sulfametoxazona	0.2	5	300	Luz solar simulada	100
Ti-NT-GO ²²⁰	9-COOH	-	10	60	vis	60
Ti-NT-GO ²²¹	Verde malaquita	0.08	13	60	vis	80
Ti-NT-GO ²²²	Fenol	0.08	50	300	UV-vis	90
ZnO/Ti-NT ²²³	Rodamina B	1.3	12	40	UV	95

3.5.2 Ti-NT en Fotoreducción de CO₂

La fotoreducción de CO₂ con titanatos nanotubulares de hidrógeno o estructuras basadas en ellos no ha sido ampliamente investigada,²²⁴ (Tabla 5) como es el caso de los semiconductores a base de dióxido de titanio.⁶⁵ No obstante, de la literatura se advierte que emplear este tipo de fotocatalizadores en dicha reacción fotocatalítica incrementa la presencia de ciertos productos (CO y CH₄) y favorece la aparición de otros (HCOOH, CH₃OH y HCHO).

El escaso estudio de Ti-NT en fotorreducción de CO₂ establece una oportunidad para examinar el comportamiento fotocatalítico de estos materiales, en heteroestructura con otro semiconductor y simultáneamente dopados con metales de transición.

Tabla 5. Titanatos nanotubulares empleados en fotoreducción de CO₂ en fase agua.

Material	Solventes	Tiempo (min)	Irradiación	CO (μmol g ⁻¹)	CH ₄ (μmol g ⁻¹)	HCOOH (μmol g ⁻¹)	CH ₃ OH (μmol g ⁻¹)	HCHO (μmol g ⁻¹)
Ti-NT ²²⁵	H ₂ O	540	UV-vis		19			
Pt-0.01-MgO/Ti-NT ¹⁸⁹	H ₂ O/KHC O ₃	420	UV	10 (ppm h ⁻¹ cm ⁻²)	100 (ppm h ⁻¹ cm ⁻²)	-	-	-
Ti-NT CN-Ti-NT 06 ²²⁶	H ₂ O	60	Luz solar simulada	-	3.7 9.7	-	-	-
Ti-NT-500 Mo-Ti-NT-500 ²⁰⁵	H ₂ O/MEA	360	365 nm	-	0.0 0.6	-	-	-
Ti-NT500 N-Ti-NT500 ²⁰²	H ₂ O/NaOH	760	UV-vis	-	-	3,362.1 312,475.8	154.2 1132.6	921.6 8369.7
H-Ti-NT 0.1M-Mg-H-Ti-NT ¹¹¹	H ₂ O	300	Luz solar simulada	2.0 8.0	0.5 8.5			
Cds/Cu-Ti-NT (L) Cds/Cu-Ti-NT (M) Cds/Cu-Ti-NT (H) ²²⁷	H ₂ O	300	Vis		4 9 27			
Pd-Bi-Ti-NT ²²⁸	H ₂ SO ₄ / H ₂ O	480	UV-vis			110		

Justificación del Trabajo

4.1 Hipótesis

La estructura laminar de los titanatos nanotubulares hace plausible la incorporación de cationes de metales de transición (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{3+}) a la red cristalina, pero los métodos de síntesis reportados para insertar los iones mencionados son complejos, lo que no permite optimizar las propiedades optoelectrónicas del material Ti-NT.

En este trabajo se presenta una síntesis por intercambio iónico bajo condiciones de pH neutro, mediante la cual se espera mejorar la incorporación de cationes Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{3+} a la red cristalina de los titanatos nanotubulares a la par que se conformen heteroestructuras con los óxidos metálicos correspondientes (CuO , NiO , CoO y Fe_2O_3). Esto, se presume potenciará las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores estudiados. A la postre se aspira a que los cambios en estas propiedades de los semiconductores afecten favorablemente el desempeño fotocatalítico de estos materiales para la degradación de ibuprofeno e índigo carmín y la fotoreducción de CO_2 .

4.2 Objetivo

Estudiar el efecto de la inserción de cationes de metales de transición (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{3+}) y la simultánea conformación de la heteroestructura con nanopartículas de los óxidos metálicos (CuO , NiO , CoO y Fe_2O_3), en las propiedades fisicoquímicas de los Ti-NT. Finalmente evaluar su eficiencia fotocatalítica para la degradación de índigo carmín e ibuprofeno, así como en fotoreducción de CO_2 .

4.3 Metas

- Realizar la síntesis de titanatos de hidrógeno nanotubulares
- Efectuar el intercambio de los iones Na^+ y H^+ de los titanatos nanotubulares por cationes de metales de transición (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{3+}) y simultáneamente formar una heteroestructura con los óxidos respectivos, CuO , NiO , CoO , Fe_2O_3

- Caracterizar óptica, estructural, química y electroquímicamente los materiales sintetizados.
- Determinar la eficiencia fotocatalítica de los Ti-NT y M-Ti-NT (M= Ni, Cu, Co y Fe), en función de su eficiencia en degradación para índigo carmín e ibuprofeno.
- Determinar la eficiencia fotocatalítica de los Ti-NT y M-Ti-NT (M= Ni, Cu, Co y Fe), en función de su eficiencia en fotoreducción de CO₂.

Metodología Experimental

En esta sección se detallan los métodos de síntesis para la obtención de los semiconductores estudiados. Las técnicas empleadas en su caracterización estructural, química, óptica y electroquímica, las condiciones de estudio de la actividad fotocatalítica de degradación de índigo carmín e ibuprofeno y de las reacciones fotocatalíticas para foto-reducción de CO_2 .

5.1 Síntesis de Titanatos Nanotubulares de Hidrógeno (Ti-NT)

La síntesis hidrotermal de titanatos de hidrógeno nanotubulares (Ti-NT) se realizó siguiendo la metodología detallada a continuación.

Se preparó una disolución 10 molL^{-1} de NaOH (NaOH, hidróxido de sodio, J.T. Baker, $\geq 98.0\%$), a la cual se le agregaron 3.0 gramos de TiO_2 anatasa (TiO_2 , óxido de titanio (IV), Sigma Aldrich, $\geq 99.0\%$), dicha disolución se agitó durante 30 min y se llevó a un reactor hidrotermal a 140°C por 20 h. Una vez recolectado el producto de la síntesis, con la finalidad de intercambiar los iones Na^+ por iones H^+ ($\text{NaTi}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), se hicieron lavados con una disolución de ácido clorhídrico 0.1 molL^{-1} , (HCl, ácido clorhídrico, Sigma Aldrich, 37%). El pH del agua proveniente de los lavados se midió constantemente y estos se concluyeron cuando el pH resultante fue neutro. Finalmente, el material se dejó secar por 12 h a 80°C y después se recolectó el polvo. (Figura 5.1)

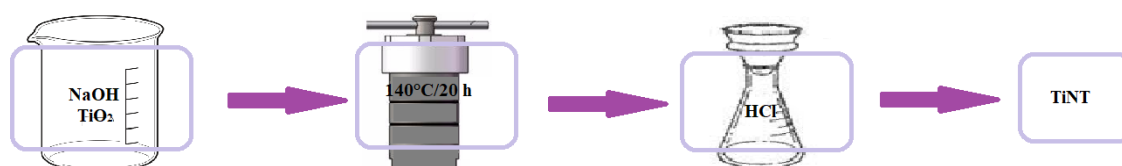


Figura 5.1. Esquema del procedimiento de síntesis de los $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

5.1.2 Síntesis de Titanatos Nanotubulares Modificados (M-Ti-NT)

El intercambio de iones Na^+ e H^+ por cationes Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , y Fe^{3+} en la red cristalina de los titanatos de hidrógeno y la formación de las distintas heteroestructuras con óxidos metálicos (CuO , NiO , CoO , Fe_2O_3 ,) respectivamente, se hizo vía la metodología detallada a

continuación. Se preparó una disolución de 80 mL de agua y se agregaron 0.5 g de Ti-NT, esta disolución se puso en agitación y se calentó lentamente hasta alcanzar los 80°C. Cuando se llegó a esta temperatura se agregó la cantidad requerida de $X(NO_3)_2$, (X: Ni, Cu, Co, Fe), ($Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5 H_2O$, nitrato de cobre hemipentahidratado, Sigma Aldrich, 99%; $Co(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$, nitrato de cobalto hemipentahidratado, Sigma Aldrich, 99%; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, nitrato de níquel hexahidratado, Meyer, 98-102%; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, nitrato de hierro nona hidratado, Meyer, (98-101%)), para modificar los Ti-NT con un contenido de 1 % en peso del metal X (1 wt. %). Dicha disolución se agitó durante 3 h para posteriormente filtrarla y secarla por 12 h a 80°C. Finalmente se recolectaron los polvos correspondientes.

5.2 Caracterización Estructural

Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

La composición química de los materiales se determinó por espectroscopía por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés). Para este análisis se usó un sistema Thermo Noran acoplado a un microscopio de barrido JSM 5600 LV, a 20 kV y magnificación de 500 x.

Difracción de Rayos X (XRD)

La estructura y fase cristalina de los titanatos prístinos y modificados se estableció vía difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés). Esta caracterización se realizó en un difractómetro Bruker D-8 con radiación Cu-K α , filtro Ni 0.5% para el rayo secundario y un detector unidimensional sensible a la posición (Bruker, Linxeye). Los patrones de difracción se obtuvieron en un intervalo de 6°- 110°, con un paso en 2θ de 0.039° y un tiempo de 134.4 s por punto. El refinamiento Rietveld de los espectros de difracción se realizó en la interfase Profex y el código BGMN.

Espectroscopía Raman

La estructura de los fotocatalizadores se estudió mediante espectroscopía Raman en un microscopio Thermo Scientific DRX. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente

en un rango de 100 a 1000 cm^{-1} , con longitud de onda de excitación de 532 nm y resolución de 2 cm^{-1} .

Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)

La morfología de los titanatos y el tamaño de las nanopartículas de óxidos metálicos se estudió por microscopia electrónica de transmisión (HRTEM por sus siglas en inglés) en un microscopio electrónico analítico JEM 2010 F FasTem. Las muestras se prepararon en una solución de etanol y se colocaron en una rejilla, posteriormente dichas rejillas se limpiaron con plasma por 45 segundos.

Espectroscopía de Fotones Emitida por Rayos X (XPS)

El estudio de las especies químicas presentes en los fotocatalizadores se efectuó por foto espectroscopia de fotones emitida por rayos X (XPS por sus siglas en inglés), en un espectrómetro SPECS equipado con un analizador hemisférico de electrones PHOIBOS 150 WAL con una fuente de rayos X AlK α . La calibración de los espectros se realizó con el pico del C 1s, 284.8 eV, como referencia.

Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La evaluación de la estabilidad térmica de las muestras se estudió vía análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) y colorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés), en una termobalanza TA Q500HR y un calorímetro de barrido P-DSC. En ambas caracterizaciones se hizo un barrido de temperaturas de 23°C – 600 °C con una rampa de 10° C min^{-1} y una atmosfera saturada de N₂.

Área Específica y Tamaño de Poro

La cuantificación del área específica y el tamaño de poro de las muestras se determinó en un Quantachome Autosorb MP-1. Las mediciones se realizaron mediante isoterma de adsorción-desorción de N₂ a -196°C y análisis con los algoritmos BET y BJH (por sus siglas en inglés). Para ello, se pesaron muestras de 30 mg las cuales fueron desgasificadas a vacío por cuatro horas a 80°C.

5.3 Caracterización Óptica

Espectroscopía UV-visible (UV-VIS)

Las propiedades ópticas de los semiconductores se estudiaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa, en un espectrofotómetro Shimadzu 2600 acoplado a una esfera de integración ISR 2600 y BaSO₄ como blanco. Los espectros de absorbancia se colectaron en un intervalo de 200 a 600 nm.

Fotoluminiscencia (PL)

Los estudios de fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés) se realizaron en un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS 55, con longitud de onda de excitación de 315 nm, en un intervalo de 350 - 650 nm. Para las mediciones se pesaron muestras de 10 mg las cuales se colocaron entre dos porta muestras.

5.2.4 Caracterización Electroquímica

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potencióstato-galvanostato (AUTOLAB PGSTAT302N). Las mediciones se efectuaron en una celda electroquímica de tres dedos con un contraelectrodo de Pt, un electrodo de referencia Ag/AgCl 0.5 KCl y un electrodo de trabajo. Para el electrodo de trabajo se depositó una mezcla de agua, etanol, nafión y fotocatalizador sobre un vidrio ITO. El análisis se realizó usando una solución 1 molL⁻¹ de NaOH como electrolito.

5.2.5 Pruebas Fotocatalíticas

Medición de Radicales Hidroxilo

La generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) se evaluó mediante la fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico. Las mediciones se hicieron con una longitud de onda de excitación de 335 nm en un intervalo de 350 - 600 nm y con el máximo del espectro en 435 nm.

Para las pruebas se preparó una disolución de 0.04 g de NaOH y 0.0414 g de TA (ácido tereftálico) en 250 mL. Dicha disolución se llevó a un reactor de vidrio de doble cara en donde se adicionaron 10 mg de fotocatalizador, posteriormente, con la finalidad de alcanzar el equilibrio de adsorción la disolución se dejó en agitación durante media hora.

Para los ensayos bajo luz UV se iluminó con una lámpara de mercurio Pen Ray de 245 nm, para las pruebas con luz visible se usó una lámpara PHILIPS MASTER Colour de 70 W, en ambos casos se tomaron alícuotas de 5 ml cada 20 minutos por 60 minutos.

Degradación de Índigo Carmín e Ibuprofeno

La actividad fotocatalítica de los materiales se cuantificó mediante la degradación de índigo carmín e ibuprofeno bajo luz UV y visible. Las mediciones se hicieron por absorbancia de líquidos en un espectrofotómetro UV-vis Thermo Scientific GENESYS 150, en un intervalo de 200 - 800 nm. Se prepararon disoluciones en 250 mL con concentraciones de 5ppm de índigo carmín y 10 y 130 ppm de ibuprofeno, dichas disoluciones se llevaron a un reactor de vidrio de doble cara con agitación y flujo constante de aire. Se adicionaron 10 mg de fotocatalizador y con la finalidad de alcanzar el equilibrio de adsorción, el sistema se dejó por media hora en condiciones de completa oscuridad. Para las pruebas bajo luz UV se iluminó con una lámpara de mercurio Pen Ray con longitud de onda de 254 nm y para las pruebas con luz visible se empleó una lámpara PHILIPS MASTER Colour de 70 W con un espectro de emisión de 370 a 800 nm. Se tomaron alícuotas de 5 ml cada hora durante cinco horas. Las alícuotas se filtraron con una membrana de nitrocelulosa con diámetro de poro de 0.22 μm .

Fotoreducción de CO₂

Las pruebas de fotoreducción de CO₂ bajo luz UV se realizaron en un reactor de cuarzo a temperatura ambiente. Como medio de reacción se empleó una matriz de 100 mL de agua destilada a la cual se le adicionaron 0.010 g de fotocatalizador y se mantuvo en constante agitación. En condiciones de total oscuridad se dejó la mezcla en agitación y se burbujeó con CO₂ durante media hora, para remover el oxígeno disuelto en la solución y saturar el medio de reacción. Posteriormente se iluminó con una lámpara Pen Ray con longitud de onda de 254 nm. Los productos líquidos se analizaron después de una hora en un cromatógrafo de

líquidos de alta eficacia (HPLC, Prominence LC2030C 3D Shimadzu). (Figura 5.2) Para las mediciones se empleó una columna Fenomenex C-18 y una mezcla de acetonitrilo-agua 50:50 v/v como fase móvil.

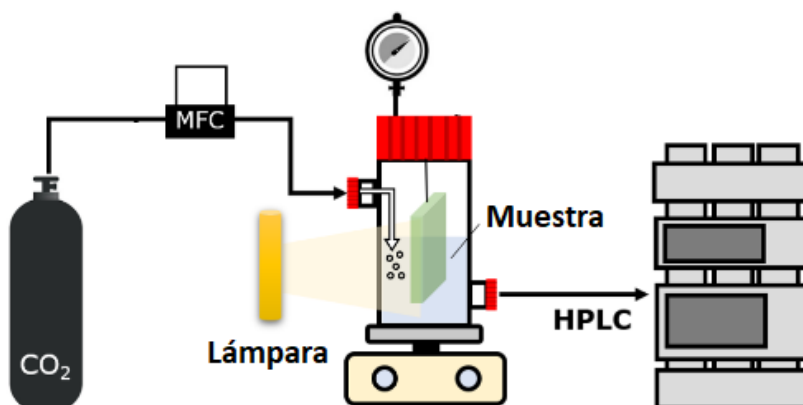


Figura 5.2. Esquema del sistema fotocatalítico para fotoreducción de CO₂.²²⁹

Resultados y Discusión

En este capítulo se muestran los resultados y análisis de cada una de las caracterizaciones realizadas. Asimismo, se presenta el desempeño y estudio de las reacciones de fotocatalisis heterogénea en degradación de índigo carmín e ibuprofeno, así como de la fotoreducción de CO₂.

Caracterización Estructural

Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

Con la finalidad de conocer y cuantificar el porcentaje atómico de cada elemento presente en los materiales, se realizaron análisis semi-cuantitativos usando espectroscopía por dispersión de energía de rayos X. Asimismo, para obtener el promedio y desviación estándar de los valores de los porcentajes atómicos en cada muestra se analizaron cinco regiones diferentes. (Tabla 6.1)

En el espectro del material prístino (Figura 6.1), se observó la presencia de transiciones electrónicas asociadas al titanio, oxígeno y sodio. Las señales de Ti y O concuerdan con lo esperado por la formulación química de este semiconductor (H₂Ti₃O₇), mientras que la señal de Na se vincula al incompleto intercambio iónico entre las especies H⁺ y Na⁺ durante los lavados con ácido clorhídrico. Estudios en la literatura han informado,^{10,11,90,230-234} la poca viabilidad de un completo intercambio iónico entre los iones H⁺ y Na⁺. No obstante, contar con un remanente de sodio menor al 10% del total (Figura 6.1 y Tabla 6.1), indica la posibilidad de retirar casi en su totalidad a dicha especie del sistema.

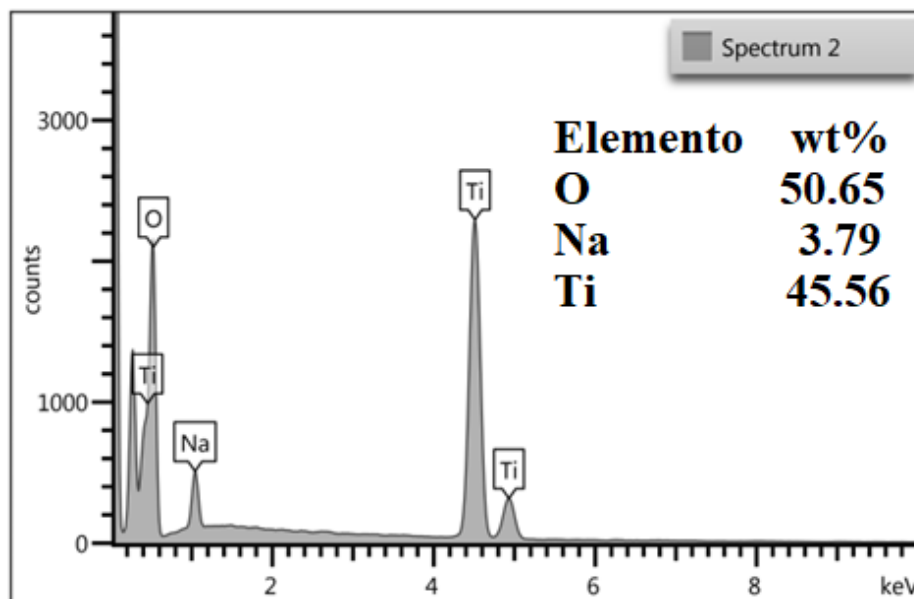


Figura 6.1. Espectro EDS para la muestra prístina (Ti-NT), en el cual se advierten señales de Ti, O, Na.

En los espectros de los M-Ti-NT se detectaron transiciones electrónicas asociadas al titanio, oxígeno y sodio, las cuales corresponden con el empleo de los Ti-NT como material base. Adicionalmente, se encontraron señales relacionadas a los distintos metales de transición estudiados (Cu, Ni, Co y Fe).

En la Figura 6.2, se observa como ejemplo el espectro EDS del material Cu-Ti-NT. En este caso, se advierten transiciones electrónicas correspondientes al Ti, O, Na y Cu. La aparición de señales de sodio en el espectro del Cu-Ti-NT indica que mediante las condiciones de síntesis por intercambio iónico estudiadas no es posible incorporar por completo los cationes Cu^{2+} dentro de la red cristalina de los Ti-NT.

La situación antes descrita se observa en todos los M-Ti-NT (Cu Ti-NT, Ni Ti-NT, Co Ti-NT y Fe Ti-NT) y concuerda con reportado en la literatura,^{14,89,100,235} donde se advierte de la convivencia en la red cristalina de los Ti-NT de cationes hidrógeno, sodio y de las especies metálicas o no metálicas estudiadas en dichos sistemas.

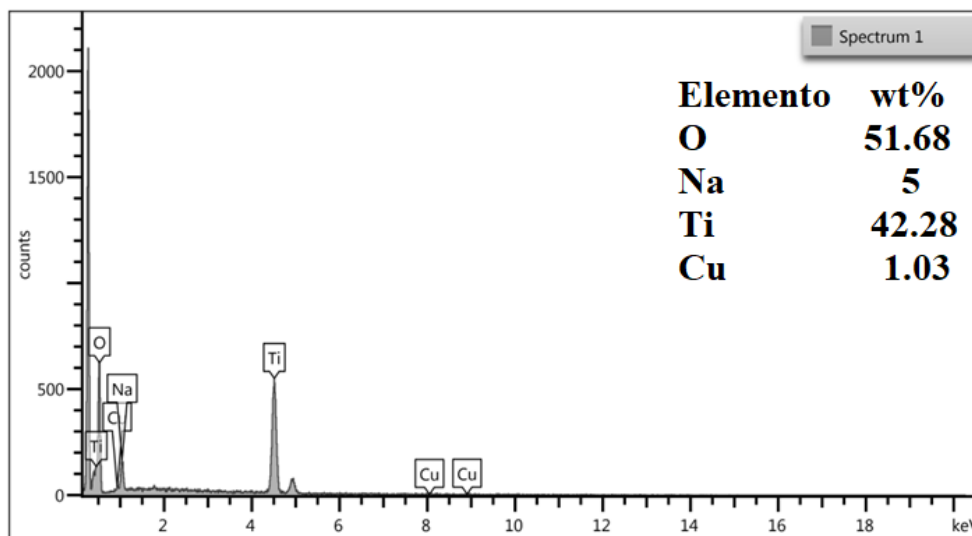


Figura 6.2. Espectro EDS de la muestra Cu-Ti-NT, en el cual se observa la presencia de cuatro especies Ti, O, Na, Cu.

Del promedio de los valores de porcentajes atómicos (Tabla 6.1), se advierte que el contenido de O, Na y Ti es similar en todos los materiales y que en los M-Ti-NT el contenido metálico es cercano al nominal 1 % en peso (wt).

Tabla 6.1. Promedio de los valores de la composición química obtenida por EDS para titanatos nanotubulares y titanatos nanotubulares modificados con metales de transición.

Material	O wt%	Na wt%	Ti wt%	M (Cu, Ni, Co, Fe) wt%
Ti-NT	48.7 +/- 0.5	7.5 +/- 0.2	43.5 +/- 0.9	-
Cu-Ti-NT	51.9 +/- 0.9	5.3 +/- 0.3	42.0 +/- 0.8	0.8 +/- 0.6
Ni-Ti-NT	47.0 +/- 0.5	7.63 +/- 0.2	44.6 +/- 0.5	0.7 +/- 0.2
Co-Ti-NT	46.9 +/- 0.5	7.3 +/- 0.2	44.7 +/- 0.5	1.1 +/- 0.3
Fe-Ti-NT	42.4 +/- 0.7	3.4 +/- 0.2	52.3 +/- 0.7	1.3 +/- 0.3

Difracción de Rayos X

La estructura cristalina de los fotocatalizadores se estudió por difracción de rayos X (DRX) de polvos. El difractograma del material prístino muestra un patrón de difracción que no coincide con las fases cristalinas conocidas del dióxido de titanio, (anatasa, brokita, rutilo o alguna mezcla), sino con una fase monoclinica la cual corresponde al ácido trititanico en capas ((H/Na)₂Ti₃O₇, COD-96-433-6946),¹⁷³ con grupo espacial *C2/m*.^{10,66} En el patrón de difracción se observan cuatro picos característicos, $2\theta = 10.5^\circ, 24^\circ, 28^\circ$ y 48° relacionados a los planos (200), (110), (211), (020). El pico situado en $2\theta = 10.52^\circ$ es característico de la distancia interplanar d_{100} y se vincula con la separación entre las láminas de octaedros de [TiO₆]⁻ que conforman la estructura de los Ti-NT. Es importante notar que no se apreciaron fases cristalinas adicionales. (Figura 6.3.)

En los espectros de difracción de los M-Ti-NT se advierten los mismos picos de difracción que los observados para el material prístino. Esto sugiere que al intercambiar los cationes H⁺ y Na⁺ por cationes Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, y Fe³⁺ se mantiene la estructura laminar del ácido trititanico. Asimismo, considerando los resultados de EDS en los cuales se advirtió la aparición de sodio en los sistemas M-Ti-NT, se presume que entre las láminas hospedadas en la dirección (1 0 0) coexisten iones H⁺, Na⁺ y Mⁿ⁺ (Mⁿ⁺ = Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe³⁺). Finalmente, no se observaron señales adicionales de fases cristalinas. (Figura 6.3.)

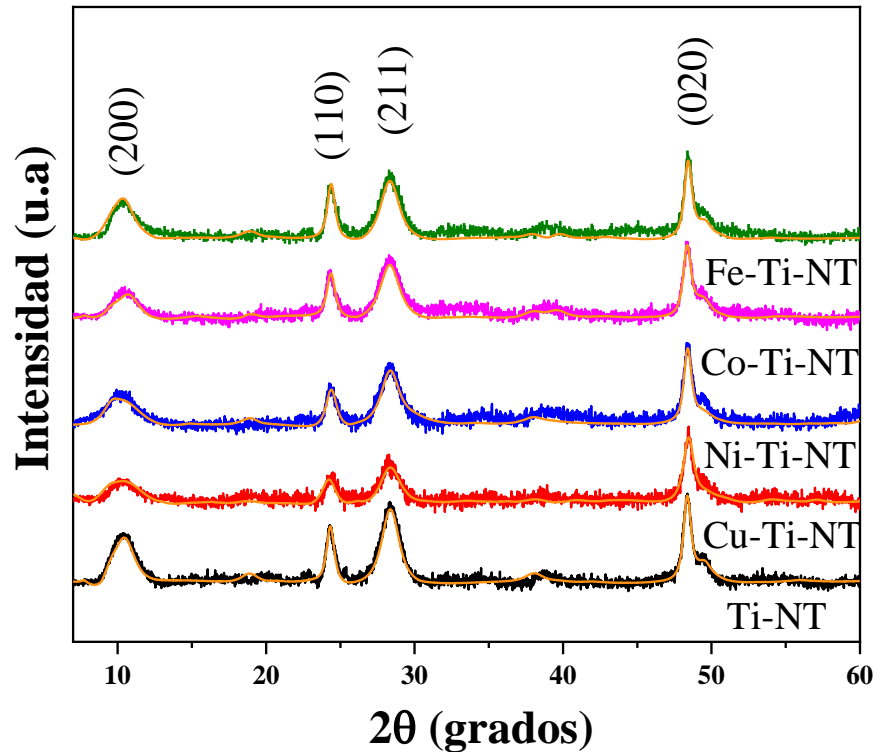


Figura 6.3. Difractogramas de Ti-NT y M-Ti-NT, en color anaranjado se muestra el refinamiento Rietveld para cada material.

Por otro lado, mediante el refinamiento Rietveld (Figura 6.3) se calcularon los parámetros de red y tamaño del cristal en el plano (200) característico de la estructura. En todos los casos el residuo de perfil ponderado (R_{wp}) por sus siglas en inglés, encontrado permaneció entre 3 y 5 %. (Tabla 6.2.) Los valores calculados para el parámetro “a” en los M-Ti-NT variaron comparativamente con el obtenido en el Ti-NT prístino. Esto se atribuyó a que en el eje correspondiente con el parámetro cristalino “a”, están las láminas conformadas por octaedros de $[TiO_6]^-$ entre las que se hospedan iones Na^+/H^+ (Figura 6.4), que al intercambiarse por cationes Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , y Fe^{3+} modifican la fuerza de enlace entre las láminas y suscitan que la distancia entre ellas se acorte o amplie.

Como se puede percibir después de intercambiar los iones Na^+ e H^+ por cationes metálicos no es posible encontrar una tendencia en el valor del parámetro “a”. En principio, al considerar únicamente los radios iónicos del Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , y Fe^{3+} , (0.69, 0.72, 0.74 y 0.65 Å) el parámetro “a” debería incrementar con la introducción de cationes con radio iónico mayor. No obstante, la ausencia de este fenómeno ha sido previamente reportada y puede

relacionarse a la coexistencia de los iones H^+ , Na^+ y M^+ en los M-Ti-NT y a la diferente cantidad de sodio en cada sistema.²³⁶

Al estudiar los parámetros “b” y “c” de la red, no se advierten cambios sustanciales entre los valores obtenidos para el material prístino y los correspondientes a los M-Ti-NT. Esto se relaciona con el hecho de que en los ejes “b” y “c” de la estructura están los octaedros de $[TiO_6]$ los cuales, permanecen inalterados después del intercambio iónico.

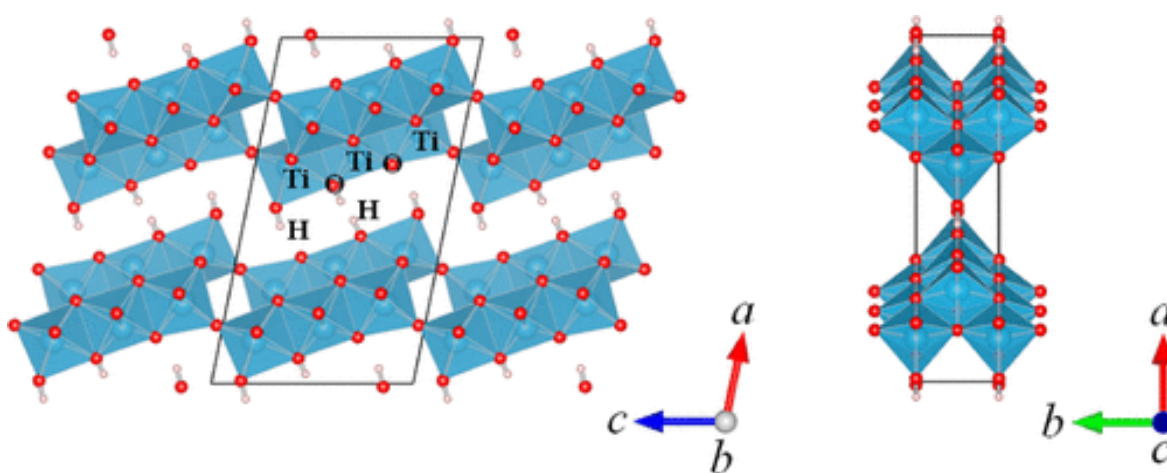


Figura 6.4. Esquema de la estructura cristalina de los Ti-NT.¹⁷³

Como se observa en los patrones de difracción, (Figura 6. 3) el ancho a mitad del pico en el plano (200) de los M-Ti-NT, es más amplio que el obtenido en el material prístino, lo cual advierte del menor tamaño de cristalito en los semiconductores modificados. Esto se confirmó por análisis Rietveld (Tabla 6.2), en donde se obtuvo que después de introducir cationes metálicos a la red cristalina de los Ti-NT el tamaño de cristal se reduce.

Con la finalidad de estudiar detalladamente el efecto de introducir cationes metálicos en la celda cristalina de los Ti-NT, se hizo un estudio por *teoría de funcionales de la densidad* (DFT), el cual se describe en el apéndice. Al comparar los valores del parámetro “a” obtenidos teórica y experimentalmente, se observa una discrepancia la cual se adjudica a la coexistencia de tres iones, M^{+2} , Na^+ e H^+ en el sistema experimental, situación no considerada

en la simulación. Por encima de las discrepancias entre el estudio experimental y teórico, ambas aproximaciones coinciden en que después de la inserción en la red de los cationes metálicos, la fase cristalina se mantiene y únicamente se modifica el parámetro de red “a”. Asimismo, es importante remarcar que, aunque no se trate del mismo sistema en los estudios experimental y teórico, la conjunción de ambos enfoques abunda en el conocimiento del fenómeno.

Tabla 6.2. Parámetros de red de los titanatos nanotubulares y titanatos nanotubulares modificados con metales de transición.

Material	a (Å) Exp	b (Å) Exp	c (Å) Exp	Tamaño de cristalita (200) nm	a (Å) Teórico
Ti-NT	17.31 1	3.780	9.551	5.13	15.992
Cu- Ti-NT	17.13 7	3.756	9.531	2.07	16.526
Ni- Ti-NT	17.51 7	3.766	9.555	2.13	16.595
Co- Ti-NT	16.94 6	3.783	9.556	2.31	16.559
Fe- Ti-NT	17.53 2	3.781	9.554	5.04	16.585

Corroborar la inserción de cationes metálicos en la red cristalina de los M-Ti-NT permite suponer que las propiedades optoelectrónicas y electroquímicas de estos materiales se modificarán con respecto a las del material prístino. Dichas modificaciones se estudiarán por UV-vis de polvos, caracterización electroquímica y fotoluminiscencia. Así mismo se espera que los cambios ocasionados por la introducción de los cationes metálicos en la red de los M-Ti-NT modifiquen el desempeño fotocatalítico en degradación de índigo carmín e ibuprofeno y fotoreducción de CO₂.

Espectroscopía Raman

Con la finalidad de analizar detalladamente la estructura de los Ti-NT y M-Ti-NT se hicieron análisis por espectroscopía Raman. (Figura 6.5)

En los materiales estudiados la diferencia entre las masas atómicas de sus elementos (Ti, O y Na) es tal que, los modos de vibración apreciados en los espectros son casi puros y únicamente se relacionarán con el desplazamiento de una especie atómica.^{129,237}

En los espectros obtenidos para el material prístino y los titanatos nanotubulares modificados no se detectaron señales relacionadas con el TiO₂ anatasa, precursor de la síntesis, el cual tiene una estructura cristalina tetragonal, grupo espacial I41/amd y picos en 144, 192, 398, 517 y 640 cm⁻¹.¹²⁹ Este resultado constata la ausencia de señales relacionadas a los precursores de la síntesis, encontrada previamente por difracción de rayos X.

Los picos en 118, 160 y 189 cm⁻¹ se atribuyen a los modos de doblamiento del Ti-O-Na/H, mientras que la señal en 915 cm⁻¹ se debe a las vibraciones del Ti-O-Na/H en la región entre las capas de octaedros. Por otra parte, los picos en 280, 448, 668 y 702 cm⁻¹ están asociados con el estiramiento de los enlaces Ti-O-Ti en los octaedros de TiO₆.²³⁸⁻²⁴⁰ En particular, el pico en 668 cm⁻¹ se asocia con el enrollado de las láminas de octaedros durante el proceso de formación de las estructuras nanotubulares en la síntesis hidrotermal. A su vez, la longitud y ángulo de estos enlaces se vinculan con la presencia de estructuras laminares 2D, intermediarias en la formación de los nanotubos. Este resultado presupone que la formación de las estructuras nanotubulares ocurre mediante un mecanismo 3D-2D-1D.¹²⁹ Lo cual sugiere que las estructuras tipo cilindro hueco se forman durante la síntesis hidrotermal y no durante los lavados con ácido clorhídrico como se sugiere en algunos reportes en la literatura.^{10,126,127}

Finalmente, es importante notar que los titanatos nanotubulares no presentan vibraciones de contracción-expansión características de las estructuras tipo cilindro hueco, como es el caso de los nanotubos de carbono.¹²⁹

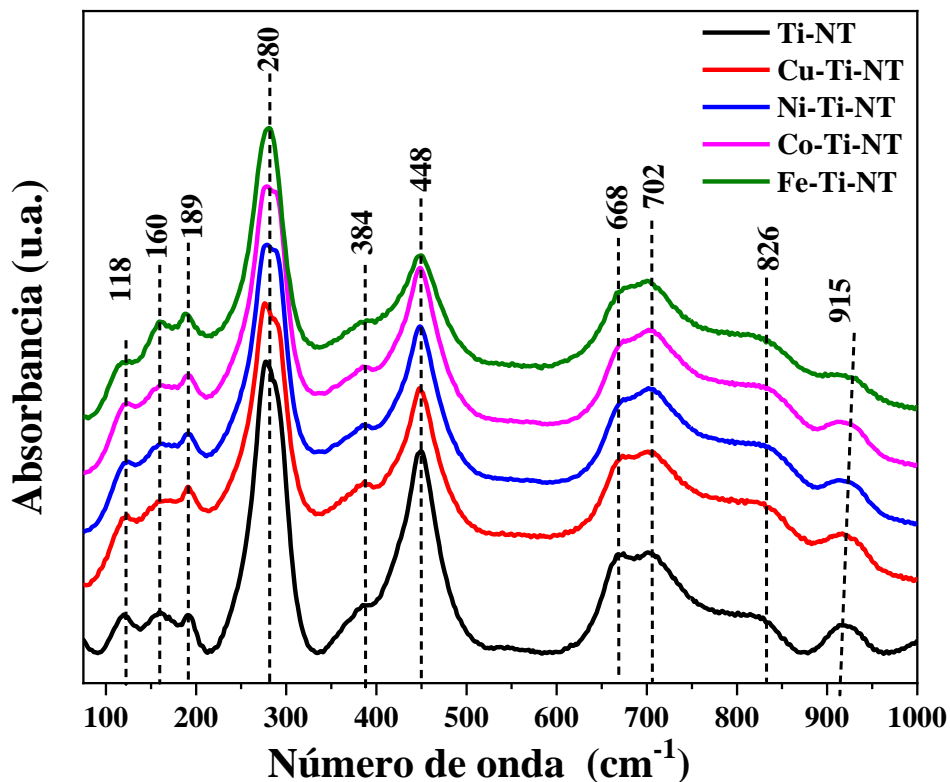


Figura 6.5. Espectros Raman de Ti-NT y M-Ti-NT

Los espectros Raman de los M-Ti-NT presentan el mismo patrón que el obtenido para material prístino. (Figura 6.5) No obstante, las señales localizadas en 118, 160, 189 y 915 cm⁻¹ muestran cambios de intensidad y forma. Como se mencionó, estos picos están asociados al doblamiento y vibraciones de los enlaces de Ti-O-Na/H entre las láminas de octaedros. Por ende, al introducir iones metálicos en la red y modificar la coordinación de los elementos entre las láminas, los enlaces asociados se reorganizan y sus señales en los espectros Raman cambian. En particular, el desvanecimiento de la señal en 915 cm⁻¹ se vincula al reordenamiento de los sitios entre las láminas, consecuencia del intercambio de un catión metálico con dos o tres de hidrógeno o sodio.^{100,238} Este resultado confirma la introducción de cationes metálicos en la red cristalina de los Ti-NT, resultado previamente advertido por la modificación del parámetro “a” mediante el análisis Rietveld de los difractogramas.

Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Como se mencionó los titanatos poseen la estructura cristalina monoclinica del ácido trititanico en capas ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$),¹³¹ la cual puede conformar distintas geometrías (nanoalambres, nanotubos, nano láminas, nano moños y conglomerados de nanopartículas), dependiendo de las condiciones en la síntesis hidrotermal.^{120,234,241} Por esta razón, para determinar y estudiar la morfología de los fotocatalizadores se hicieron análisis por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM. (Figura 6.6.)

De las micrografías para los Ti-NT prístinos (Figura 6.6. a) y b)) se observa una morfología nanotubular 1D conformada por multicapas. Esto sugiere que la formación de los nanotubos sigue el modelo 3D-2D-1D, en el cual los enlaces de TiO_2 se rompen para construir láminas que se pliegan y generan geometrías de cilindro hueco.^{120,241} Este resultado concuerda por lo advertido previamente por el análisis Raman, donde por la longitud y ángulo de los enlaces correspondientes al pico en 668 nm^{-1} se sugirió tal mecanismo para la formación de las estructuras nanotubulares.¹²⁹

En la Figura 6.6 b) se observa un corte axial de los Ti-NT prístinos en el cual se advierte un número desigual de paredes en los nanotubos, insinuando así que la formación de estas estructuras se da por la curvatura de una nano lamina en espiral o de un conjunto de nano laminas.¹¹⁸ Observación que respalda lo expuesto por espectroscopía Raman, en donde el pico en 668 cm^{-1} se asoció al enrollado de las nano láminas para la formación de nanotubos durante la síntesis hidrotermal. El proceso encontrado para la formación de estructuras tipo cilindro hueco concuerda con lo reportado en la literatura, en donde se señala la curvatura de una nano lámina en espiral o de un conjunto de nano laminas durante la síntesis hidrotermal, como los métodos más plausibles para este fenómeno.

Con el objetivo de encontrar la distribución de longitud y diámetros interno y externo de los nanotubos, se realizaron 500 mediciones de cada parámetro en el programa Image J. (Figura 6.7) La distribución de tamaños para el diámetro interno estuvo entre 1 y 14 nm, en este caso se percibe una clara tendencia centrada entre 1 y 8 nm con un máximo aproximado en

4.5 nm. Por otro lado, para el diámetro externo se encontró una distribución con valores entre 4 y 17 nm, en este parámetro la tendencia encontrada se mantiene amplia y presenta un máximo aproximado en 9.5 nm. Finalmente, la longitud de los nanotubos osciló entre 25 y 900 nm, en estas mediciones se observa que el común de los nanotubos presenta longitudes menores a 300 nm. Los valores encontrados para los parámetros anteriores están en el intervalo reportado en la literatura,¹¹ para este semiconductor sintetizado bajo condiciones hidrotermales similares, solución básica de 10 – 15 molL⁻¹ y temperatura entre 110 y 180° C.

En suma, los titanatos nanotubulares sintetizados se presentan en una amplia gama de tamaños, lo cual coincide con lo esperado para la síntesis de este material por vía hidrotermal en donde se señala este fenómeno como una de las principales desventajas de este método.

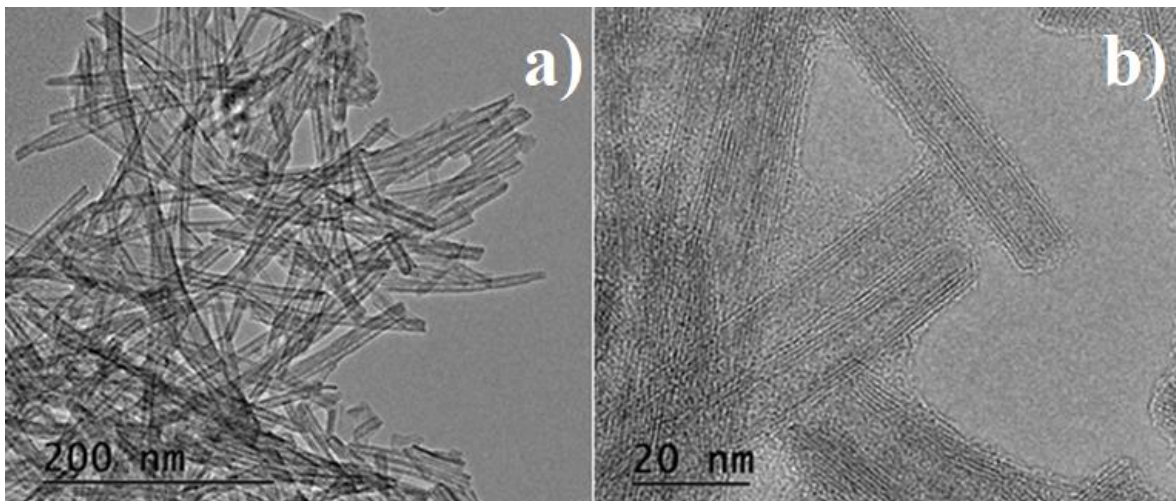


Figura 6.6. Micrografías obtenidas por HRTEM. a) y b) Titanatos nanotubulares prístinos.

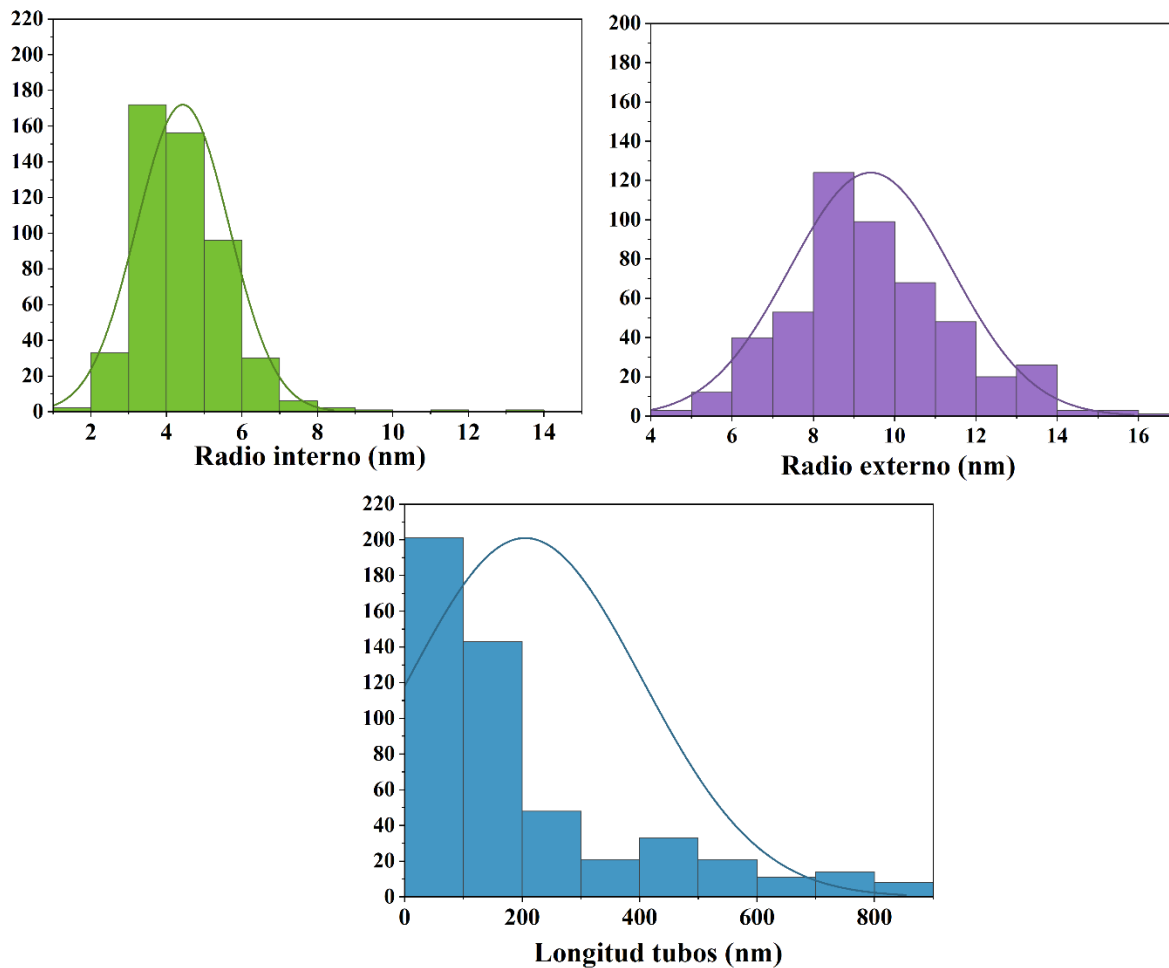


Figura 6.7. Gráficas de distribución de longitud, diámetro interno y externo para los Ti-NT

Por otra parte, sobre la superficie nanotubular de los M-Ti-NT se observó la aparición de nanopartículas (Figura 6.8) las cuales, debido a las condiciones de síntesis por intercambio iónico, se espera sean óxidos metálicos. La presencia de nanopartículas en la superficie nanotubular concuerda con lo advertido por EDS, donde la aparición de sodio en los M-Ti-NT exhibió la incompleta incorporación de los cationes metálicos a la red cristalina de los Ti-NT. (Las imágenes de Co-Ti-NT y Fe-Ti-NT se muestran en el apéndice.)

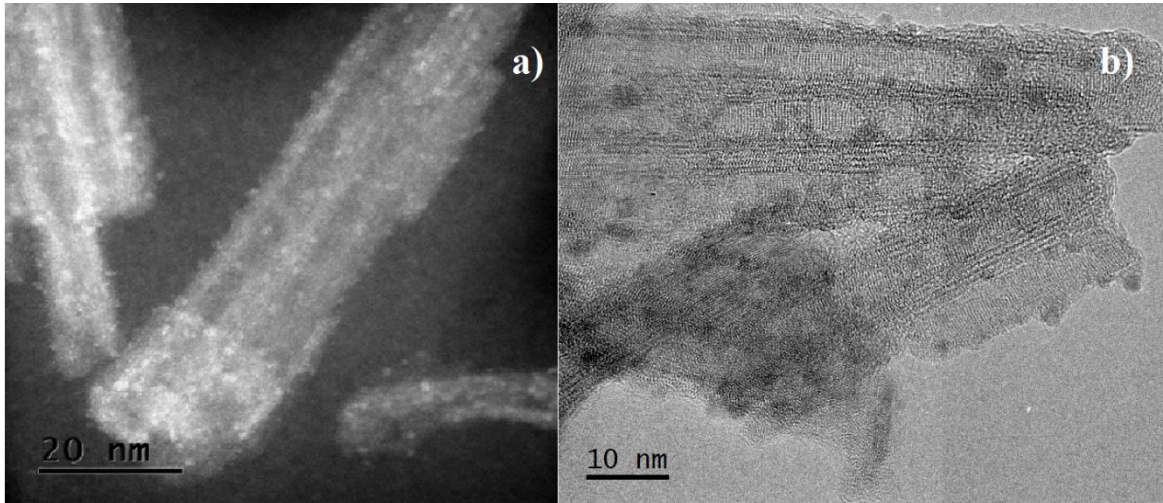


Figura 6.8. Imágenes HRTEM a) Cu-Ti-NT y b) Ni-Ti-NT.

Con la finalidad de caracterizar las nanopartículas en los M-Ti-NT se buscó indexar la estructura cristalina correspondiente. (Figura 6.9.)

En el Cu-Ti-NT el análisis de estructura cristalina de las nanopartículas se asoció una fase monoclinica correspondiente al óxido de cobre (CuO).¹⁴⁰ (Figura 6.9 a)) En la micrografía de los Ni-Ti-NT (Figura 6.9 b)) se advierte de la presencia de nanopartículas en el material sin embargo, no fue posible relacionar los parámetros de red obtenidos con los de alguna especie de óxido de níquel o el níquel metálico (NiO, Ni₂O₃ o Ni), lo cual hace suponer que algunas nanopartículas están nucleadas en las paredes de los nanotubos. En el Co-Ti-NT (Figura 6.9 c)), no se pudo establecer los parámetros de red de las nanopartículas, esto se adjudicó al efecto Moire entre los planos cristalinos de los Ti-NT y los de las nanopartículas. Finalmente, en el Fe-Ti-NT las nanopartículas se vincularon al Fe₂O₃ con fase romboidal y parámetros de red $a = b = 5.11 \text{ \AA}$ y $c = 13.82 \text{ \AA}$.¹⁶³ Pese a que, en los Ni-Ti-NT y Co-Ti-NT no se logró determinar el sistema cristalino asociado a las nanopartículas se espera que los estudios posteriores permitan dilucidar la clase de nanopartícula en cada sistema.

Por último, de los resultados de HRTEM se expone que en los Cu-Ti-NT y Fe-Ti-NT se consiguió conformar la heteroestructura *n-p* entre los Ti-NT y el CuO u Fe₂O₃. Asimismo, considerando lo exhibido por estos sistemas se supone que en los Co-Ti-NT y Ni-Ti-NT ocurre un fenómeno similar.

Al relacionar el resultado anterior con lo obtenido previamente por difracción de rayos X, se advierte que en los M-Ti-NT se logró la coexistencia de dos modificaciones, la primera la

inserción de trazas de metales de transición y la segunda la formación de heteroestructuras *n-p* con las nanopartículas de óxidos metálicos.

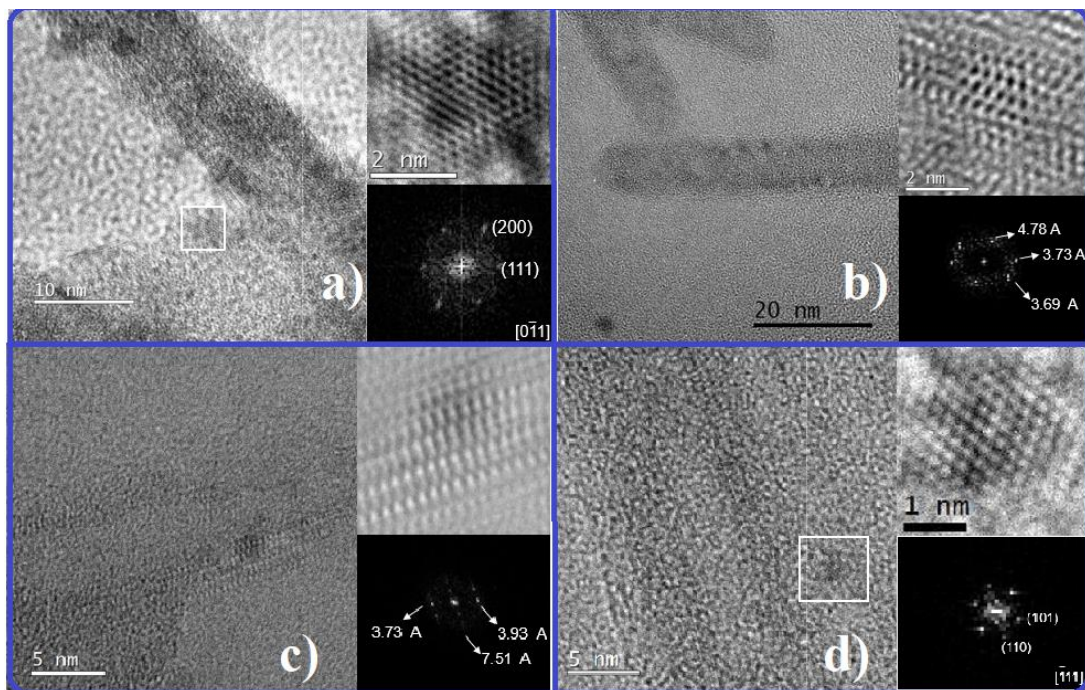


Figura 6.9. Análisis de la estructura cristalina de las nanopartículas de óxidos metálicos en la superficie de los M-Ti-NT. a) Cu-Ti-NT; b) Ni-Ti-NT; c) Co-Ti-NT y d) Fe-Ti-NT.

A fin de conocer la distribución de tamaño de las nanopartículas en los M-Ti-NT se hicieron mediciones de este parámetro, para ello se estudiaron 500 nanopartículas y se empleó el programa Image J. (Figura 6.10) En el Cu-Ti-NT la distribución de tamaño de partícula mostró valores de entre 0.9 y 6.0 nm. Sin embargo, la mayor parte de ellas se encontró entre 1 y 2.5 nm y el máximo en 2 nm. En el Ni-Ti-NT los tamaños de nanopartículas fueron de 0.9 a 12 nm, no obstante, la tendencia en la distribución señala que la probabilidad de encontrar nanopartículas mayores a 9 nm es escasa. De igual forma, la densidad de nanopartículas es mayor entre 1 y 3 nm y el máximo de la distribución está en 3 nm. En el Co-Ti-NT la distribución de tamaño de nanopartículas se extiende de 0.9 a 12 nm, pese a ello, se advierte que más del 40% de las nanopartículas del sistema miden de 1 a 2 nm. Finalmente, en el Fe-Ti-NT se hallaron nanopartículas de 0.9 a 6 nm, en este sistema la distribución se centró entre 1 y 3 nm y el máximo en 2.0 nm

De este análisis se sugiere que, mediante el método y las condiciones de síntesis empleadas las nanopartículas logradas tienen un tamaño promedio de 1 a 3 nm. Adicionalmente se advierte que en el Ni-Ti-NT y Co-Ti-NT la probabilidad de encontrar nanopartículas mayores a 4 nm es superior a la de los otros dos sistemas, mas, esta posibilidad es escasa.

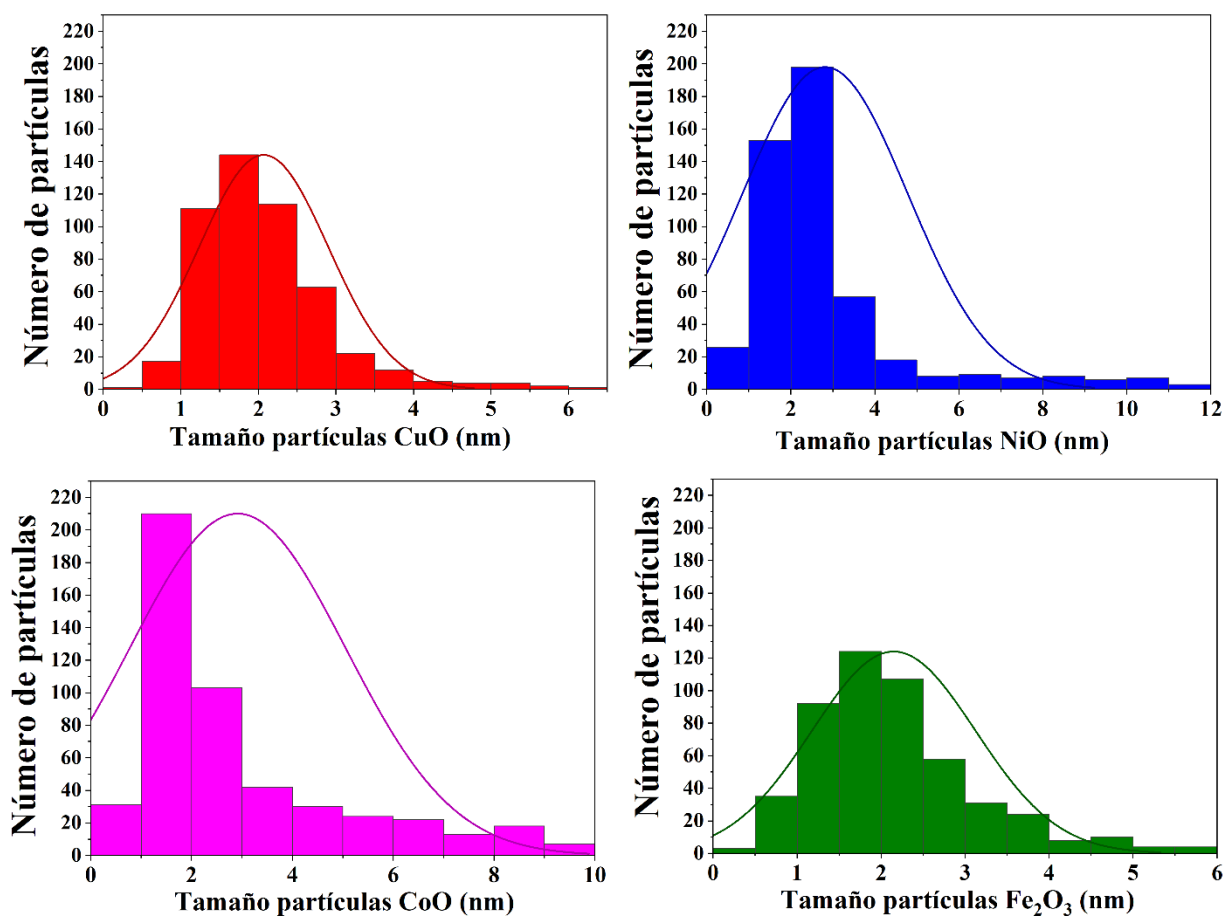


Figura. 6.10. Distribución de tamaño de partícula para los materiales: a) Cu-Ti; b) Ni-Ti-NT; c) Co-Ti-NT; d) Fe-Ti-NT

Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

Con la finalidad de conocer los estados de oxidación de las especies químicas en los Ti-NT y M-Ti-NT se realizaron análisis por XPS. El estudio de los espectros se hizo con el programa CASA, usando una línea base Shirley, el residuo (STD) en todos los casos se mantuvo menor

a 1. El espectro de baja resolución para los Ti-NT prístinos mostró señales correspondientes a los orbitales $2p$ Ti, 458.6eV ; $1s$ Na, 1070.93eV ; $1s$ O, 530.5eV y $1s$ C 284.94eV . (Figura 6.11.) Estos picos se encontraron en todas las muestras analizadas, adicionalmente en los M-Ti-NT se observaron señales relacionadas a los orbitales $2p$ de los metales estudiados.

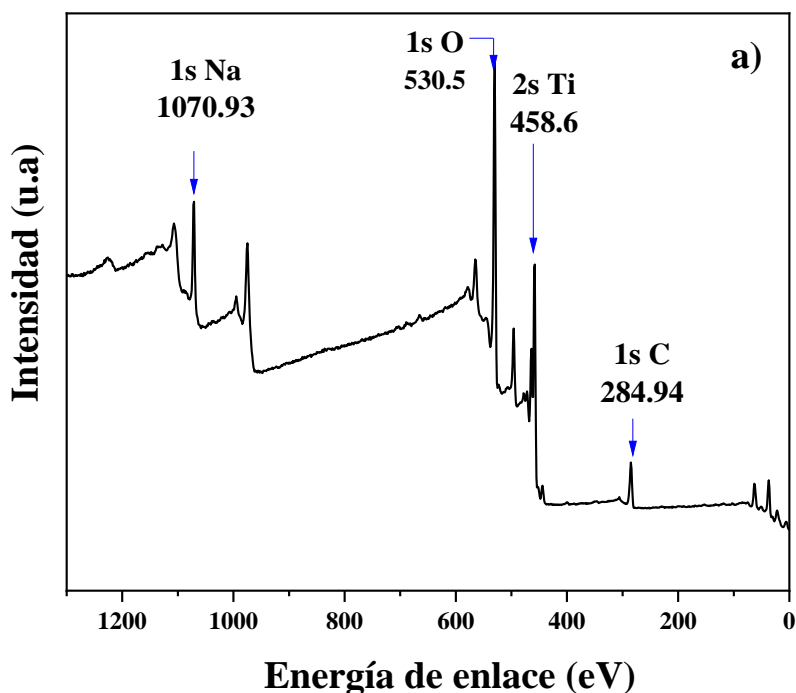


Figura. 6.11 Espectro de XPS de baja resolución para Ti-NT, con las contribuciones de los orbitales atómicos de Na, O, Ti y C.

En el espectro de alta resolución del orbital $1s$ del oxígeno del material prístino, (Figura 6.12 a)), se observa el pico situado en 530.5 eV el cual se descompone en dos señales 530.4 y 531.9 eV ; la primera de ella se relaciona con el oxígeno del agua adsorbida en las estructuras nanotubulares y la segunda, a las especies $-\text{OH}$.²³³ De igual manera, en el espectro de la región $2p$ del Ti (Figura 6.12 b)) se observan señales en 458.6 y 464.3 eV , las cuales se relacionan a los orbitales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ del estado de oxidación del Ti^{4+} . La ausencia de señales asociadas al Ti^{3+} indica escasas de vacancias de oxígeno relacionadas con defectos en la estructura nanotubular.^{233,242}

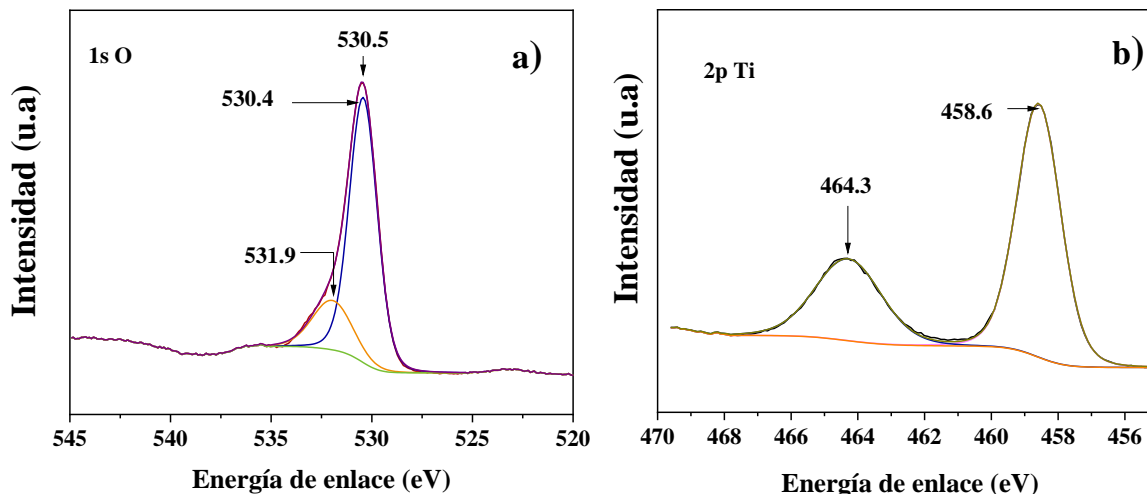


Figura. 6.12 Espectros de XPS de alta resolución de la región a) $1s$ del O y b) $2p$ del Ti.

En los espectros de alta resolución de la región $2p_{3/2}$ del cobre, níquel cobalto y hierro a bajas energías de enlace se presenta un pico, el cual en todos los casos se descompuso en dos contribuciones, de igual manera a altas energías de enlace se advierte la señal correspondiente a los satélites. (Figura 6.13, Tabla 3)

En los materiales Cu-Ti-NT, Ni-Ti-NT y Fe-Ti-NT la contribución a baja energía del pico en la región $2p_{3/2}$ se asoció a los cationes Cu^{2+} , Ni^{2+} y Fe^{3+} de las nanopartículas de CuO, NiO y Fe_2O_3 , respectivamente.^{243,70,89} Mientras que, la señal a altas energías se relacionó con las especies Cu^{2+} , Ni^{2+} y Fe^{3+} dentro de la red cristalina de los semiconductores modificados.⁸⁹ Por otro lado, para el material Co-Ti-NT la señal a baja energía se debe a los cationes Co^{2+} dentro de la red cristalina,^{160,244} y el pico con energía de amarre más alta al Co^{2+} en las nanopartículas de CoO.⁸⁰

De este análisis se advirtió que en todos los M-Ti-NT la cantidad de ion metálico introducido en la red cristalina fue cercana al 30% y que el porcentaje restante del catión en el sistema pertenece a las nanopartículas de óxidos metálicos. (Tabla 6.3) Este resultado concuerda con lo encontrado previamente en DRX y RAMAN, donde se señaló la introducción de los cationes metálicos dentro de la red cristalina de los Ti-NT. Asimismo, se corrobora que las nanopartículas vistas por HRTEM en los materiales Ni-Ti-NT y Co-Ti-NT, que no pudieron ser analizadas cristalográficamente por esa técnica, son de CuO y Fe_2O_3 . Por último, con este

resultado se puede aseverar que también en los Ni-Ti-NT y Co-Ti-NT se formó una heteroestructura tipo *n-p*.

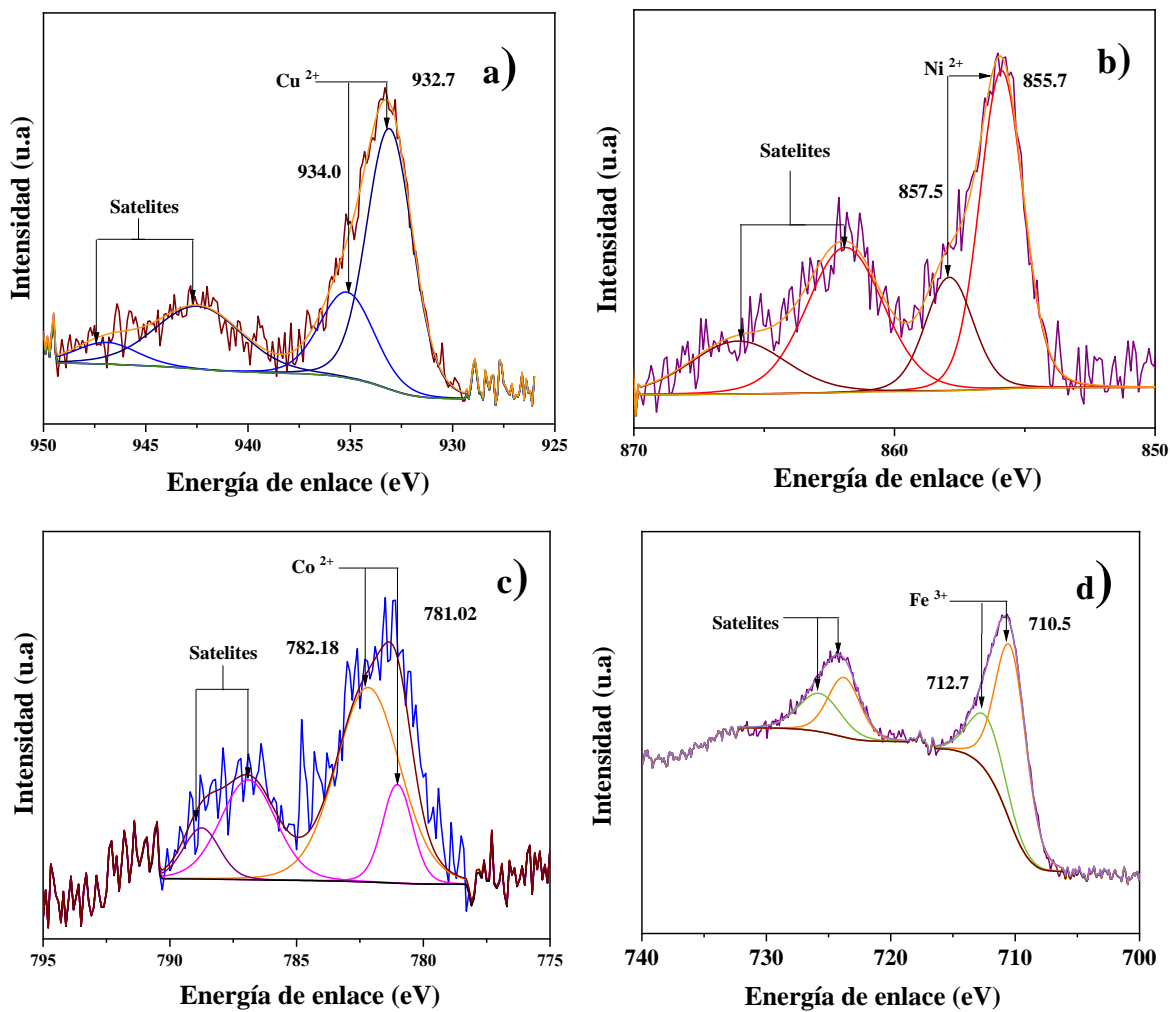


Figura. 6.13 Espectros XPS de alta resolución de las regiones $2p_{3/2}$ del a) Cu; b) Ni; c) Co y d) Fe.

Tabla 6.3. Contribución de las especies metálicas en las nanopartículas de óxidos y como iones metálicos dentro de la red

Material	XPS de la región 2p _{3/2} , M-Ti-NT			
	Pico 1 (eV)	%	Pico 2 (eV)	%
Cu-Ti-NT	932.7	68	934.0	31
Ni-Ti-NT	855.7	72	857.5	28
Co-Ti-NT	781.0	32	782.2	68
Fe-Ti-NT	710.5	71	712.7	29

Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Si bien en estudios fotocatalíticos de laboratorio el parámetro experimental temperatura está controlada, es importante determinar las condiciones térmicas bajo las cuales propiedades tales como: estructura cristalina, morfología y área superficial específica, permanezcan inalteradas. Con este propósito en mente se realizaron análisis de la estabilidad térmica de los semiconductores vía termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido. (Figura 6.14 y 6.15.)

De la curva de análisis termogravimétrico (Figura 6.14) del material prístino se observan tres procesos de descomposición. El primero de ellos entre 40°C y 150°C; en este intervalo se advierte la reducción del 10% de la masa del material la cual se asocia con la pérdida del agua fisisorbida en la superficie nanotubular ($H_2Ti_3O_7 + H_2O \rightarrow H_2Ti_3O_7$) adicionalmente en estas temperaturas no hay cambios en la morfología de los Ti-NT.^{129,245,246} La siguiente transición está entre 290 y 360 °C; en este intervalo la pérdida de masa corresponde aproximadamente con un 10% y se relaciona con la desprotonación del titanato nanotubular y la pérdida de grupos OH de los enlaces Ti-OH.²⁴⁰ En este intervalo de temperatura la geometría del material comienza a colapsar y se presentan como fases intermediarias $H_2Ti_6O_{13}$ y $H_2Ti_{12}O_{25}$.^{129,176,245,247} La última pérdida de masa (~3%) ocurre entre 370 y 500 °C y se relaciona nuevamente a la pérdida de los grupos OH en los enlaces Ti-OH.²⁴⁵ A estas

temperaturas la estructura nanotubular colapsa totalmente y da inicio la conformación de TiO_2 anatasa con morfología irregular. Por arriba de esta temperatura se concluye la formación de TiO_2 y no se observa mayor reducción de masa del material.²⁴⁵

El estudio de la estabilidad térmica de los Ti-NT señala que previo a 250°C la pérdida de masa del material es reversible, no obstante, por arriba de esta temperatura, el cambio no lo es.

La pérdida de masa total de los Ti-NT durante el análisis TGA fue de aproximadamente 20%, este valor es casi cuatro veces lo reportado en la literatura (6.4%) para titanatos nanotubulares sintetizados bajo condiciones hidrotermales similares.²⁴⁵ Este resultado se asoció a la cantidad de sodio dentro de la estructura de los Ti-NT (~7%), debido a que se ha señalado que la estabilidad térmica y transformación de fases durante la calcinación está determinada por el contenido de sodio del sistema.^{10,77,129,248}

En el caso de los M-Ti-NT, se observa un comportamiento similar al de los Ti-NT prístinos en los distintos intervalos de temperatura. (Figura 6.14.) En el intervalo de 40 a 150°C la pérdida de masa para los M-Ti-NT es ligeramente menor que la advertida en el material prístino, siendo el Fe-Ti-NT el material más estable en dicho intervalo. De 290°C a 360°C los materiales que presentan mayor estabilidad son Cu-Ti-NT y Ni-Ti-NT, mientras que Co-Ti-NT y Fe-Ti-NT pierden entre un 10 y 12% de masa. Finalmente, entre 370 y 500°C los Cu-Ti-NT y Ni-Ti-NT pierden aproximadamente un 17% de la masa total, por el contrario, en los Co-Ti-NT y Fe-Ti-NT se pierde aproximadamente 21% de la masa total.

Esto puede significar que al introducir cationes de cobre y níquel dentro de la red y formar la heteroestructura con las nanopartículas de CuO y NiO se brinda mayor estabilidad a los sistemas en comparación a los Ti-NT. Por otro lado, en los Co-Ti-NT y Fe-Ti-NT la estabilidad térmica aumenta inicialmente en comparación a la del material prístino, sin embargo, al concluir el experimento la pérdida de masa total es similar a la de los Ti-NT.¹⁶⁵

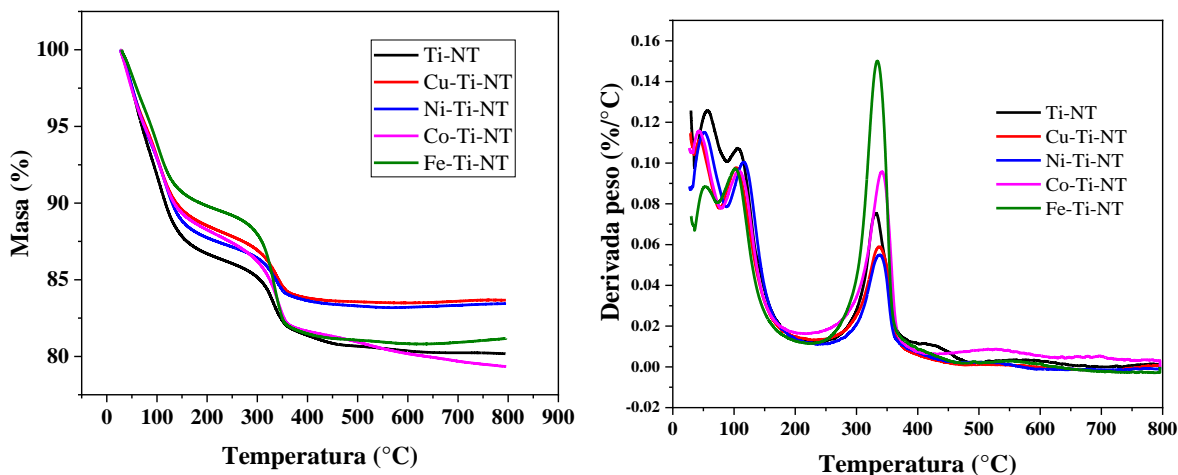


Figura 6.14. Curvas de TGA con los tres intervalos de temperatura en los cuales hay mayor pérdida de peso en las estructuras nanotubulares prístinas y los M-Ti-NT.

Por otro lado, en el análisis de la curva de calorimetría diferencial de barrido para los Ti-NT se observan tres picos principales. (Figura 6.15.) Los dos primeros localizados en 65°C y 150°C están relacionados al proceso endotérmico de evaporación de los diferentes estados de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie.²⁴⁰ Asimismo, el pico exotérmico en 365°C se asocia con el final de la desprotonación de los Ti-NT y la pérdida de los enlaces Ti-OH en la estructura nanotubular²⁴⁹ Este resultado concuerda con lo visto en el análisis TGA, donde se observó que cercano a esta temperatura culmina la desprotonación e inicia la formación de TiO₂.^{10,126,127,250} Finalmente, los picos endotérmicos y exotérmicos entre 450°C y 600°C se deben a la conclusión de la transformación morfológica y estructural de los Ti-NT a TiO₂ anatasa.²⁴⁰ Lo extenso de este intervalo indica que la transformación $H_2Ti_6O_{13} \rightarrow H_2Ti_{12}O_{25} \rightarrow TiO_2$ ocurre de manera gradual.²⁵¹

En las curvas DSC de los M-Ti-NT se advierte el mismo patrón de picos que el colectado para el Ti-NT. En los materiales Cu-Ti-NT y Ni-Ti-NT el primer pico endotérmico se presenta a 75 °C, mientras que el segundo se mantiene en 150°C. El desplazamiento de la primera señal asocia con el incremento en la estabilidad térmica de estos materiales, en correspondencia con lo señalado en el análisis TGA. En contraste, en los Co-Ti-NT y Fe-Ti-NT se percibe un ligero cambio en la posición de las señales exotérmicas lo cual esta correlacionado a la menor estabilidad térmica de ambos materiales hallada por TGA.

Finalmente, en los M-Ti-NT el pico exotérmico en 365°C no se observa de forma clara y simétrica como en el Ti-NT, lo cual puede implicar que la última transformación cristalina y morfológica en estos materiales transcurre más lentamente que en el material prístino.^{165,251}

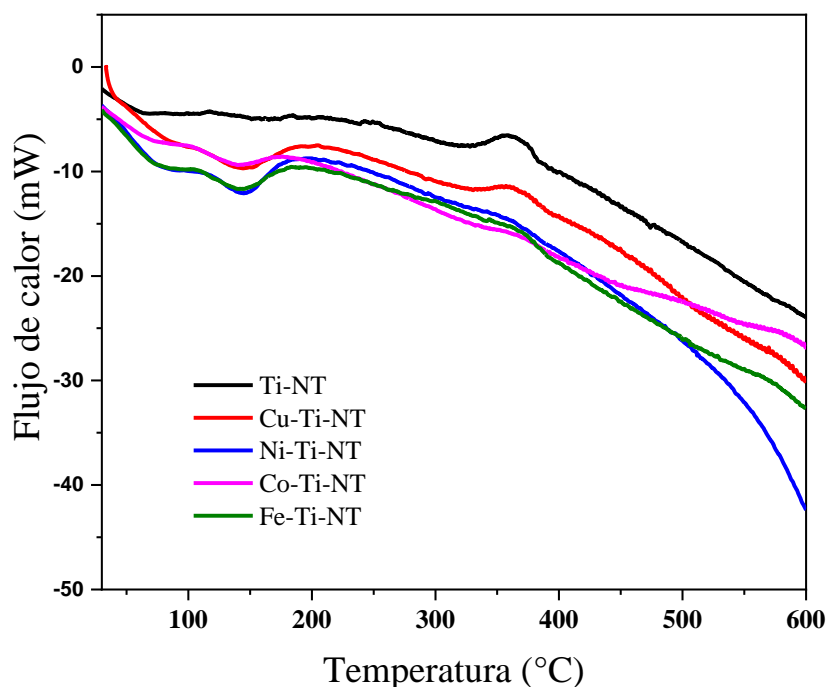


Figura 6.15. Curvas DSC de los Ti-NT y M-Ti-NT con tres picos exotérmicos principales.

La estabilidad térmica de los Ti-NT y M-Ti-NT confirma que a temperaturas menores de 250°C estos materiales son estables cristalina y morfológicamente. Lo cual facilita su uso bajo condiciones no controladas de temperatura y eventualmente su empleo en reactores a escalas más grandes que las de laboratorio.

Área Específica y Tamaño de Poro

Un parámetro que considerar en la fotocatalisis heterogénea es el área superficial específica de los semiconductores, debido a que dicha característica determinará la cantidad de sitios donde se puedan adsorber las especies contaminantes. Asimismo, contar con un semiconductor con extensa superficie específica permite que al conformar sistemas heteroestructurados el área superficial se mantenga.

El estudio de las propiedades texturales de los fotocatalizadores se hizo mediante isoterma de adsorción-desorción de N_2 . (Figura 6.16)

Para todos los materiales se obtuvo el mismo tipo de isoterma (tipo IV) y ciclo de histéresis. (Figura 6.16)

El análisis de área superficial específica se realizó con el modelo Brunauer–Emmett–Teller (BET). El material prístino presento un área superficial de $223 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Tabla 6.4), para este semiconductor sintetizado vía hidrotermal el área informada es de 100 a $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$,¹⁰ por tanto el valor conseguido en este trabajo está dentro de lo reportado.

En cuanto al valor del área superficial estimada para los materiales M-Ti-NT, este fue menor al determinado para el material prístino. (Tabla 6.4) Esta diferencia se explica porque al conformar las heteroestructuras los óxidos metálicos bloquean poros de la superficie nanotubular, lo que tiene como consecuencia la disminución del área superficial específica de los materiales M-Ti-NT.^{83,89,144,252,253} Para sistemas similares el área reportada es de entre 160 y $280 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, por tanto, los valores de área obtenidos están dentro del intervalo informado.^{83,89,144,252,253}

El ciclo de histéresis de las isoterma, (Figura 6.16), se asoció con un tipo H_1 en el intervalo de $\sim 0.6 < p/p_0 < 0.8$ y un tipo H_3 a $p/p_0 > 0.8$.^{11,89,254} La histéresis H_1 se debe a los poros al interior de las estructuras nanotubulares. Mientras que, la histéresis tipo H_3 es producto de los poros entre las placas paralelas conformadas por el radio interno-externo de los nanotubos, así como a los poros entre los agregados de Ti-NT.^{11,89,254} La extensión del ciclo de histéresis a valores de $p/p_0 \sim 1$ indica la presencia de poros no saturados entre los conglomerados de nanotubos.

La distribución de tamaño de poro se obtuvo con el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH). (apéndice: Figura 9.7) En esta gráfica se observa una distribución de tamaño de poro trimodal con máximos en 2-3 nm, 6-7 nm y 16-17 nm. Esta distribución es consecuencia de los poros dentro de los nanotubos, los poros entre las placas paralelas conformadas por el radio interno-externo de los nanotubos y los poros entre los agregados de Ti-NT.^{11,89}

La similitud del tipo de isoterma, tipo de histéresis y distribución de tamaño de poro encontrada en todos los materiales pone de manifiesto que el intercambio iónico y la

simultanea conformación de la heteroestructura no modifica el tipo de poro ni su distribución. Este fenómeno está de acuerdo con los resultados del análisis de estabilidad térmica, donde se encontró que los materiales M-Ti-NT conservan la misma fase cristalina y morfología que el material prístino bajo las condiciones estudiadas en los análisis texturales.

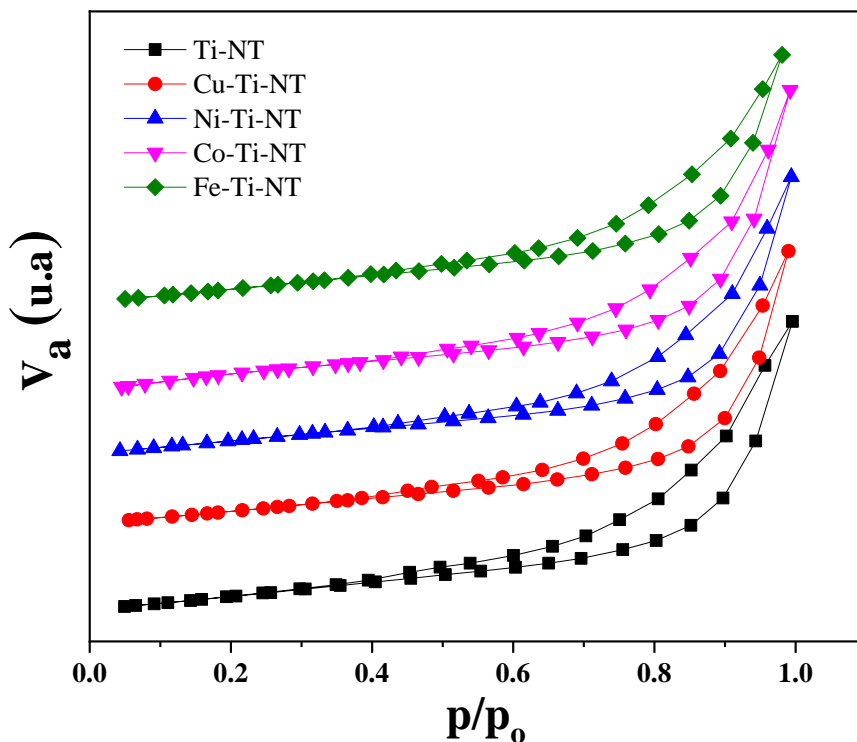


Figura 6.16. Isothermas de adsorción-desorción tipo IV con histéresis tipo H_1 para los Ti-NT y M-Ti-NT.

Finalmente hay que mencionar, que la menor área superficial específica de los materiales modificados, no determina su futuro desempeño fotocatalítico ya que este depende de la conjunción de distintos factores.

Tabla 6.4. Área superficial específica y tamaño de poro de titanatos nanotubulares y titanatos nanotubulares modificados con metales de transición.

Material	Área superficial (m²g⁻¹)	Diámetro de poro (nm)
Ti-NT	223	6.3
Cu-Ti-NT	211	6.3
Ni-Ti-NT	201	6.1
Co-Ti-NT	212	6.1
Fe-Ti-NT	222	6.1

Caracterización Optoelectrónica

Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-visible

El estudio de las propiedades ópticas de los materiales Ti-NT y M-Ti-NT, se hizo mediante espectroscopía de reflectancia difusa en polvos y análisis por el método de Tauc. (Figura 6.17 y 6.18)

En el espectro colectado para el material prístino (Figura 6.17) se advierte que la absorbancia de este semiconductor está situada entre 200 y 380 nm, con borde al final de este intervalo y el máximo en 270 nm, observación que coincide con lo señalado en la literatura.^{10,11,77,83} Al comparar los espectros UV-vis del material prístino con los de los semiconductores modificados, en estos últimos se aprecia el desplazamiento del borde de absorción hacia la región visible del espectro electromagnético así como la aparición de una señal adicional de absorción por encima del borde. (Figura 6.17)

El traslado del borde de absorción de los materiales M-Ti-NT es fruto de la sustitución de los cationes Na⁺ e H⁺ por los cationes de metales de transición,^{14,81,100,226,255} puesta en evidencia por DRX y XPS.

El desplazamiento del borde de absorción se debe a que, al insertar los iones entre las láminas de octaedros de $[\text{TiO}_6]$, por encima del nivel de Fermi se forma una banda deslocalizada de orbitales $3d$, la cual extiende el borde de absorción hacia la región visible del espectro electromagnético.^{100,102,255}

La tendencia encontrada para el traslado del borde de absorción fue: Ti-NT > Cu-Ti-NT > Ni-Ti-NT > Co-Ti-NT > Fe-Ti-NT. Este resultado sugiere que, conforme aumenta el número de electrones desapareados en los orbitales $3d$ de los metales de transición, los estados electrónicos inducidos generan mayor desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda menos energéticas.

Por otra parte, la señal de absorbancia después del borde de absorción de los materiales M-Ti-NT es consecuencia de los óxidos metálicos que conforman la heterounión. En el espectro del semiconductor Cu-Ti-NT esta contribución inicia en 550 nm, presenta el máximo en 600 nm y es típica de nanopartículas de CuO.^{68,138,142,253} En el material Ni-Ti-NT esta señal se muestra de 450 a 550 nm, tiene el máximo en 490 nm y es característica de nanopartículas de NiO.¹⁵³ En el material Co-Ti-NT la absorción secundaria inicia en 475 nm, tiene el máximo en 600 nm y es específica de nanopartículas de CoO.^{69,102} Por último, en el espectro de absorción del material Fe-Ti-NT no se observa una clara separación de la absorción antes y después del borde, más bien se percibe la superposición entre la señal del bulto y la de las nanopartículas. Este traslape fue previamente reportado,⁸⁹ y se vincula a la amplia absorción de las nanopartículas de Fe_2O_3 , la cual inicia en 400 nm y tiene el máximo en 500 nm.^{16,81,89,99,166}

La aparición de regiones de absorción debidas a las nanopartículas de óxidos metálicos ratifica la conformación de las heteroestructuras $n-p$, debido a que en estos sistemas las señales de absorbancia de ambos semiconductores coexisten.

Con estos resultados se propone que, en los materiales M-Ti-NT el movimiento del par hueco-electrón puede iniciar con los electrones foto-formados en los óxidos metálicos, los cuales se trasladarán a la banda de conducción del semiconductor en bulto a través de la interfaz. Al tiempo que, los huecos foto-formados en el bulto de los M-Ti-NT migrarán a la banda de valencia de los óxidos metálicos.^{78,84}

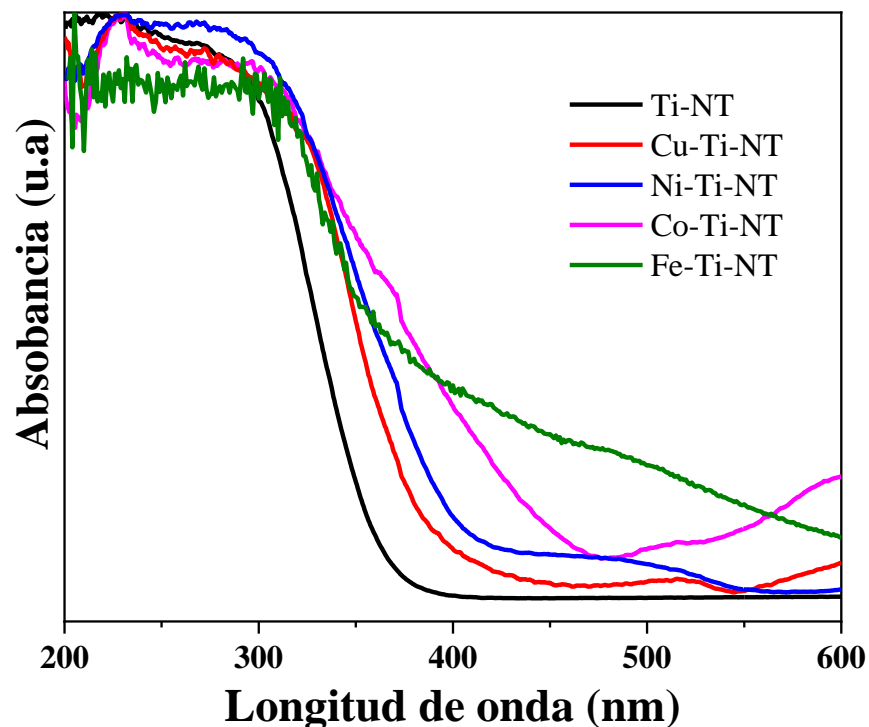


Figura 6.17. Espectros de absorción colectados por espectroscopia UV-vis de polvos para Ti-NT y M-Ti-NT

Con el objetivo de establecer el valor de la brecha energética prohibida y la longitud de onda mínima necesaria para fotoexcitar al par hueco-electrón, los resultados de espectroscopia de reflectancia difusa de polvos se analizaron por el método de Tauc. (Figura. 6.18).^{62,255} Para ello, consecuencia del análisis teórico de la densidad y parcial total de estados y de los reportes en la literatura, se considerará que los titanatos nanotubulares tienen una transición electrónica indirecta,^{61,143,255,256} y por ende la ecuación de Tauc utilizada en este análisis fue la 9.7, se muestra en el apéndice. Adicionalmente con se hizo el análisis para conocer el valor de la brecha energética al considerar una transición electrónica directa, (apéndice). Asimismo, para determinar el *band gap* de los semiconductores se extrapolo una sección lineal de la curva generada por la gráfica $\alpha h(\nu)^{1/2}$ vs E . (Figura 6.18)

En el análisis para el semiconductor prístino se encontró un valor de brecha energética prohibida de 3.3 eV, este resultado coincide con los reportes en la literatura para este material sintetizado bajo condiciones hidrotermales similares.^{13,66,100,233,234} Empleando el valor del

band gap y la Ecuación 3.1 se determinó que la longitud de onda mínima para crear el par hueco-electrón en este semiconductor es de 376 nm. Para el material Cu-Ti-NT se determinó un valor de *band gap* de 3.1 eV, para un sistema similar los valores de *band gap* reportados van de 3.2 a 3.36 eV.^{103,143} En este semiconductor la longitud de onda mínima para crear el par hueco-electrón fue de 400 nm, valor que se posiciona en el límite de la región UV y visible del espectro electromagnético.

Para el material Ni-Ti-NT se calculó un valor de *band gap* de 2.8 eV y una longitud de onda mínima para la fotoexcitación de 440 nm. Para un material similar se reporta un *band gap* de 3.18 eV,¹⁰³ la diferencia entre el valor encontrado y el informado se asocia con el método de síntesis empleado. El intercambio iónico reportado se realizó en una disolución de hidróxido de amonio, en ese estudio pese a incrementar la cantidad de precursor de níquel, el pH del medio incapacitó incorporar los iones níquel a la red cristalina del Ti-NT.

El valor de la brecha energética prohibida del material Co-Ti-NT fue de 2.4 eV y la longitud de onda mínima asociada fue de 516 nm. Por un lado, el *band gap* hallado en este trabajo concuerda con lo reportado para un sistema en el cual se estudia la inserción hidrotermal *in-situ* en una disolución de tricloruro de titanio de distintas cantidades de ion cobalto (1 y 5 % wt.); no obstante en dicho reporte el tiempo de síntesis de los materiales modificados es mayor al encontrado con las condiciones de síntesis estudiadas en este trabajo.¹⁰⁰ Hay reportes en los cuales después de introducir cationes de cobalto en la red cristalina el valor de la brecha prohibida es de 3.32-2.7 eV.¹⁰¹⁻¹⁰³ La diferencia entre el valor hallado en este trabajo y los reportados, se asoció al método de síntesis debido a que el intercambio iónico reportado se realizó en una disolución de hidróxido de amonio, acuosa a temperatura ambiente o hidrotermal *in-situ* a 200°C. Pese a estudiar distintas concentraciones de ion cobalto, el pH del medio y la temperatura no permitió la incorporación de los iones cobalto a la red cristalina.

Por último, debido a que en la gráfica del análisis de Tauc del material Fe-Ti-NT existen dos secciones lineales, el valor del *band gap* se calculó para ambos fragmentos. De este análisis se encontraron valores de brecha energética prohibida de 2.8 (Figura 6.18 ajuste lineal en anaranjado) y 1.5 eV, asimismo la longitud de onda mínima asociada fue de 440 y 826 nm, para arreglos similares se han reportado *band gaps* de 3.18 y 2.5 eV.^{89,93,103} Nuevamente, este resultado es consecuencia de la pobre incorporación de cationes de hierro entre las láminas

de los Ti-NT que se asocia con las condiciones y síntesis reportadas, intercambio iónico en una disolución de hidróxido de amonio (4molL^{-1}), hidrotermal *in-situ* en medio agua-etanol y sol-hidrotermal asistido con ultrasonido. Aunque se estudió la adición de distintas cantidades catión Fe^{3+} , las condiciones de síntesis imposibilitaron intercambiar mayor cantidad de este catión.

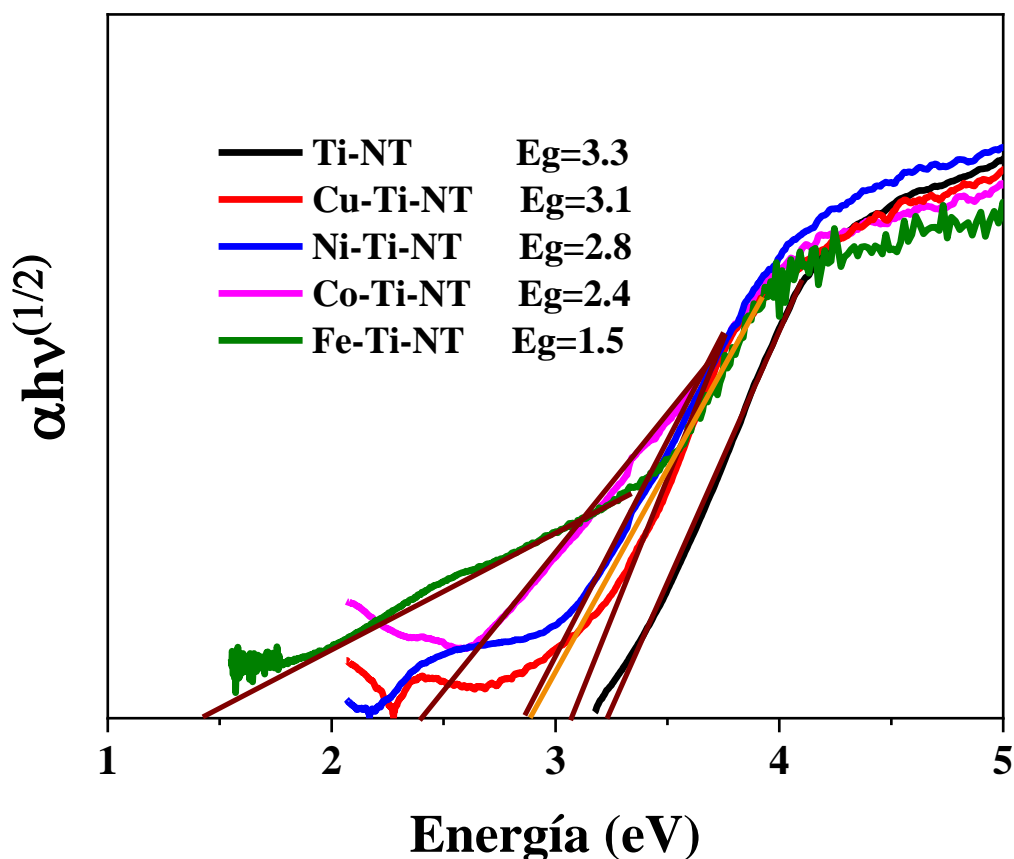


Figura 6.18. Análisis por el método de Tauc para obtener el valor de la brecha energética prohibida de los Ti-NT y M-Ti-NT, con el ajuste lineal correspondiente a cada curva.

En los materiales M-Ti-NT la disminución de la brecha energética prohibida, (Tabla 6.5), está asociada al corrimiento del borde de absorción de los espectros UV -vis. Esto indica que, introducir orbitales $3d$ dentro de la estructura electrónica de los Ti-NT contrae el *band gap* y permite que la longitud de onda mínima necesaria para crear el par hueco-electrón sea menos energética que la requerida en el material prístino. Asimismo, si se considera 1.5 eV como el valor del *band gap* del material Fe-Ti-NT, se observa una relación entre el tipo de catión

introducido y el valor de la brecha energética prohibida, es decir, un menor número de electrones d apareados se refleja en un *band gap* más estrecho. Finalmente, al comparar los valores determinados para la brecha energética prohibida de los materiales M-Ti-NT, contra los reportados en la literatura se infiere que el método de síntesis y las condiciones empleadas permiten incorporar mayor cantidad de iones metálicos a la red cristalina de los Ti-NT.

El efecto en las propiedades ópticas de los Ti-NT ocasionado por el intercambio de cationes Na^+ e H^+ por $\text{M}^{+\delta}$, se analizó teóricamente por densidad total y parcial de estados. Mediante este estudio se determinó el valor teórico del *band gap*, (Figura 9.10 apéndice, Tabla 6.5) estos resultados expusieron la misma tendencia presentada en el análisis por el método de Tauc y ratifica los resultados y análisis obtenidos con el enfoque experimental.

Tabla 6.5 Valores para la brecha energética prohibida de los titanatos nanotubulares y titanatos nanotubulares modificados con metales de transición.

Material	Brecha energética prohibida, experimental (eV)	Brecha energética prohibida, teórica (eV)
Ti-NT	3.3	3.3
Cu-Ti-NT	3.0	3.1
Ni-Ti-NT	2.9	2.8
Co-Ti-NT	2.4	2.4
Fe-Ti-NT	1.5 (2.8)	1.8

Fotoluminiscencia (PL)

Como se mencionó, uno de los fenómenos que incide directamente en la eficiencia fotocatalítica es el tiempo de vida del par hueco-electrón, en virtud de que son estas las especies encargadas de iniciar las reacciones REDOX (Ecuaciones 3.7- 3.19) con las moléculas adsorbidas en el fotocatalizador. Es por ello por lo que, para conocer las propiedades optoelectrónicas del par hueco-electrón se hicieron estudios de espectroscopía fotoluminiscente (PL).

En los espectros colectados para el material prístino y los modificados se observa una banda de emisión de 300 a 600 nm con máximos en 380, 429 y 528 nm. (Figura 6.19) El amplio intervalo de emisión del espectro es característico de un proceso multifotónico, en el cual debido a la densidad de estados electrónicos en el *band gap* los fotones son emitidos por múltiples caminos.⁷⁶

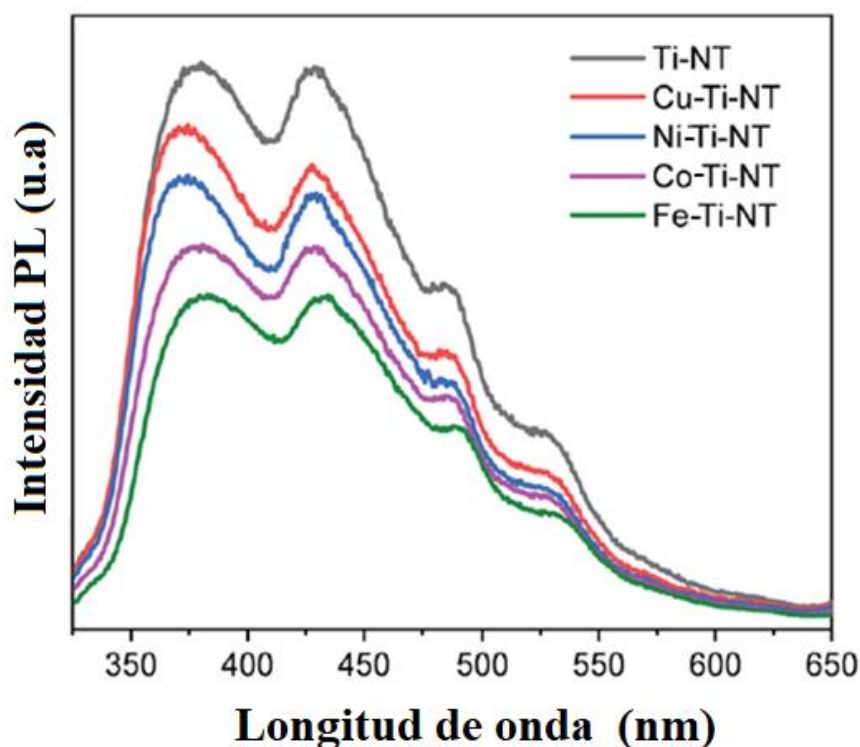


Figura 6.19. Espectros de fotoluminiscencia de Ti-NT y M-Ti-NT, asociados con procesos radiativos directos y con defectos en la banda de valencia o conducción.

Dado que en el material Ti-NT no se insertaron estados energéticos adicionales, se supone un decaimiento radiativo directo del electrón de la banda de conducción a la banda de valencia. (Figura 3.5).

Al comparar la intensidad de emisión PL de los espectros de los materiales M-Ti-NT contra la del material prístino, se observa una disminución en la intensidad en los primeros. Esto se puede asociar a dos factores, el primero de ellos es que al realizar el intercambio iónico se introducen orbitales *3d* dentro de la brecha energética prohibida, los cuales al funcionar como trampas de electrones inhiben el decaimiento directo de esta especie. Al relacionar la

densidad parcial y total de estados obtenida para estos semiconductores, (Figura 9.10 apéndice), se muestra que en los materiales Cu-Ti-NT, Ni-Ti-NT y Fe-Ti-NT ocurre un decaimiento radiativo con trampas de electrones situadas cerca de la banda de conducción, (Figura 3.5), mientras que en el material Co-Ti-NT las trampas de electrones están cerca de la banda de valencia. (Figura 3.5)

El otro fenómeno que incide en la intensidad del espectro de fotoluminiscencia de los materiales M-Ti-NT, es el funcionamiento de los óxidos metálicos como trampas de huecos. En este caso al tratarse de una heteroestructura tipo *n-p* los electrones foto-formados en los óxidos metálicos se trasladan a la banda de conducción del Ti-NT a través de la interfaz a la vez que los huecos formados en este migran a la banda de valencia de los óxidos metálicos. Esto genera un campo eléctrico en la interfaz de la heteroestructura que inhabilita o posterga la recombinación de las cargas y con ello el decaimiento directo de los electrones de la banda de conducción a la banda de valencia.

La conjunción de ambos fenómenos limita la recombinación directa del par hueco-electrón en estos semiconductores (M-Ti-NT) y la cantidad de fotones emitidos con energía igual al valor del *band gap*.^{78,84} Es decir, la cantidad de fotones colectados con energía idéntica a la de la banda prohibida es menor en estos sistemas que en el prístino, lo cual se refleja en el detrimento de la intensidad del espectro PL de los materiales M-Ti-NT.

Finalmente, al limitar la recombinación directa del par hueco-electrón se sugiere de manera indirecta, que en los materiales M-Ti-NT el tiempo de vida del par hueco-electrón pudiese ser mayor que en el semiconductor prístino.^{66,67,76,89,93,253} Finalmente, disminuir la recombinación directa del par abre una nueva oportunidad para que las cargas migren a la superficie del semiconductor y desencadenen las reacciones REDOX asociadas al fenómeno fotocatalítico.

Por otra parte, al considerar 1.5 eV como el valor del *band gap* del material Fe-Ti-NT, de la intensidad observada en los espectros de fotoluminiscencia de los materiales M-Ti-NT se aprecia una relación entre el catión estudiado y la disminución de la recombinación directa

del par hueco-electrón. Mayor número de electrones desapareados en el orbital $3d$ del metal implica menor recombinación directa del par hueco-electrón.

Considerando que la recombinación del par hueco-electrón y el valor del *band gap* son factores cruciales en el desempeño fotocatalítico de los semiconductores, la tendencia mostrada permite inferir que la actividad fotocatalítica de los M-Ti-NT será superior a la del material prístino.

Caracterización Electroquímica

Con el propósito de conocer la densidad de los portadores de carga y el potencial de los bordes de las bandas de valencia y conducción de los semiconductores. Los materiales se estudiaron mediante distintas técnicas electroquímicas. (Tabla 6.6, Figuras 6.20 y 6.21)

Las curvas de análisis Mott-Shottky de los materiales Ti-NT y M-Ti-NT (C^{-2} vs E/V , Ecuación 9.13, Figura 6.20), exhibieron una pendiente positiva la cual se asocia con el comportamiento típico de semiconductor tipo n .^{80,204,257} Esto en concordancia con el tipo de semiconductor del Ti-NT y con el hecho de que en los materiales M-Ti-NT el material prístino está en mayor proporción. De manera que, el valor de potencial de banda plana encontrado a través de este análisis se posicionará cerca de la banda de conducción de los semiconductores Ti-NT y M-Ti-NT.^{72,76,180,258}

Mediante el ajuste lineal a la curva del análisis Mott-Schottky del material prístino se determinó el valor del potencial de banda plana, 1.17 V vs Ag/AgCl y la densidad de portadores de carga $4.19643 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. (Ecuación 3.29, Tabla 6.6.) Los potenciales de banda plana y densidad de portadores de carga de los materiales M-Ti-NT se obtuvieron de manera análoga. (Tabla 6.6.)

El potencial de banda plana en los semiconductores Cu-Ti-NT, Co-Ti-NT y Fe-Ti-NT fue: -1.33 V vs Ag/AgCl, -1.33 V vs Ag/AgCl y -1.5 V vs Ag/AgCl, respectivamente.

Al contrastar estos valores con el E_{fb} del material prístino (1.17 V vs Ag/AgCl), se observa que en los semiconductores modificados el valor de este parámetro se recorre hacia posiciones más negativas. Este comportamiento sugiere mayor inflexión por parte de las bandas de valencia y conducción de estos semiconductores, lo cual facilita un foto-efecto mejorado con respecto a la energía de reorganización del electrolito.²⁵⁹ De igual forma el

corrimiento del potencial de banda plana exhibe el incremento de defectos en la interfaz de la hetero-unión que aumentan la separación de los portadores de carga y se presume también el tiempo de vida del par hueco-electrón.^{181,259-261} Asimismo, de estos resultados se infiere que los defectos creados en la interfaz de los óxidos metálicos y la superficie nanotubular tienen mayor injerencia en el valor del potencial de banda plana de los materiales modificados con cobre cobalto y hierro, que aquellos creados por la inserción de orbitales $3d$ dentro de la brecha energética prohibida. Adicionalmente, en los materiales Cu-Ti-NT, Co-Ti-NT y Fe-Ti-NT la densidad de portadores de carga fue: $8.39286 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $4.19643 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ y $1.25893 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. Al comparar estos valores con el obtenido en el semiconductor prístino ($4.19643 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) se distingue un aumento de uno o dos órdenes de magnitud en la disponibilidad de dichas especies. Este resultado evidencia la mejora en el transporte de electrones y la reducción de la recombinación del par hueco-electrón, consecuencia de la formación de la heteroestructura $n-p$.²⁶⁰

En contraste, el E_{fb} del material Ni-Ti-NT se desplaza a valores menos negativos, (-1.0 V vs Ag/AgCl) respecto del Ti-NT (-1.17 V vs Ag/AgCl). Este comportamiento sugiere que, al momento de iluminar el sistema, debido a la cinética lenta en la transferencia de huecos, hay una acumulación de esta especie en el bulto, lo cual significa mayor disponibilidad de estos para interactuar con los aceptores en la disolución.²⁶⁰

De igual forma, el desplazamiento del potencial de banda plana del material Ni-Ti-NT confirma la concurrencia de estados energéticos adicionales dentro de la brecha energética prohibida, los cuales actúan como trampa de electrones.^{181,259-261} Contrario al comportamiento de los materiales Cu-Ti-NT, Co-Ti-NT y Fe-Ti-NT, parece ser que en el material Ni-Ti-NT los defectos dentro la brecha energética prohibida tienen mayor injerencia en la posición del potencial de banda plana que los creados en la interfase de la heteroestructura. Finalmente, en este fotocatalizador la densidad de portadores de carga fue de $1.25893 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, resultado dos órdenes de magnitud mayor al del material prístino.

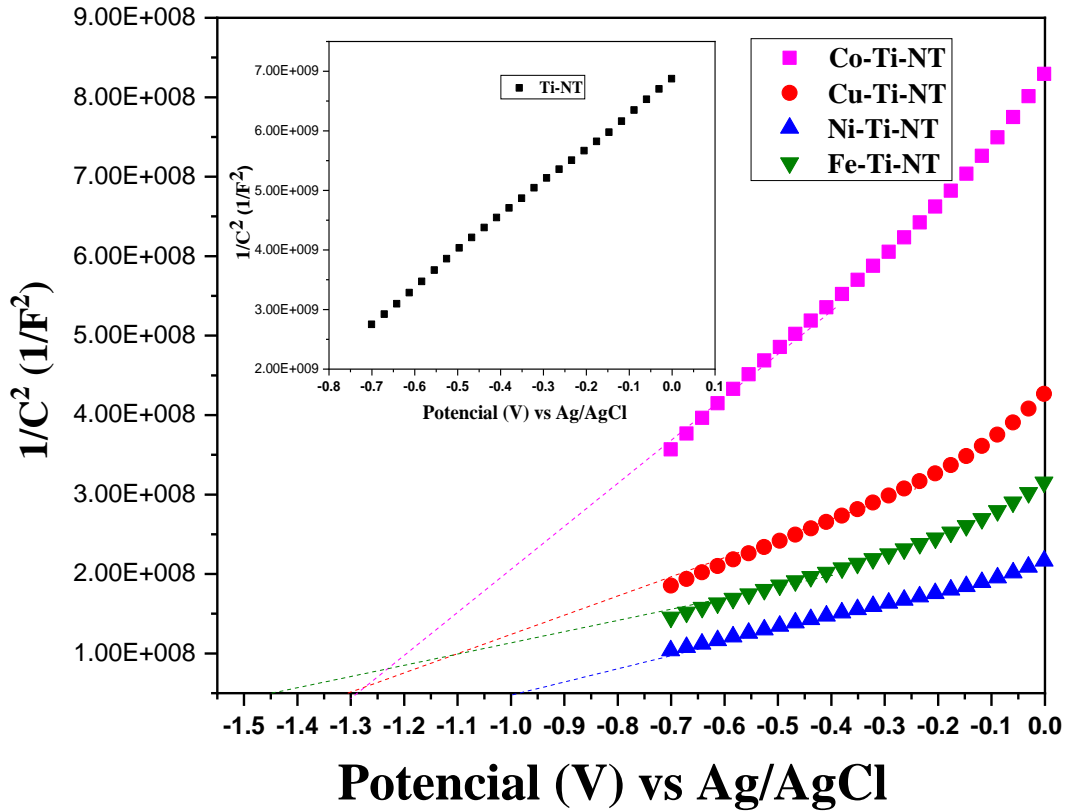


Figura. 6.20. Gráficas del análisis Mott-Schottky y ordenada al origen de los Ti-NT y M-Ti-NT

Con los potenciales de banda plana calculados por el análisis Mott-Schottky (Tabla 6.6) y el valor de la brecha energética prohibida (Tabla 6.5), se hizo un esquema de las posiciones de las bandas de valencia y conducción de los semiconductores. (Figura 6.21)

Tabla 6.6. Valores para el potencial de banda plana y densidad de portadores de carga.

Muestra	Potencial de banda plana (V vs Ag/AgCl)	Densidad de portadores de carga (cm⁻³)
Ti-NT	-1.17	4.19643E+20
Cu- Ti-NT	-1.33	8.39286E+21
Ni- Ti-NT	-1.00	1.25893E+22
Co- Ti-NT	-1.33	4.19643E+21
Fe- Ti-NT	-1.50	1.25893E+22

De este gráfico se advierte un cambio sutil en el potencial de la banda de conducción de los distintos semiconductores. Analizando el valor de este parámetro se encuentra que el material con un potencial de banda de conducción más negativo es el modificado con hierro, característica que lo convierte en el fotocatalizador con mayor potencial reductor. Por el contrario, el valor de la banda de conducción del material Ni-Ti-NT indica que este es el menos apropiado para desencadenar reacciones de reducción.

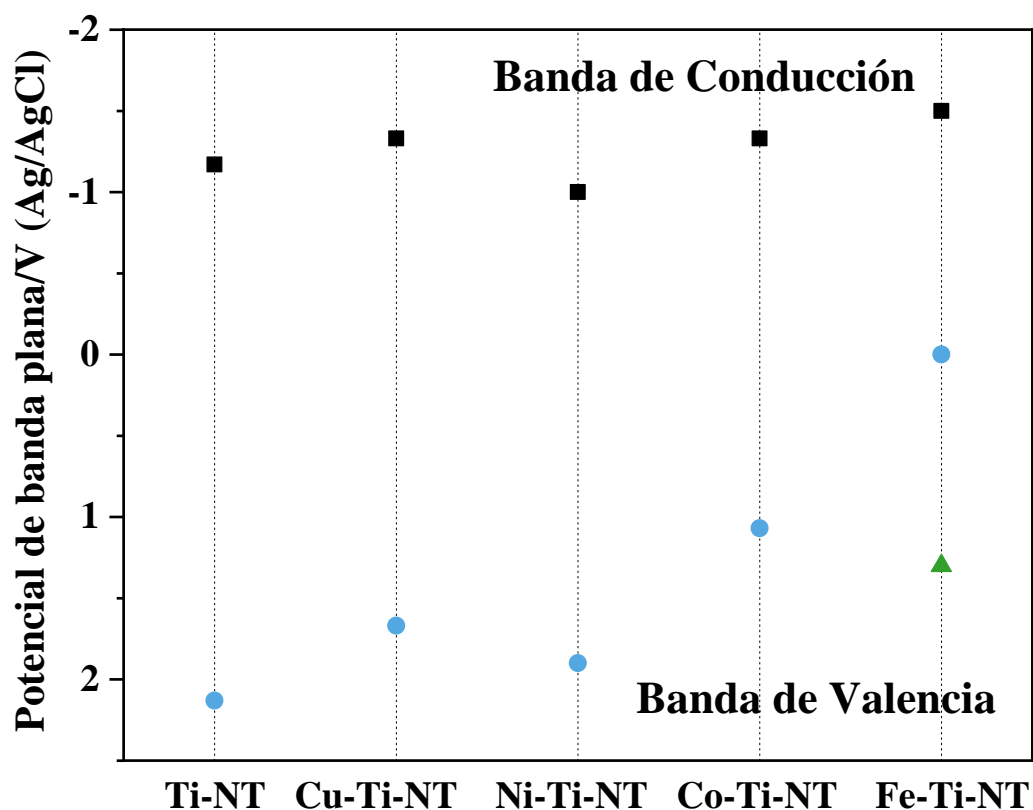


Figura 6.21. Posición de bandas de valencia y conducción de los materiales Ti-NT y M-Ti-NT determinadas mediante el potencial de banda plana y el *band gap* calculado.

Por otro lado, al comparar los potenciales de la banda de valencia de los materiales M-Ti-NT con el del semiconductor prístino, se encontró que modificar el titanato nanotubular desplaza el valor del potencial hacia posiciones menos positivas. Si se considera 1.5 eV como el valor del *band gap* del material Fe-Ti-NT, el fenómeno descrito alcanza el máximo en este fotocatalizador (0 V vs Ag/AgCl). No obstante, si se toma 2.8 eV como el valor del *band gap*

del semiconductor Fe-Ti-NT, el material con un potencial de banda de valencia menos positivo es el modificado con cobalto (1.07 V vs Ag/AgCl). De este resultado se sugiere que en los fotocatalizadores M-Ti-NT la formación de especies hidroxilo podría comprometerse, lo cual influiría sustancialmente en la degradación de contaminantes en agua.

Por último, el material con mayor potencial para originar reacciones de oxidación es el semiconductor prístino, mientras que los fotocatalizadores con menos facultades para este tipo de reacciones serían los modificado con cobalto y hierro.

Adicionalmente, con el propósito de tener un panorama general de la foto respuesta de los semiconductores se hicieron pruebas de potencial a circuito abierto (OCP) con iluminación y en ausencia de ella, a los semiconductores prístino y modificado con cobre. (Figura 6.22) En las curvas OCP de los materiales Ti-NT y Cu-Ti-NT se advierte el desempeño típico de un semiconductor tipo *n*, el cual se caracteriza porque al incidirle luz el movimiento de los portadores de carga genera foto voltaje negativo.²⁶² Este comportamiento coincide con el esperado para el semiconductor prístino y con el hecho de que en el material Cu-Ti-NT, el semiconductor en mayor proporción es el Ti-NT.

En la curva del material Cu-Ti-NT se advierte una recuperación del potencial un poco más lenta que en el Ti-NT, lo cual sugiere que en los Cu-Ti-NT hay trampas adicionales de electrones que impiden la recombinación inmediata de esta especie y favorecen la eficiente acumulación de cargas en la superficie del semiconductor.²⁶³ Este resultado coincide con lo encontrado en el análisis Mott-Schottky para el Cu-Ti-NT en el cual se mostró que el incremento de portadores de carga y el corrimiento del potencial de banda plana se deben en parte, a la concurrencia de trampas adicionales en este semiconductor. Asimismo, los resultados de OCP del Cu-Ti-NT concuerdan con lo determinado por espectroscopia fotoluminiscente, donde se señaló un decaimiento radiativo en presencia de trampas de electrones.

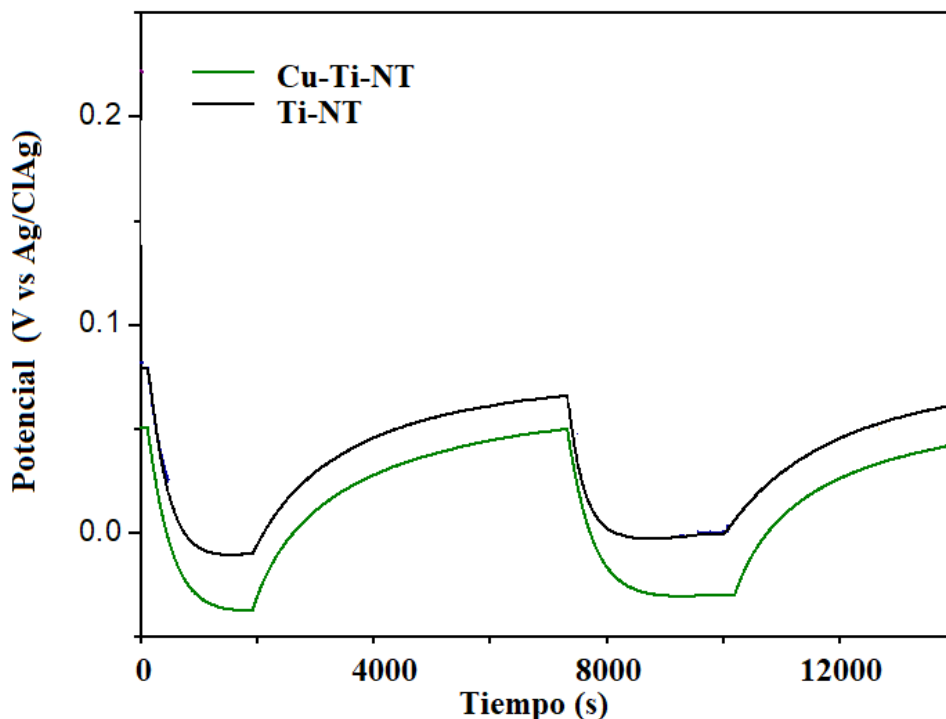


Figura. 6.22 Curvas de potencial generado en presencia de luz y sin ella por parte de los Ti-NT y Cu-Ti-NT.

Medición de radicales hidroxilo

Con la finalidad de cuantificar la producción de especies hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) se hicieron pruebas de fluorescencia del ácido 2-hidroxi-tereftálico,^{264,265} (producto de la reacción entre el radical $\bullet\text{OH}$ y ácido tere-ftálico) bajo luz UV y visible. (Figura 9.12 y 9.13, apéndice).

En todos los espectros de fluorescencia bajo luz UV y visible se aprecia una tendencia similar por lo que únicamente se presenta el resultado de los materiales Ti-NT y Cu-Ti-NT (Figura 9.11, apéndice). En estos sistemas al tiempo cero y sin irradiación no se detectó fluorescencia, lo cual se atribuye a la ausencia de la molécula de ácido 2-hidroxi-ter-ftálico.^{264,265} Al transcurrir el tiempo, en algunos espectros se muestra una curva de emisión entre 370 - 550 nm con el máximo en 435 nm, dicha señal fluorescente se asocia a la presencia de moléculas de ácido 2-hidroxi-ter-ftálico en el medio.²⁶⁶ Finalmente, en la mayoría de los resultados se

encontró que con el paso del tiempo la intensidad de las curvas fluorescentes se incrementa. La aparición de la señal de emisión fluorescente pone en evidencia la producción de especies hidroxilo debido a la interacción de los huecos generados en la banda de valencia de los materiales Ti-NT y M-Ti-NT con las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del fotocatalizador.

En las pruebas bajo luz UV se advirtió producción de especies $\bullet\text{OH}$ por parte de todos los fotocatalizadores. (Figura 6.23) El desempeño del material prístino coincide con lo esperado según el sobrepotencial de la banda de valencia reportado (3.19 V vs NHE),⁶⁶ y con la tendencia encontrada en el análisis Mott-Shotky, que mostró que de los materiales estudiados el prístino posee el potencial de banda de valencia más negativo (2.13 V vs Ag/AgCl). Al comparar la generación de especies hidroxilo del material prístino con la de los semiconductores modificados, se observa un incremento de la producción de esta especie por parte de los segundos, lo cual se atribuye al aumento en la densidad de portadores de carga^{140,146} fenómeno advertido en los ensayos electroquímicos. Si bien las pruebas electroquímicas de los materiales M-Ti-NT mostraron el desplazamiento del potencial de la banda de valencia hacia valores menos positivos, la producción de especies hidroxilo por parte de estos materiales indica que el traslado del potencial no fue tal que anuló la condición de estos fotocatalizadores para generar radicales hidroxilo.

Del análisis de fluorescencia inducida del ácido 2-hidroxi-ter-ftálico vs tiempo (Figura 6.23), se calculó la pendiente de cada ajuste lineal. (Tabla 6.7) De este estudio se obtiene la siguiente tendencia para la producción de especies hidroxilo bajo luz UV: Cu-Ti-NT > Fe-Ti-NT > Co-Ti-NT > Ni-Ti-NT > Ti-NT.

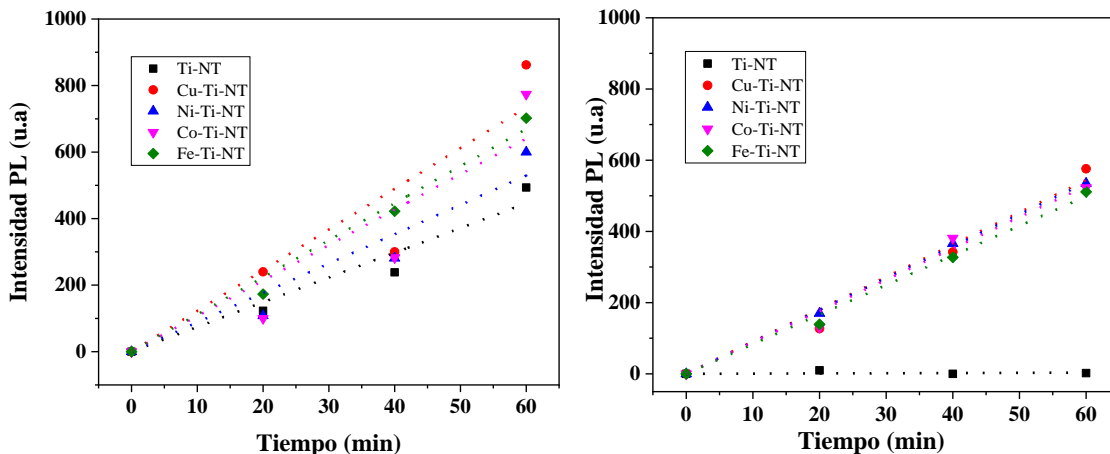


Figura 6.23. Gráficas de fluorescencia inducida del ácido 2-hidroxi-ter-ftalico vs tiempo a) Irradiación UV; b) Irradiación visible

Por otro lado, en el estudio bajo luz visible se encontró que exclusivamente los materiales M-Ti-NT producen radicales $\bullet\text{OH}$ (Figura 6.22). Este fenómeno se debe a que la energía lumínica proporcionada por la lámpara impide la creación del par hueco-electrón en el semiconductor prístino.⁶⁶ Para los materiales M-Ti-NT el análisis de producción de radicales hidroxilo mostró una diferencia sutil entre el valor de la pendiente correspondiente a cada ajuste lineal. (Tabla 6.7) La tendencia para la producción de especies hidroxilo bajo luz visible fue: Cu-Ti-NT > Ni-Ti-NT > Co-Ti-NT > Fe-Ti-NT > Ti-NT.

Tabla 6.7. Valores de la pendiente correspondiente con el ajuste lineal de las gráficas de fluorescencia inducida del ácido 2-hidroxi-ter-ftalico vs tiempo.

Muestra	Ajuste lineal UV ($y = mx$)	Ajuste lineal Vis ($y = mx$)
Ti-NT	7.4	0.0
Cu- Ti-NT	12.2	9.0
Ni- Ti-NT	8.8	8.9
Co- Ti-NT	10.6	8.8
Fe- Ti-NT	11.1	8.3

Finalmente, la producción de radicales hidroxilo, cuantificada indirectamente por la fluorescencia del 2-hidroxi-ter-ftalico, exhibe que las bandas de valencia de los materiales Ti-NT y M-Ti-NT tienen el sobrepotencial adecuado para desencadenar reacciones de oxidación y crear especies $\bullet\text{OH}$.^{66,267}

Propiedades Fotocatalíticas de Ti-NT y M-Ti-NT

En esta sección se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica de los distintos semiconductores para degradar índigo carmín e ibuprofeno, así como para fotorreducir a la molécula de CO_2 .

a) Degradación de Índigo Carmín

Para estudiar la reducción de índigo carmín (IC) se hizo una disolución de 5 ppm del compuesto a pH neutro, la cual se irradió por cinco horas con luz de longitudes de onda de 370 a 800 nm. La disminución en la concentración de la molécula prueba se cuantificó siguiendo el pico principal (610 nm) del espectro de absorbancia característica del IC.^{184,268-270} (Tabla 6.8 y Figura 6.24) Para elegir la cantidad óptima de fotocatalizador se hicieron pruebas de adsorción y rendimiento fotocatalítico con tres masas de material, 0.010 g, 0.020 g y 0.030 g, de las cuales se escogió como valor óptimo 0.010 g (0.04 gL^{-1}).

Los espectros colectados en la prueba de adsorción de IC con 0.010 g de fotocatalizador no mostraron cambios en la magnitud de las señales, este desempeño se advirtió nuevamente en las pruebas fotolíticas (Apéndice Figura 9.16). Estos resultados indican que dichos fenómenos no contribuyen a la degradación de IC. (Tabla 6.8.) El porcentaje de degradación reportado en la Tabla 6.8 considera la contribución del fenómeno fotolítico.

Por otra parte, en las pruebas fotocatalíticas usando el material prístino no se observaron cambios en la intensidad de las curvas de IC, lo que indica que la cantidad de contaminante se mantiene constante durante el transcurso de la reacción. Este resultado se atribuye a que la emisión de la lámpara con longitudes de onda menores a 400 nm es deficiente (Apéndice figura 9.18) y por ello no se tienen las cualidades necesarias para crear el par hueco-electrón.

En contraste, en las curvas de degradación colectadas al emplear fotocatalizadores modificados se observa la disminución en la intensidad del espectro de absorción característico de IC. Como ejemplo, se muestran las curvas obtenidas para el material Ni-Ti-NT (Figura 6.24). En esta gráfica se aprecia el detrimento de la magnitud de las señales en 610, 287 y 243 nm. Asimismo, no se observan señales adicionales de absorción, particularmente se resalta la ausencia del punto isobestico en 251 nm. Este resultado sugiere carencia de intermediarios de reacción, como el ácido sulfónico isatinico y el ácido 2-amino-5 sulfobenzóico.^{184,269,270} Adicionalmente, esto puede indicar que durante la reacción fotocatalítica el IC se mineraliza directamente, sin embargo, esto debe corroborarse mediante análisis de carbono orgánico total (TOC).

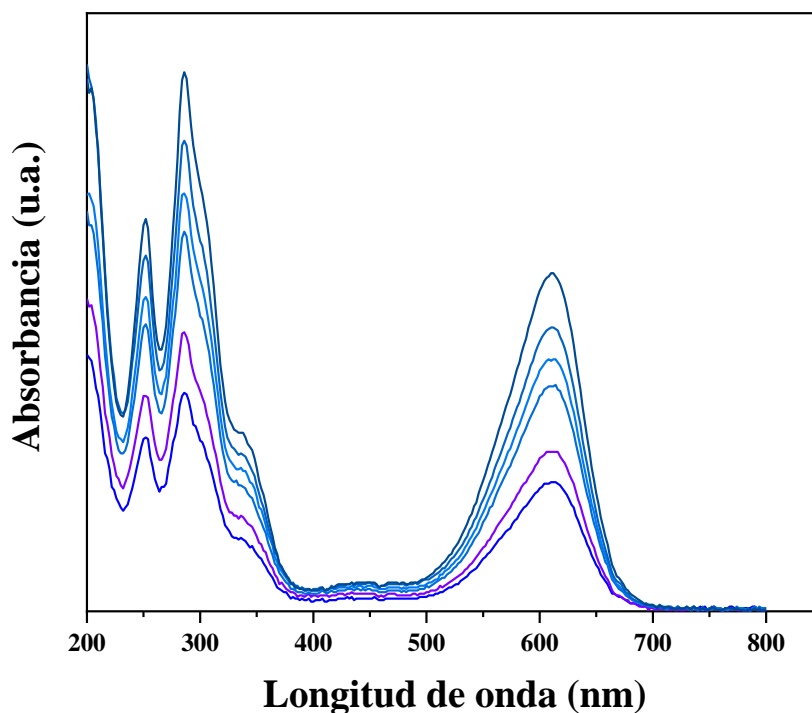


Figura 6.24 Espectros de degradación de IC bajo luz visible empleando al semiconductor Ni-Ti-NT.

Al comparar el cambio en la concentración relativa de índigo carmín obtenido para cada uno de los semiconductores, (Tabla 6.8 y Figura 6.25) se encontró el siguiente acomodo: Ni-Ti-NT > Cu-Ti-NT > Co-Ti-NT > Fe-Ti-NT > Ti-NT. El incremento de la descomposición de

IC al emplear los materiales M-Ti-NT se relaciona con la coexistencia de distintos fenómenos, los cuales se enuncian al final de los resultados de degradación de ibuprofeno.

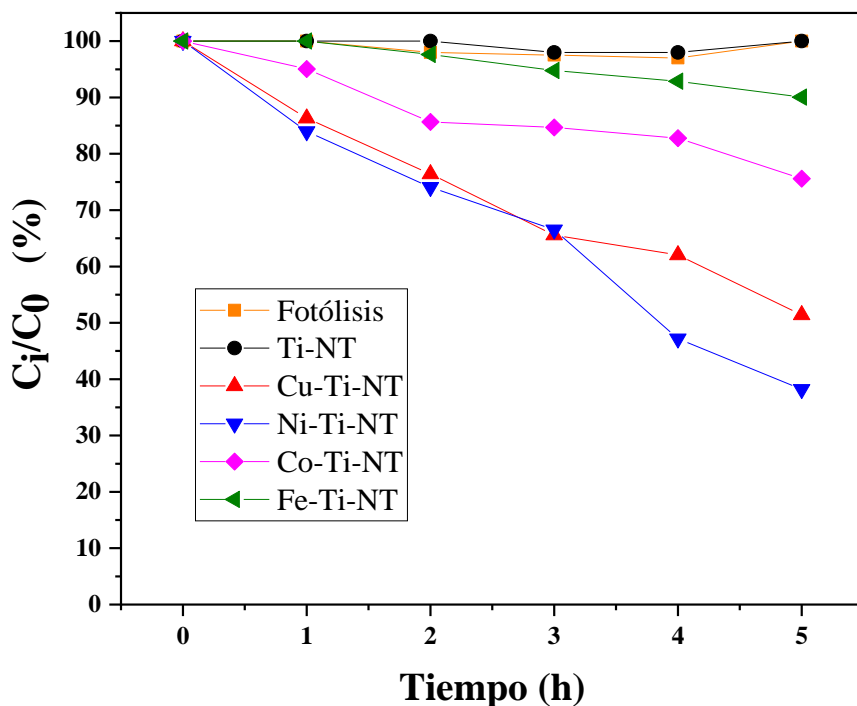


Figura 6.25. Cambio en la concentración relativa de índigo carmín durante las reacciones fotocatalíticas bajo luz visible empleando los materiales Ti-NT y M-Ti-NT.

Con la finalidad de ahondar en el análisis de la descomposición fotocatalítica de IC se estudió el modelo cinético asociado a la reacción. Para ello se consideró como premisa el modelo de pseudo-primer-orden.²⁷¹ (Ecuación 6.1, Figura 6.26 y Tabla 6.8)

$$\ln \frac{C_0}{C_i} = \ln C_0 - k t \quad (6.1)$$

C_0 la concentración inicial, C_i la concentración al tiempo t y k la constante de reacción.

El análisis cinético se hizo considerando las tres primeras horas de reacción, cuando se tiene prácticamente una concentración óptima y constante del contaminante.²⁷¹

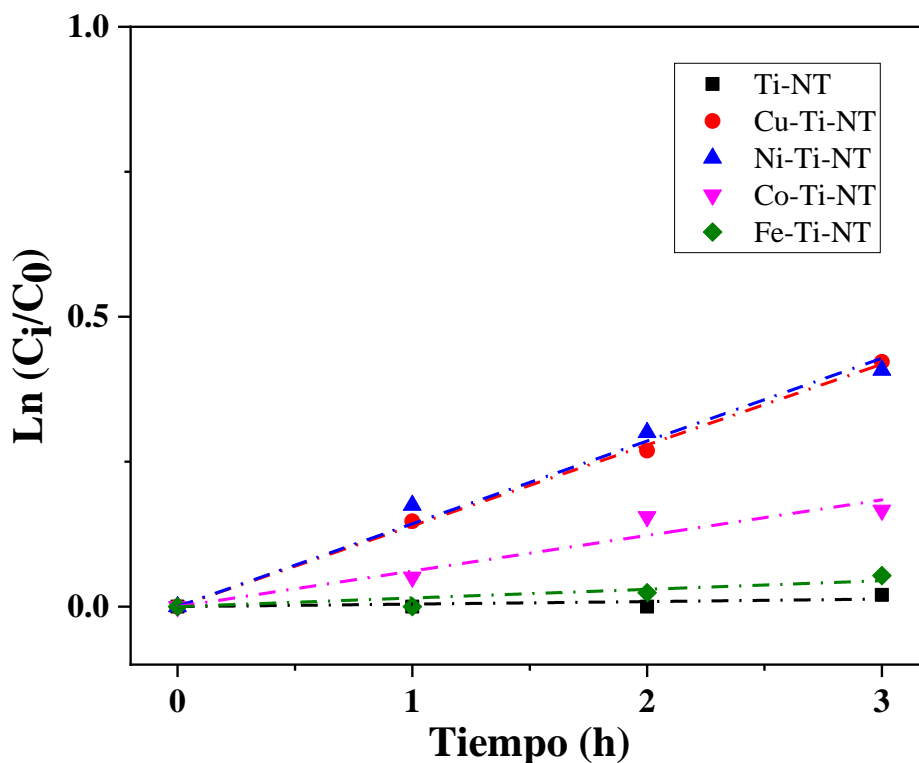


Figura 6.26. Gráficas para el estudio del tipo de cinética asociada a la degradación de IC bajo luz visible.

Los valores calculados para las constantes de correlación (R^2) y de reacción (k) se muestran en la Tabla 6.8. De estos resultados se confirma que la tasa de degradación de IC al utilizar el semiconductor prístino es cero. Asimismo, se exhibe que los semiconductores modificados con hierro y cobalto son los que presentan la menor tasa de degradación del IC. Esto contrasta con los resultados de producción de radicales hidroxilo ya que dichos fotocatalizadores mostraron una producción similar a la de los otros materiales modificados. Una posible razón para este comportamiento es que estos semiconductores tengan menor afinidad para adsorber a la molécula de IC en su superficie.¹⁸⁴ Por otro lado, los fotocatalizadores con níquel y cobre presentan una constante de rapidez de 0.143 y 0.140, respectivamente, lo cual señala que la tasa de descomposición de IC de ambos semiconductores es similar.

Finalmente, se observa de la Tabla 6.8 que ninguno de los semiconductores modificados es capaz de remover completamente la molécula de IC del medio en las condiciones a las que se realizaron los experimentos. Este resultado señala que, pese a las modificaciones en las

propiedades de los fotocatalizadores M-Ti-NT no se alcanzó la descomposición total de la molécula modelo.

Tabla 6.8. Degradación máxima de IC bajo luz visible, ajuste lineal y constante k del ajuste lineal para conocer el tipo de cinética asociada.

Muestra	Degradación visible IC (%)	R²	k (h⁻¹)
Fotólisis	0	-	-
Ti-NT	0	0.802	0.004
Cu- Ti-NT	49	0.999	0.140
Ni- Ti-NT	62	0.998	0.143
Co- Ti-NT	15	0.987	0.064
Fe- Ti-NT	10	0.950	0.014

b) Degradación de Ibuprofeno

Irradiación UV

El estudio de la degradación de ibuprofeno (IB), se realizó por cinco horas utilizando disoluciones a pH neutro con una concentración de IB de 130 ppm para luz UV (254 nm) y de 10 ppm para luz visible (370-800 nm). La descomposición de IB se evaluó por la disminución en la intensidad del pico en 222 nm del espectro de absorbancia característica de la molécula contaminante.^{38,45,272,273} Para encontrar la cantidad óptima de fotocatalizador se hicieron pruebas de adsorción y rendimiento fotocatalítico como en el caso anterior se utilizaron tres porciones de material (0.010 g, 0.020 g y 0.030 g) y se eligió la primera de ellas (0.04 gL⁻¹). Los espectros colectados en la prueba de adsorción de IB con 0.010 g de fotocatalizador, no mostraron cambios en la magnitud de las señales. El porcentaje de degradación reportado en la Tabla 6.9 considera la contribución del fenómeno fotolítico.

En las pruebas bajo luz UV la reacción fotocatalítica mostró cambios en la intensidad de los espectros colectados, logrando una degradación máxima del 30%. (Tabla 6.9, Figura 9.15 Apéndice)

Las curvas de degradación de IB colectadas para los distintos fotocatalizadores, mostraron un desempeño similar por lo que presentan como ejemplo, los resultados del material Co-Ti-NT (Figura 6.27). En esta gráfica se exhibe la evolución de la intensidad del pico principal (222 nm) y el crecimiento de la señal entre 250 y 275 nm, la cual está relacionada a la aparición de distintos intermediarios de la reacción, entre los cuales se encuentra el IBAF.^{38,45,252,272,273} Esta señal secundaria presenta un máximo después de dos horas de reacción en ~264 nm y se mantiene estable hasta las tres horas, para finalmente disminuir después de este tiempo de reacción. Este fenómeno sugiere que, después de tres horas los subproductos de degradación formados comienzan a descomponerse a la par que la molécula de ibuprofeno.^{45,272}

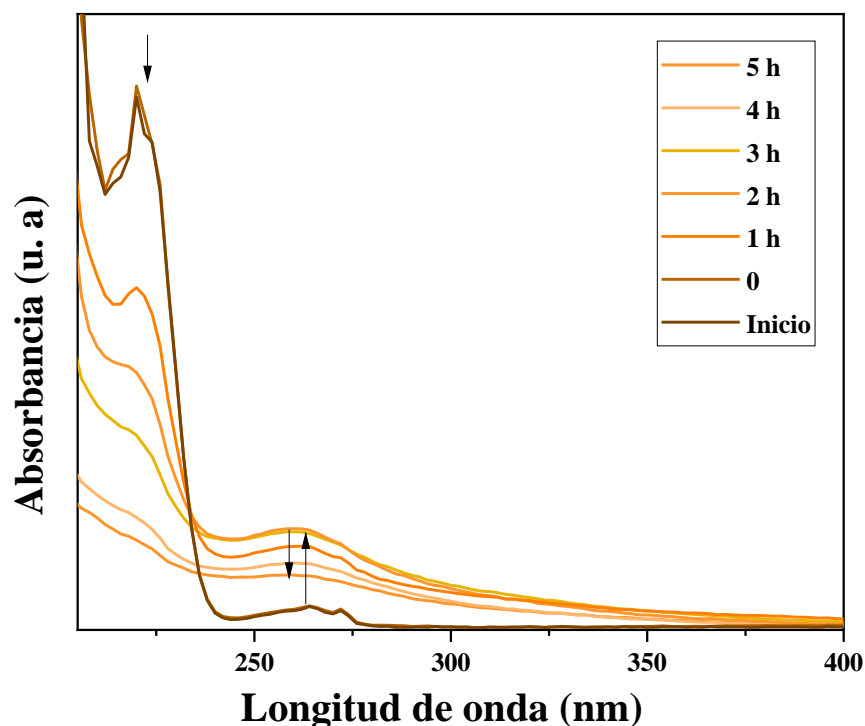


Figura 6.27. Curvas de degradación de ibuprofeno bajo luz UV empleando Co-Ti-NT

En la Figura 6.28 se muestra el cambio de la concentración relativa de IB para los distintos semiconductores. En esta gráfica se aprecia como al adicionar cualquiera de los

fotocatalizadores al medio de reacción, se incrementa la descomposición relativa del contaminante. El material que logra la mayor descomposición de IB al cabo de 5 horas de reacción, es el modificado con cobalto, alcanzando una degradación 53% mayor que la fotólisis.

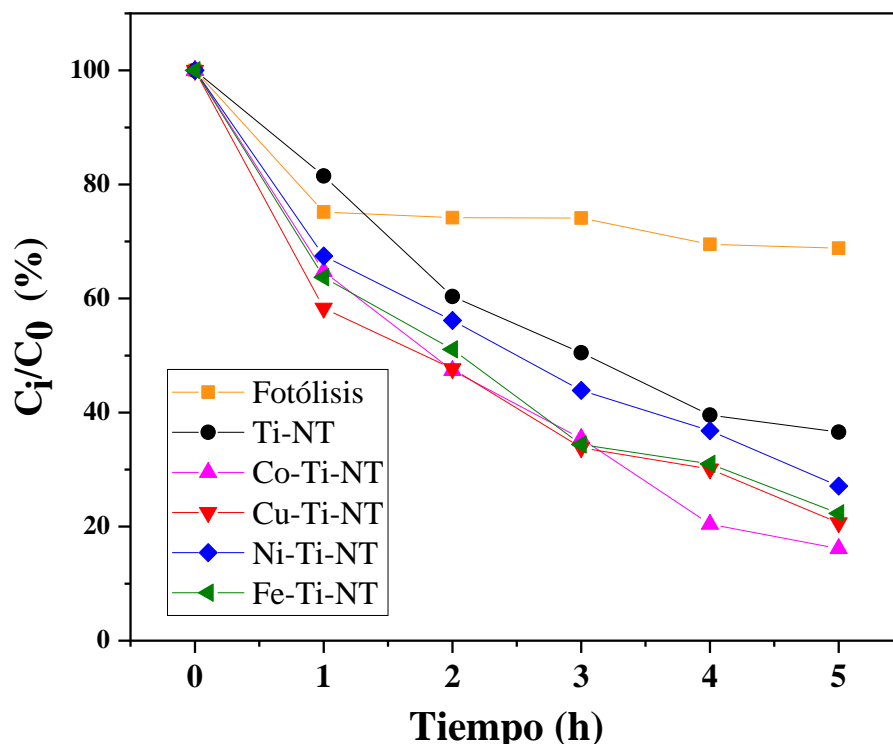


Figura 6.28. Cambio en la concentración relativa de ibuprofeno durante las reacciones fotocatalíticas bajo luz UV empleando los materiales Ti-NT y M-Ti-NT.

La cinética de la descomposición fotocatalítica de IB bajo luz UV se estudió usando un modelo de pseudo-primer-orden.²⁷¹ (Ecuación 6.1 y Figura 6.29) Los valores obtenidos para las constantes de correlación (R^2) y de reacción (k) se muestran en la Tabla 6.9.

Al comparar las tasas de degradación de IB se observa que pese a que el material modificado con cobre no mostró el mayor porcentaje de degradación de IB (50%), el valor de la constante de reacción señala que este semiconductor es el fotocatalizador con la tasa de descomposición más rápida. Asimismo, se exhibe que los semiconductores con hierro y cobalto tienen la misma tasa de descomposición (0.360), lo cual indica que el proceso en ambas reacciones

crece a la misma rapidez, esto explica la sutil diferencia entre los máximos de degradación encontrados con los dos materiales, 53 y 48% respectivamente. Finalmente, el material con menor rapidez de degradación es el modificado con níquel.

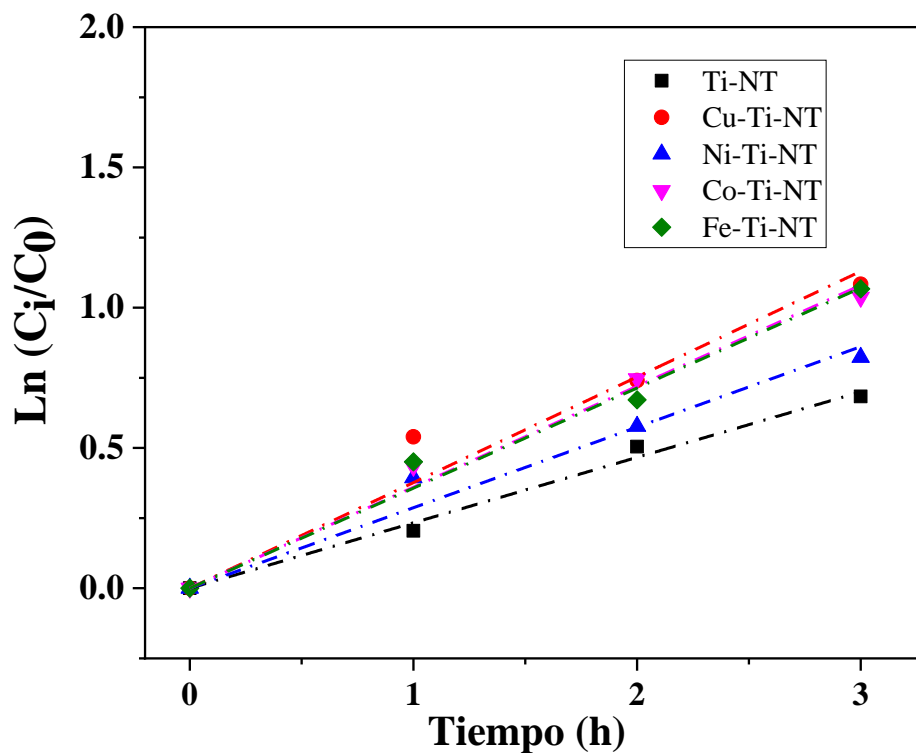


Figura 6.29. Gráficas para el estudio del tipo de cinética asociada a la degradación de ibuprofeno bajo luz UV.

Irradiación Visible

En las pruebas de descomposición de IB bajo luz visible las curvas colectadas vía fotólisis y fotocátalisis con el material Ti-NT no presentaron cambios en la intensidad de los picos del espectro característico de la molécula, indicando que no se produce degradación. Por el contrario, las curvas de descomposición de IB usando como fotocatalizadores los materiales M-Ti-NT mostraron un comportamiento similar al sugerido en la Figura 6.30.

En esta gráfica únicamente se aprecia la disminución de la intensidad del pico en 222 nm, en contraste con lo obtenido con luz UV donde se observó una señal por arriba de este valor que evolucionaba con el tiempo y se asociaba a los subproductos de reacción.^{38,45,252,272,273} Este

resultado puede obedecer a que la cantidad de subproductos de reacción al cabo de 5 horas de reacción no es suficiente para ser detectado.

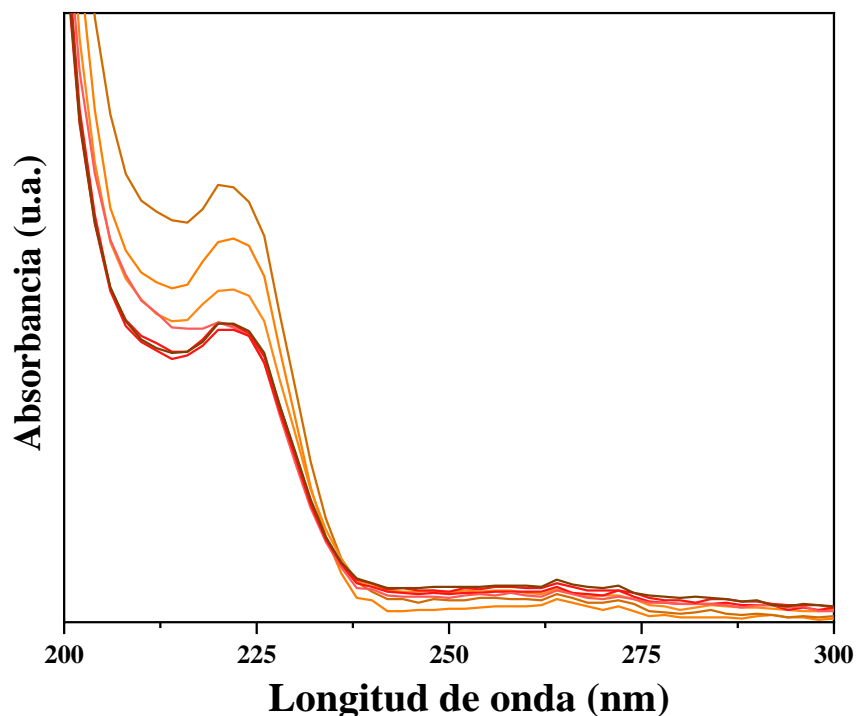


Figura 6.30. Curvas de degradación de ibuprofeno bajo luz visible empleando Co-Ti-NT

En la Figura 6.31 se muestra el cambio de la concentración relativa de IB con el tiempo. En esta gráfica se aprecia que al emplear los fotocatalizadores modificados se incrementa la degradación de IB, siendo el semiconductor modificado con cobre, el que degrada 33% más de lo logrado vía fotólisis. (Tabla 6.9.) Es importante notar que el fotocatalizador con mayor degradación de IB bajo luz UV y visible no es el mismo. No obstante, en ambos estudios los materiales que descomponen el mayor porcentaje de este contaminante son los modificados con cobre y cobalto, asimismo la diferencia entre la cantidad de molécula prueba degradada bajo luz UV y visible es de 3 y 4%, respectivamente.

La sencilla desigualdad de degradación de ibuprofeno entre los materiales Cu-Ti-NT, Co-Ti-NT y Fe-Ti-NT se asocia con la modesta diferencia de las tasas de producción de especies hidroxilo bajo luz visible.

En cuanto al material que presentó menor descomposición de IB, al igual que en el estudio bajo luz UV, fue el modificado con níquel, este resultado se atribuye a que al conformar la heteroestructura con oxido de níquel la afinidad de adsorción entre la molécula de ibuprofeno y la superficie del material Ni-Ti-NT disminuye. ¹⁸⁴

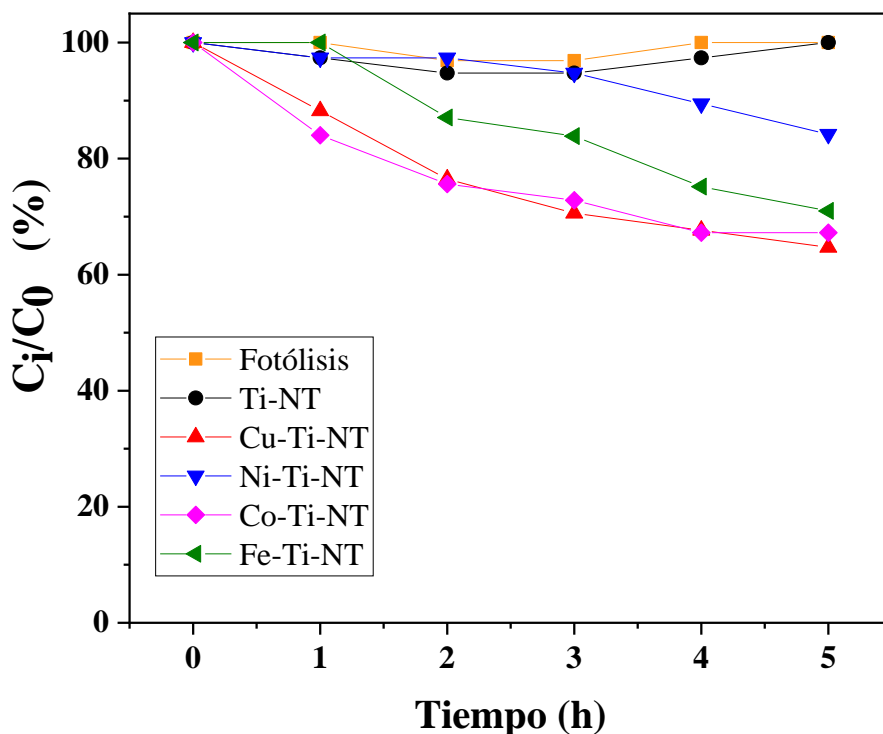


Figura 6.31. Cambio en la concentración relativa de ibuprofeno durante las reacciones fotocatalíticas bajo luz visible empleando los materiales Ti-NT y M-Ti-NT.

Finalmente, para el estudio de las cinéticas de reacción se empleó la Ecuación 6.1.²⁵² (Tabla 6.9 y Figura 6.32) Los valores obtenidos para las constantes de correlación (R^2) y reacción (k) se muestran en la Tabla 6.9.

Al comparar la tasa de degradación de IB calculada para el semiconductor prístino, contra la encontrada para los materiales modificados se ratifica que los cambios en las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores incrementan la razón de descomposición de la molécula contaminante. La cual alcanza el máximo con el fotocatalizador modificado con cobre (0.13), este resultado coincide con lo advertido en las pruebas de degradación bajo luz UV y explica porque el semiconductor con cobre es el que presentó mayor descomposición

de IB bajo luz visible. Asimismo, se observa que los semiconductores con cobalto y hierro poseen las subsecuentes tasas de descomposición de IB, lo cual concuerda con lo encontrado en las pruebas bajo luz UV. Finalmente, en ambos sistemas el material con menor rapidez de degradación es el modificado con níquel.

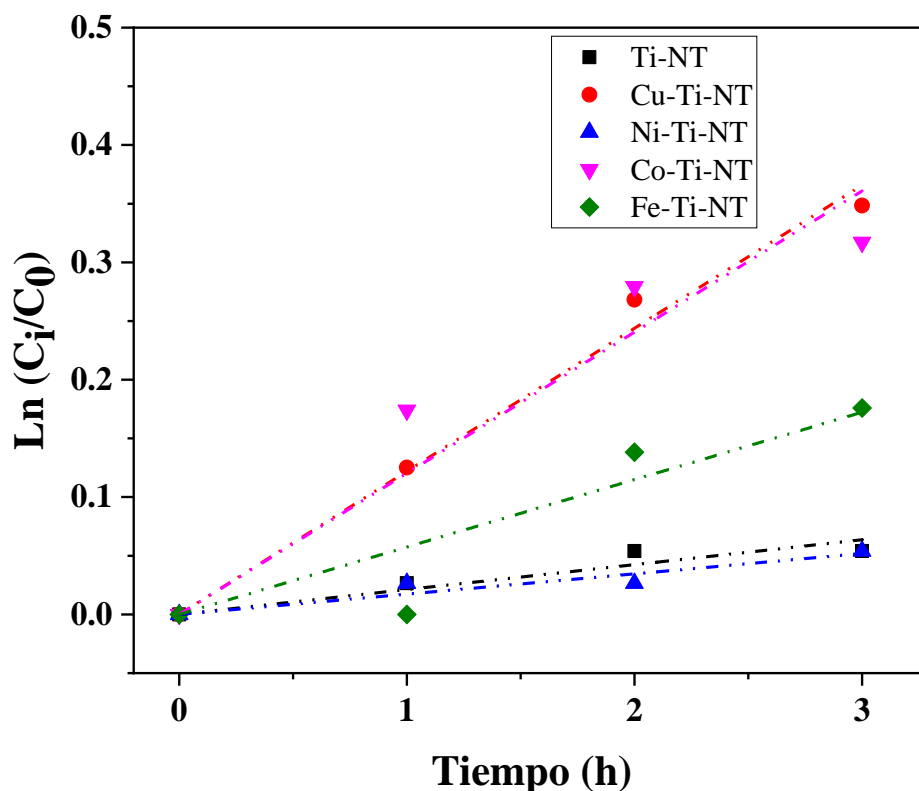


Figura 6.32. Cinéticas de degradación de ibuprofeno bajo luz visible.

Al analizar la tasa de degradación y la rapidez de cada reacción se advierte que, en comparación con lo obtenido en la prueba fotolítica bajo luz UV, trabajar con fotocatalizadores modificados incrementa hasta en un 53% la tasa de descomposición de la molécula modelo y en un 63% la rapidez de la degradación. Igualmente, en las pruebas bajo luz visible se encontró que emplear los materiales M-Ti-NT mejora la degradación de ibuprofeno en un 37 % y aumenta la rapidez de la reacción. Sin embargo, pese al crecimiento de ambos parámetros en ninguno de los sistemas fue posible remover completamente la molécula de IB. Esto indica que, a pesar de las modificaciones en las propiedades

optoelectrónicas de estos fotocatalizadores no se logró la descomposición total de la molécula contaminante.

Tabla 6.9. Degradación máxima de ibuprofeno bajo luz UV y visible, ajuste lineal y constante k del ajuste lineal para conocer el tipo de cinética asociada.

Muestra	Degradación UV IB (%)	R²	k (h⁻¹)	Degradación visible IB (%)	R²	k (h⁻¹)
Fotólisis	30	-	-	0	-	-
Ti-NT	32	0.997	0.233	0	0.960	0.002
Cu- Ti-NT	50	0.990	0.380	37	0.995	0.130
Ni- Ti-NT	42	0.990	0.290	16	0.964	0.017
Co- Ti-NT	53	0.990	0.360	33	0.970	0.120
Fe- Ti-NT	48	0.990	0.360	30	0.92	0.060

Al comparar la tasa y eficiencia de degradación de las pruebas fotocatalíticas de descomposición de IC e IB empleando semiconductores M-Ti-NT se concluye que el incremento en ambos parámetros, comparado con los resultados obtenidos para el material prístino, se debe a: i) la posibilidad de crear simultáneamente al par hueco-electrón en el bulto del semiconductor y en los óxidos metálicos, la cual acontece a longitudes de onda superiores a los 400 nm; ii) el detrimento en la recombinación directa del par hueco-electrón; iii) el aumento en la cantidad de portadores de carga; iv) y el crecimiento en la producción de especies hidroxilo.

Asimismo, se encontró que el material que degrada más rápidamente y en un alto porcentaje a ambas moléculas es el modificado con cobre. Esto se atribuye a que al incorporar cationes Cu²⁺ dentro de la red cristalina del Ti-NT se promovió la formación de especies hidroxilo, así como la reducción de O₂ mediante un proceso multielectrónico.¹³⁸

Simultáneamente debido a que el potencial de la banda de conducción del CuO es más anódico que el de la banda de conducción del Ti-NT al formar la heteroestructura las condiciones termodinámicas favorecen la migración de electrones de la banda de conducción del CuO al bulto del semiconductor.¹³⁸ En el caso en el cual se estudian sistemas bajo luz UV ambos semiconductores se fotoactivan, sin embargo, si la energía incidente prioriza la

fotoactivación del óxido de cobre el fenómeno descrito anteriormente cobra mayor relevancia. Asimismo, en se incrementó el transporte de carga en la interfaz y la fotoactivación con luz de longitud de onda menos energética.^{140,146}

Aun cuando en ninguno de los estudios fotocatalíticos se logró la completa remoción de la molécula prueba, estos resultados brindan una primera aproximación al desempeño fotocatalítico de los materiales Ti-NT y M-Ti-NT en la remoción de IC e IB bajo luz UV o visible. De igual manera los resultados encontrados no implican que al estudiar a los materiales M-Ti-NT en otras reacciones de descomposición fotocatalítica no se logre eliminar completamente la molécula modelo.

c) Fotoreducción de CO₂

La evaluación de la eficiencia fotocatalítica en la reducción de CO₂ se hizo mediante el análisis de productos líquidos por HPLC, (HCOOH, HCOH, CH₃OH y CH₃CH₂OH). (Tabla 6.10.) Es importante tener en cuenta que un porcentaje de los productos de reacción se forman en fase gas, sin embargo, en las pruebas realizadas en este trabajo no fue posible cuantificar dicha contribución.

En la Tabla 6.10 se observa que no existe aporte fotocatalítico en la fotoreducción de CO₂ hacia los distintos productos, lo cual indica que la cantidad encontrada de producto se debe completamente al fenómeno fotocatalítico.

En concordancia con lo advertido en la literatura para sistemas basados en Ti-NT, los semiconductores estudiados tienen como producto principal ácido fórmico (HCOOH).²⁰² Para esta molécula el semiconductor prístino y el material Ni-Ti-NT presentaron la máxima conversión (330 y 333 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$), con un ligero incremento por parte del material modificado. Los semiconductores Fe-Ti-NT, Co-Ti-NT y Cu-Ti-NT tuvieron menor facilidad para la generación de HCOOH, esto se asocia al valor energético de la barrera de formación de ácido fórmico, el cual es tal que vuelve menos favorable la creación de este producto.¹⁹⁹

En el semiconductor prístino y modificado con cobalto la ausencia de productos líquidos distintos al ácido fórmico se relaciona principalmente con la poca afinidad entre las

moléculas del medio y la superficie del semiconductor, así como al valor energético de la barrera de formación de HCOH, CH₃OH y CH₃CH₂OH en estos materiales.^{53,199,202,203,274}

Pese a que en el semiconductor Co-Ti-NT el valor del potencial de la banda de conducción del CoO es más anódico que el de la banda de conducción del Ti-NT lo cual favorece la migración de electrones de la banda de conducción del CoO al bulto del semiconductor e incrementa la densidad y tiempo de vida de los portadores de carga la poca adsorción de las especies del medio de reacción en la superficie del fotocatalizador impide la formación de los productos líquidos estudiados.

En las pruebas de fotoreducción con el semiconductor Cu-Ti-NT se cuantificaron tres productos de reacción (HCOOH, CH₃OH y CH₃CH₂OH). Al comparar la cantidad generada de cada uno de ellos se exhibe claramente la formación selectiva de metanol. Este fenómeno se vincula a la capacidad de las nanopartículas de CuO para generar radicales metilo (CH₃•). Estos radicales se crean a partir de la interacción de los electrones fotogenerados en el bulto los cuales al llegar a la superficie del CuO reducen a las moléculas de CO₂ y crean especies CO₂•-. Posteriormente, los radicales CO₂•- interaccionan con los átomos de hidrógeno del medio (provistos en exceso por las nanopartículas de CuO) y forman radicales metilo. Finalmente, las especies metilo reaccionan con los radicales hidroxilo y forman CH₃OH.^{147,227}

Por otro lado, al emplear el material Fe-Ti-NT se observó la producción de todos los productos de reacción, no obstante, en algunos casos la cantidad generada es poca (CH₃CH₂OH 0.8 μmolg⁻¹h⁻¹). Este resultado señala que, aunque las pruebas electroquímicas indican que este fotocatalizador es el que posee una banda de conducción con mayor potencial de reducción, esta condición se ve posiblemente opacada por la poca afinidad entre las moléculas del medio y la superficie del semiconductor.

Finalmente, en las pruebas fotocatalíticas con el semiconductor Ni-Ti-NT se observó la presencia de todos los productos de reacción. Esta característica se atribuyó a la mejora en la selectividad de CO₂, consecuencia de la formación de la heteroestructura con NiO,¹⁵⁶ lo que en conjunto con el incremento de la densidad y tiempo de vida de los portadores de carga y el valor energético de la barrera de formación de HCOOH, HCOH, CH₃OH y CH₃CH₂OH en este material,^{199,275} aumentó el rendimiento de fotoreducción de CO₂.

Tabla 6.10. Productos de valor agregado generados mediante fotorreducción de CO₂ empleando Ti-NT y M-Ti-NT.

Muestra	$\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$			
	HCOOH	HCOH	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH
Fotólisis	0	0	0	0
Ti-NT	330.2	0	0	0
Cu-Ti-NT	154.6	0	15.0	1.2
Ni-Ti-NT	333.8	3.2	13.2	12.6
Co-Ti-NT	263.7	0	0	0
Fe-Ti-NT	308.4	2.4	5.1	0.8

De los resultados de fotoreducción de CO₂ se sugiere que introducir cationes de Cu²⁺, Ni²⁺ y Fe³⁺ puede promover la reducción de CO₂ mediante un proceso multielectrónico.¹³⁸ Asimismo al conformar las heteroestructuras con CuO, NiO y FeO se incrementa la afinidad hacia la molécula de CO₂ así como la selectividad hacia los productos de reducción estudiados. En particular, se advierte que con el CuO la fotorreducción de CO₂ se orienta hacia la formación selectiva de metanol.

En suma, el estudio de las propiedades de los materiales Ti-NT y M-Ti-NT mostró que al modificar el semiconductor prístino (Ti-NT), mediante la formación de la heteroestructura con los óxidos metálicos y la simultánea inserción de los cationes metálicos en la red cristalina, las propiedades estructurales y morfológicas se conservan en los materiales modificados además de que sus propiedades optoelectrónicas se transforman. Este fenómeno repercutió directamente en el transporte de carga, la fotoactivación de los semiconductores y el potencial de las bandas de valencia y conducción.

Asimismo, se advierte que el material con mayor rapidez de reacción para la degradación de índigo carmín e ibuprofeno es el modificado con cobre y que la incompleta descomposición de las moléculas modelo puede deberse a la poca adsorción de las mismas sobre la superficie del fotocatalizador. Por otro lado, en las pruebas de reducción de CO₂ la cuantificación de los productos líquidos dio un panorama general del desempeño de los materiales Ti-NT y M-Ti-NT en esta prueba, del cual resalta la selectividad del Cu-Ti-NT para la formación de metanol y la cualidad del Ni-Ti-NT para generar todos los productos obtenidos.

Conclusiones

La síntesis por intercambio iónico es un método asequible para incorporar cationes Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{3+} a la red cristalina de los titanatos nanotubulares y simultáneamente formar heteroestructuras con los óxidos metálicos correspondientes (CuO , NiO , CoO y Fe_2O_3).

La modificación simultánea del Ti-NT prístino, mediante la inserción de cationes de metales de transición en su estructura cristalina y la conformación de la heteroestructura con óxidos metálicos, transformó las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores.

Incorporar cationes de metales de transición a la red cristalina del material prístino genera una banda deslocalizada de orbitales $3d$ que extiende el borde de absorción hacia la región visible del espectro electromagnético. Esto acortó el valor de la brecha energética prohibida de 3.3 eV hasta 1.5 eV (Ti-NT y Fe-Ti-NT) y permitió que los semiconductores modificados se fotoactiven con longitudes de onda menos energéticas a la requerida en el material Ti-NT. Asimismo, los estados energéticos adicionales funcionaron como trampas y disminuyeron el decaimiento directo del electrón, lo cual podría significar el aumento del tiempo de vida del par hueco-electrón.

La conformación de la heteroestructura con los óxidos metálicos amplió la absorción de luz en la parte visible del espectro electromagnético y la densidad de portadores de carga. Asimismo, esta modificación favoreció la migración de electrones de la banda de conducción del MO a la banda de conducción del bulbo del semiconductor y simultáneamente la migración de huecos del bulbo al MO, mecanismo que disminuyó la recombinación directa del par hueco-electrón y se supone incrementa el tiempo de vida del par hueco-electrón. En los materiales Cu-Ti-NT, Ni-Ti-NT y Co-Ti-NT el potencial de la banda de conducción del MO favoreció las condiciones termodinámicas para la migración de los electrones de la banda de conducción del óxido metálico al bulbo.¹³⁸

De las reacciones fotocatalíticas de degradación de IC e IB se encontró que emplear los materiales M-Ti-NT incrementa la descomposición de IB e IC bajo luz UV o visible.

El material modificado con cobre fue el que presentó mayor rapidez de degradación y alto porcentaje de descomposición de ambas moléculas. Lo cual se debió a que al incorporar cationes Cu^{2+} dentro de la red cristalina del Ti-NT se promovió la formación de especies hidroxilo y la reducción de O_2 mediante un proceso multielectrónico. Además de que al conformar la heteroestructura con el CuO se incrementó la fotosensibilidad hacia la luz visible y se favoreció la migración de electrones de la banda de conducción del CuO al bulto del semiconductor, al tiempo que la adsorción en la superficie del semiconductor de las moléculas contaminantes no se comprometió.

A pesar de que no se logró la completa remoción de las moléculas prueba, cabe resaltar que no hay estudios previos de degradación de IC e IB con fotocatalizadores basados en Ti-NT por lo cual la investigación realizada sirve como primera aproximación para conocer el desempeño de los materiales M-Ti-NT en estas pruebas fotocatalíticas.

En las reacciones de fotoreducción de CO_2 se encontró que los semiconductores estudiados producen mayoritariamente ácido fórmico.

Al emplear los materiales modificados con cobre, níquel y hierro se incrementó la producción de HCOOH , CH_3OH y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Fenómeno que se atribuyó a que la inserción de cationes de metales de transición promovió la reducción de CO_2 mediante un proceso multielectrónico y a que la conformación de las heteroestructuras con CuO, NiO y Fe_2O_3 aumentó la afinidad del fotocatalizador hacia la molécula de CO_2 .

De igual modo modificar el material prístino con cobalto no favorece la afinidad hacia la molécula de CO_2 .

Bibliografía

- 1 P. Kar, S. Zeng, Y. Zhang, E. Vahidzadeh, A. Manuel, R. Kisslinger, K. M. Alam, U. K. Thakur, N. Mahdi, P. Kumar and K. Shankar, *Appl Catal B*, 2019, **243**, 522–536.
- 2 N. Fajrina and M. Tahir, *Int J Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 540–577.
- 3 W.-N. Wang, J. Soulis, Y. J. Yang and P. Biswas, *Aerosol Air Qual Res*, 2014, **14**, 533–549.
- 4 J. K. Stolarczyk, S. Bhattacharyya, L. Polavarapu and J. Feldmann, *ACS Catal*, 2018, **8**, 3602–3635.
- 5 Y. Qu and X. Duan, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2568–2580.
- 6 A. Crake, K. C. Christoforidis, R. Godin, B. Moss, A. Kafizas, S. Zafeiratos, J. R. Durrant and C. Petit, *Appl Catal B*, 2019, **242**, 369–378.
- 7 X. Van Doorslaer, P. M. Heynderickx, K. Demeestere, K. Debevere, H. Van Langenhove and J. Dewulf, *Appl Catal B*, 2012, **111–112**, 150–156.
- 8 H. Ahmad, S. K. Kamarudin, L. J. Minggu and M. Kassim, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **43**, 599–610.
- 9 Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, W. Hu and F. Deng, *J Solid State Chem*, 2005, **178**, 1395–1405.
- 10 N. Liu, X. Chen, J. Zhang and J. W. Schwank, *Catal Today*, 2014, **225**, 34–51.
- 11 C. L. Wong, Y. N. Tan and A. R. Mohamed, *J Environ Manage*, 2011, **92**, 1669–1680.
- 12 R. Doong, S. Chang and C. Tsai, *Appl Catal B*, 2013, **129**, 48–55.
- 13 D. v. Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, L. Torrente-Murciano, J. M. Friedrich and F. C. Walsh, *Top Catal*, 2006, **39**, 151–160.
- 14 D. Wu, Y. Chen, J. Liu, X. Zhao, A. Li and N. Ming, *Appl Phys Lett*, 2005, **87**, 11–13.
- 15 M. Humayun, F. Raziq, A. Khan and W. Luo, *Green Chem Lett Rev*, 2018, **11**, 86–102.
- 16 S. K. Mohapatra, S. Banerjee and M. Misra, *Nanotechnology*, , DOI:10.1088/0957-4484/19/31/315601.
- 17 S. Kashiwaya, C. Olivier, J. Majimel, A. Klein, W. Jaegermann and T. Toupance, *ACS Appl Nano Mater*, 2019, **2**, 4793–4803.
- 18 Y. He, W. Chen, X. Zheng, X. Wang and X. Huang, *Science of the Total Environment*, 2013, **447**, 248–254.
- 19 K. M. Gani, N. Hlongwa, T. Abunama, S. Kumari and F. Bux, *Chemosphere*, 2021, **269**, 128737.
- 20 D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart and R. S. Ward, *Environmental Pollution*, 2012, **163**, 287–303.
- 21 T. Ternes, A. Joss and J. Oehlmann, *Water Res*, 2015, **72**, 1–2.
- 22 M. la Farré, S. Pérez, L. Kantiani and D. Barceló, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 2008, **27**, 991–1007.
- 23 C. Peña-Guzmán, S. Ulloa-Sánchez, K. Mora, R. Helena-Bustos, E. Lopez-Barrera, J. Alvarez and M. Rodríguez-Pinzón, *J Environ Manage*, 2019, **237**, 408–423.
- 24 C. J. Houtman, *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 2010, **7**, 271–295.
- 25 Q. Bu, B. Wang, J. Huang, S. Deng and G. Yu, *J Hazard Mater*, 2013, **262**, 189–211.

- 26 Y. Li, G. Zhu, W. Jern and S. Keat, *Science of the Total Environment*, 2014, **468–469**, 908–932.
- 27 M. Gavrilescu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos and F. Fava, *N Biotechnol*, 2015, **32**, 147–156.
- 28 L. H. M. L. M. Santos, A. N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-matos and M. C. B. S. M. Montenegro, 2010, **175**, 45–95.
- 29 K. Kümmerer, *J Environ Manage*, 2009, **90**, 2354–2366.
- 30 R. R. Giri, H. Ozaki, S. Ota, R. Takanami and S. Taniguchi, *Int. J. Environ. Sci. Tech*, 2010, **7**, 251–260.
- 31 V. K. Parida, D. Saidulu, A. Majumder, A. Srivastava, B. Gupta and A. K. Gupta, *J Environ Chem Eng*, 2021, **9**, 105966.
- 32 M. Vautier, C. Guillard and J. M. Herrmann, *J Catal*, 2001, **201**, 46–59.
- 33 M. F. Chowdhury, S. Khandaker, F. Sarker, A. Islam, M. T. Rahman and M. R. Awual, *J Mol Liq*, 2020, **318**, 114061.
- 34 A. Turcanu and T. Bechtold, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, **15**, 1875–1884.
- 35 D. F. M. Oliveira, P. S. Batista, P. S. Muller, V. Velani, M. D. Frana, D. R. De Souza and A. E. H. Machado, *Dyes and Pigments*, 2012, **92**, 563–572.
- 36 J. Wilkinson, P. S. Hooda, J. Barker, S. Barton and J. Swinden, *Environmental Pollution*, 2017, **231**, 954–970.
- 37 V. G. Samaras, N. S. Thomaidis, A. S. Stasinakis, G. Gatidou and T. D. Lekkasa, *Int J Environ Anal Chem*, 2010, **90**, 219–229.
- 38 H. R. Buser, T. Poiger and M. D. Muller, *Environ Sci Technol*, 1999, **33**, 2529–2535.
- 39 D. Chen, M. Sivakumar and A. K. Ray, 2000, **8**, 505–550.
- 40 A. O. Ibhaddon and P. Fitzpatrick, 2013, 189–218.
- 41 J. Meinhardt, J. Radke, C. Dittmayer, J. Franz, C. Thomas, R. Mothes, M. Laue, J. Schneider, S. Brünink, S. Greuel, M. Lehmann, O. Hassan, T. Aschman, E. Schumann, R. L. Chua, C. Conrad, R. Eils, W. Stenzel, M. Windgassen, L. Rößler, H. H. Goebel, H. R. Gelderblom, H. Martin, A. Nitsche, W. J. Schulz-Schaeffer, S. Hakroush, M. S. Winkler, B. Tampe, F. Scheibe, P. Körtvélyessy, D. Reinhold, B. Siegmund, A. A. Köhl, S. Elezkurtaĵ, D. Horst, L. Oesterhelweg, M. Tsokos, B. Ingold-Heppner, C. Stadelmann, C. Drosten, V. M. Corman, H. Radbruch and F. L. Heppner, *Nat Neurosci*, 2021, **24**, 168–175.
- 42 D. Di Baccio, F. Pietrini, P. Bertolotto, S. Pérez, D. Barcelò, M. Zacchini and E. Donati, *Science of the Total Environment*, 2017, **584–585**, 363–373.
- 43 O. M. Rodriguez-Narvaez, J. M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke and E. R. Bandala, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **323**, 361–380.
- 44 N. Miranda-García, S. Suárez, M. I. Maldonado, S. Malato and B. Sánchez, *Catal Today*, 2014, **230**, 27–34.
- 45 G. Ruggeri, G. Ghigo, V. Maurino, C. Minero and D. Vione, *Water Res*, 2013, **47**, 6109–6121.
- 46 O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, J. N. Lester, N. Voulvoulis and J. N. L. Human, , DOI:10.1080/09593330.2001.11090873.
- 47 D. Zhang, R. M. Gersberg, W. Jern and S. Keat, *Environmental Pollution*, , DOI:10.1016/j.envpol.2013.09.009.
- 48 A. J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah and S. Harrad, *Emerg Contam*, 2017, **3**, 1–16.

- 49 J. Mao, K. Li and T. Peng, *Catal Sci Technol*, 2013, **3**, 2481–2498.
- 50 I. Issa, C. Garlisi, M. Pagliaro, K. Al-ali and G. Palmisano, *Catal Today*, 2020, **340**, 209–224.
- 51 C. Context and F. Directions, 1998, **64**, 61–64.
- 52 K. Li, X. An, K. H. Park, M. Khraisheh and J. Tang, *Catal Today*, 2014, **224**, 3–12.
- 53 O. Ola and M. M. Maroto-Valer, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, **24**, 16–42.
- 54 L. Al-Ghussain, *Environ Prog Sustain Energy*, 2019, **38**, 13–21.
- 55 W. Tu, Y. Zhou and Z. Zou, *Advanced Materials*, 2014, **26**, 4607–4626.
- 56 M. A. W. 3 and Ahmad Tabish 1, 2 , Anish Mathai Varghese 1 and G. N. Karanikolos, 2019, **64**, 61–64.
- 57 W. A. Thompson, E. Sanchez Fernandez and M. M. Maroto-Valer, *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, **8**, 4677–4692.
- 58 H. L. Wu, X. B. Li, C. H. Tung and L. Z. Wu, *Advanced Materials*, , DOI:10.1002/adma.201900709.
- 59 Y. F. Xu, M. Z. Yang, B. X. Chen, X. D. Wang, H. Y. Chen, D. Bin Kuang and C. Y. Su, *J Am Chem Soc*, 2017, **139**, 5660–5663.
- 60 J. Tauc, *J. Non- Crystalilne Solids*, 1972, **10**, 569–585.
- 61 R. López and R. Gómez, *J Solgel Sci Technol*, 2012, **61**, 1–7.
- 62 N. Ghobadi, *Int Nano Lett*, 2013, **3**, 2.
- 63 X. Meng and Z. Zhang, *J Mol Catal A Chem*, , DOI:10.1016/j.molcata.2016.07.030.
- 64 K. Arifin, R. M. Yunus, L. J. Minggu and M. B. Kassim, *Int J Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 4998–5024.
- 65 O. Ola and M. M. Maroto-Valer, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, **24**, 16–42.
- 66 H. Ji, J. Ni, D. Zhao and W. Liu, *ACS ES&T Engineering*, 2022, **2**, 1015–1038.
- 67 C. E. Ekuma, V. I. Anisimov, J. Moreno and M. Jarrell, , DOI:10.1140/epjb/e2013-40949-5.
- 68 M. Balik, V. Bulut and I. Y. Erdogan, *Int J Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 18744–18755.
- 69 A. Lu, Y. Chen, D. Zeng, M. Li, Q. Xie, X. Zhang and D. L. Peng, *Nanotechnology*, , DOI:10.1088/0957-4484/25/3/035707.
- 70 C. Shifu, Z. Sujuan, L. Wei and Z. Wei, *J Hazard Mater*, 2008, **155**, 320–326.
- 71 M. Mendez-Galvan, B. Alcantar-Vazquez, G. Diaz, I. A. Ibarra and H. A. Lara-Garcia, *React Chem Eng*, 2021, **6**, 828–838.
- 72 Y. Y. Gurevich and Y. v Pleskov, *Russian Chemical Reviews*, 1983, **52**, 318–336.
- 73 R. v. Prihod’ko and N. M. Soboleva, *J Chem*, , DOI:10.1155/2013/168701.
- 74 J. C. Colmenares, *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*, 2015, vol. 2015.
- 75 A. Fujishima and X. Zhang, *Comptes Rendus Chimie*, 2006, **9**, 750–760.
- 76 Z. Zhang and J. T. Yates, *Chem Rev*, 2012, **112**, 5520–5551.
- 77 Y. L. Pang, S. Lim, H. C. Ong and W. T. Chong, *Appl Catal A Gen*, 2014, **481**, 127–142.
- 78 H. Li, Y. Zhou, W. Tu, J. Ye and Z. Zou, 2015, 1–16.
- 79 R. Tang, H. Su, Y. Sun, X. Zhang, L. Li, C. Liu, B. Wang, S. Zeng and D. Sun, *Nanoscale Res Lett*, 2016, **11**, 126.

- 80 X. Zhao, Z. Cai, T. Wang, S. E. O'Reilly, W. Liu and D. Zhao, *Appl Catal B*, 2016, **187**, 134–143.
- 81 W. Q. Han, W. Wen, D. Yi, Z. Liu, M. M. Maye, L. Lewis, J. Hanson and O. Gang, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 14339–14342.
- 82 X. Tang, H. Ye, H. Liu, C. Ma and Z. Zhao, *J Solid State Chem*, 2010, **183**, 192–197.
- 83 R. an Doong and C. Y. Liao, *Sep Purif Technol*, 2017, **179**, 403–411.
- 84 H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu and X. Wang, *Chem Soc Rev*, 2014, **43**, 5234–5244.
- 85 S. In, A. Orlov, R. Berg, F. García, S. Pedrosa-Jimenez, M. S. Tikhov, D. S. Wright and R. M. Lambert, *J Am Chem Soc*, 2007, **129**, 13790–13791.
- 86 H. H. Ou, S. L. Lo and C. H. Liao, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 4000–4007.
- 87 Z. Qianqian, B. Tang and H. Guoxin, *J Hazard Mater*, 2011, **198**, 78–86.
- 88 Y. C. Nah, I. Paramasivam and P. Schmuki, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 2698–2713.
- 89 W. Liu, X. Zhao, A. G. L. Borthwick, Y. Wang and J. Ni, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**, 19726–19735.
- 90 A. H. Zaki and M. Lee, , DOI:10.1021/acsomega.9b02229.
- 91 W. Liu, T. Wang, A. G. L. Borthwick, Y. Wang, X. Yin, X. Li and J. Ni, *Science of the Total Environment*, 2013, **456–457**, 171–180.
- 92 L. Song, L. Cao, J. Li, W. Liu, F. Zhang, L. Zhu and G. Su, *J Alloys Compd*, 2011, **509**, 6061–6066.
- 93 X. Wei, H. Wang, G. Zhu, J. Chen and L. Zhu, *Ceram Int*, 2013, **39**, 4009–4016.
- 94 S. Wongkasemjit, C. Piwnuan, H. Maneesuwana, T. Chaisuwan and A. Luengnaruemitchai, *Catal Commun*, 2013, **33**, 51–56.
- 95 G. Pótári, D. Madarász, L. Nagy, B. László, A. Sági, A. Oszkó, A. Kukovecz, A. Erdohelyi, Z. Kónya and J. Kiss, *Langmuir*, 2013, **29**, 3061–3072.
- 96 W. Zhao, X. Wang, H. Sang and K. Wang, *Chin J Chem*, 2013, **31**, 415–420.
- 97 M. Grandcolas, T. Cottineau, A. Louvet, N. Keller and V. Keller, *Appl Catal B*, 2013, **138–139**, 128–140.
- 98 D. Gong, W. C. J. Ho, Y. Tang, Q. Tay, Y. Lai, J. G. Highfield and Z. Chen, *J Solid State Chem*, 2012, **189**, 117–122.
- 99 M. S. Mahmoud, E. Ahmed, A. A. Farghali, A. H. Zaki and N. A. M. Barakat, *Mater Chem Phys*, 2018, **217**, 125–132.
- 100 B. Barrocas, A. J. Silvestre, A. G. Rolo and O. C. Monteiro, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**, 18081–18093.
- 101 H. Ali, N. Ismail, M. Mekewi and A. C. Hengazy, 2015, 3019–3026.
- 102 E. Morgado, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, M. A. S. de Abreu and F. C. Rizzo, *J Solid State Chem*, 2009, **182**, 172–181.
- 103 Z. R. Tang, Y. Zhang and Y. J. Xu, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, **4**, 1512–1520.
- 104 P. Zhou, J. Yu and M. Jaroniec, *Advanced Materials*, 2014, **26**, 4920–4935.
- 105 R. Tang, H. Su, Y. Sun, X. Zhang, L. Li, C. Liu, B. Wang, S. Zeng and D. Sun, *Nanoscale Res Lett*, 2016, **11**, 126.
- 106 V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann and S. C. Pillai, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, **25**, 1–29.
- 107 A. G. Agrios and P. Pichat, *J Appl Electrochem*, 2005, **35**, 655–663.
- 108 R. Daghrir, P. Drogui and D. Robert, *Ind Eng Chem Res*, 2013, **52**, 3581–3599.

- 109 V. Dal Santo and A. Naldoni, *Catalysts*, 2018, **8**, 10–13.
- 110 N. Serpone, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 24287–24293.
- 111 H. Yu, J. Yu, B. Cheng and J. Lin, *J Hazard Mater*, 2007, **147**, 581–587.
- 112 D. Kanakaraju, B. D. Glass and M. Oelgemöller, *Environ Chem Lett*, 2014, **12**, 27–47.
- 113 L. Zhang and Y. Zhu, *Catal Sci Technol*, 2012, **2**, 694.
- 114 A. Sandoval, R. Zanella and T. E. Klimova, *Catal Today*, 2017, **282**, 140–150.
- 115 T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Langmuir*, 1998, **14**, 3160–3163.
- 116 G. Guo, B. Yu, P. Yu and X. Chen, *Talanta*, 2009, **79**, 570–575.
- 117 L. B. Arruda, C. M. Santos, M. O. Orlandi, W. H. Schreiner and P. N. Lisboa-Filho, *Ceram Int*, 2015, **41**, 2884–2891.
- 118 D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin and F. C. Walsh, *J Mater Chem*, 2004, **14**, 3370–3377.
- 119 D. C. Manfroi, A. Dos Anjos, A. A. Cavalheiro, L. A. Perazolli, J. A. Varela and M. A. Zaghete, *Ceram Int*, 2014, **40**, 14483–14491.
- 120 S. Sreekantan and L. C. Wei, *J Alloys Compd*, 2010, **490**, 436–442.
- 121 H. H. Ou and S. L. Lo, *Sep Purif Technol*, 2007, **58**, 179–191.
- 122 X. Li, W. Liu and J. Ni, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, **213**, 40–47.
- 123 M. Méndez-Galván, C. A. Celaya, O. A. Jaramillo-Quintero, J. Muñiz, G. Díaz and H. A. Lara-García, *Nanoscale Adv*, , DOI:10.1039/d0na00932f.
- 124 L. Xiong, Y. Yang, J. Mai, W. Sun, C. Zhang, D. Wei, Q. Chen and J. Ni, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**, 313–320.
- 125 J. Huang, Y. Cao, M. Wang, C. Huang, Z. Deng, H. Tong and Z. Liu, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 14748–14754.
- 126 A. L. Papa, N. Millot, L. Saviot, R. Chassagnon and O. Heintz, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 12682–12689.
- 127 D. L. Morgan, H. W. Liu, R. L. Frost and E. R. Waclawik, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 101–110.
- 128 B. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, 1999, **567**, 1307–1311.
- 129 T. Gao, H. Fjellvåg and P. Norby, *Inorg Chem*, 2009, **48**, 1423–1432.
- 130 D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, A. A. Lapkin and F. C. Walsh, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 1124–1129.
- 131 Q. Chen, G. H. Du and S. Zhang, *Acta Crystallogr B*, 2002, **58**, 587–593.
- 132
- 133 T. K. Saothayanun, T. T. Sirinakorn and M. Ogawa, *Inorg Chem*, 2020, **59**, 4024–4029.
- 134 I. M. Iani, V. Teodoro, N. L. Marana, U. Coletto, J. R. Sambrano, A. Z. Simões, M. D. Teodoro, E. Longo, L. A. Perazolli, R. A. C. Amoresi and M. Aparecida Zaghete, *Appl Surf Sci*, 2021, **538**, 148137.
- 135 R. Ma, T. Sasaki and Y. Bando, *Chemical Communications*, 2005, 948–950.
- 136 *Discovery and structure of solid inorganic ion exchange materials*, 2007.
- 137 X. S. and Y. Li, *Chemistry A European J*.
- 138 M. Janczarek and E. Kowalska, *Catalysts*, , DOI:10.3390/catal7110317.

- 139 S. Sreekantan, S. M. Zaki, C. W. Lai and T. W. Tzu, *Mater Sci Semicond Process*, 2014, **26**, 620–631.
- 140 P. A. Korzhavyi and B. Johansson, *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co*, 2011, 8–22.
- 141 R. Systems, , DOI:10.3390/catal7110317.
- 142 H. J. G. L. Wenlong Zhena, Wenjun Jiaoa, b, Yuqi Wua*, *Catal Sci Technol*, , DOI:10.1039/C7CY01432E.
- 143 M. S. Mahmoud, E. Ahmed, A. A. Farghali, A. H. Zaki, E. A. M. Abdelghani and N. A. M. Barakat, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2018, **554**, 100–109.
- 144 H. Dang, X. Dong, Y. Dong, Y. Zhang and S. Hampshire, *Int J Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 2126–2135.
- 145 A. You, M. A. Y. Be and I. In, .
- 146 M. B. Gawande, A. Goswami, F. X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril and R. S. Varma, *Chem Rev*, 2016, **116**, 3722–3811.
- 147 and R. E. S. Su-II In, Dimitri D. Vaughn II, *Angewandte Chemie*.
- 148 M. Park, B. S. Kwak, S. W. Jo and M. Kang, *Energy Convers Manag*, 2015, **103**, 431–438.
- 149 M. Chu, L. Wang, X. Li, M. Hou, N. Li, Y. Dong, X. Li, Z. Xie, Y. Lin, W. Cai and C. Zhang, *Electrochim Acta*, 2018, **264**, 284–291.
- 150 W. T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, T. Moriga, H. Idriss and G. I. N. Waterhouse, *J Catal*, 2015, **326**, 43–53.
- 151 I. Ganesh, A. K. Gupta, P. P. Kumar, P. S. C. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham and G. Sundararajan, *The Scientific World Journal*, 2012, **2012**, 13–20.
- 152 M. Shi, T. Qiu, B. Tang, G. Zhang, R. Yao, W. Xu, J. Chen, X. Fu, H. Ning and J. Peng, *Micromachines (Basel)*, 2021, **12**, 1–11.
- 153 J. Adhikary, P. Chakraborty, B. Das, A. Datta, S. K. Dash, S. Roy, J. W. Chen and T. Chattopadhyay, *RSC Adv*, 2015, **5**, 35917–35928.
- 154 S. Wahyuningsih, A. H. Ramelan, P. D. Purwanti, H. Munawaroh, S. Ichsan and Y. R. Kristiawan, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, , DOI:10.1088/1757-899X/333/1/012032.
- 155 Y. Ku, C. N. Lin and W. M. Hou, *J Mol Catal A Chem*, 2011, **349**, 20–27.
- 156 T. S. Marliza, M. A. Yarmo, A. Hakim, M. N. A. Tahari, M. W. M. Hisham and Y. H. Taufiq-Yap, *AIP Conf Proc*, , DOI:10.1063/1.4982180.
- 157 P. V Suraja, Z. Yaakob, N. N. Binitha, M. R. Resmi and P. P. Silija, 2011, **177**, 265–271.
- 158 T. Amna, M. S. Hassan, M. Pandurangan and M. Khil, *Ceram Int*, 2013, **39**, 3189–3193.
- 159 J. A. Phys and E. A. Carter, , DOI:10.1063/1.4939286.
- 160 A. Sharma and B. Lee, *J Environ Manage*, 2016, **165**, 1–10.
- 161 S. Y. Yu and H. He, , DOI:10.1039/c9cy02292a.
- 162 and M. I. Masanori Hirano,* Toyoko Joji, *J. Am. Ceram. Soc*, 2004, 35–41.
- 163 Y. Lee, Y. Chueh, C. Hsieh, T. Chang, L. Chou, Z. L. Wang, W. Lan, C. Chen, H. Kurata and S. Isoda, *Samall*, 2007, 1356–1361.
- 164 A. J. Deotale and R. V Nandedkar, *Mater Today Proc*, 2016, **3**, 2069–2076.
- 165 D. Li, J. Li, L. Qin, Y. Hu, T. Gong, W. Zhang, L. Hui and H. Feng, *Appl Surf Sci*, 2021, **563**, 150207.

- 166 Q. Peng, G. Peng, L. Wu, J. Li, X. Wang, M. Liu and X. Li, *J Photochem Photobiol A Chem*, , DOI:10.1016/j.jphotochem.2019.111865.
- 167 X. Zhao, W. Chen, G. Li, G. Feng, S. Li, X. Dong, Y. Song, X. Yu, X. Chen, W. Wei and Y. Sun, *Appl Catal A Gen*, 2020, **595**, 117503.
- 168 T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi and S. Takenouchi, *Chemistry of Materials*, 1995, **7**, 1001–1007.
- 169 M. Kim, S. H. Hwang, S. K. Lim and S. Kim, *Crystal Research and Technology*, 2012, **47**, 1190–1194.
- 170 N. Li, L. Zhang, Y. Chen, M. Fang, J. Zhang and H. Wang, *Adv Funct Mater*, 2012, **22**, 835–841.
- 171 D. v. Bavykin and F. C. Walsh, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 14644–14651.
- 172 Y. An, D. Wang and C. Wu, *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, 2014, **60**, 210–213.
- 173 K. Kataoka, N. Kijima and J. Akimoto, *Inorg Chem*, 2013, **52**, 13861–13864.
- 174 P. Szirmai, J. Stevens, E. Horváth, L. Ćirić, M. Kollár, L. Forró and B. Náfrádi, *Catal Today*, 2017, **284**, 146–152.
- 175 Q. Tang, Z. Sun, P. Wang, Q. Li, H. Wang and Z. Wu, *Appl Surf Sci*, 2019, **463**, 456–462.
- 176 X. Sun and Y. Li, *Chemistry - A European Journal*, 2003, **9**, 2229–2238.
- 177 M. A., E. R. and C. A., *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*, , DOI:10.5772/13597.
- 178 J. C. Durán-Álvarez, E. Avella, R. M. Ramírez-Zamora and R. Zanella, *Catal Today*, 2016, **266**, 175–187.
- 179 J. C. Durán-Álvarez, E. Avella and R. Zanella, 2015, **8**, 17–39.
- 180 A. J. Bard, *Journal of Photochemistry*, 1979, **10**, 59–75.
- 181 J. C. Durán-Álvarez, M. Méndez-Galván, L. Lartundo-Rojas, M. Rodríguez-Varela, D. Ramírez-Ortega, D. Guerrero-Araque and R. Zanella, *Top Catal*, 2019, **62**, 1011–1025.
- 182 C. Yuan, Y. He, R. Chen, Y. Sun, J. Li, W. Cui, P. Chen, J. Sheng and F. Dong, *Solar RRL*, 2021, **5**, 1–16.
- 183 P. Dumrongrojthanath and A. Phuruangrat, *Research on Chemical Intermediates*, , DOI:10.1007/s11164-015-2109-z.
- 184 A. Hernández-Gordillo, M. Bizarro, T. A. Gadhi, A. Martínez, A. Tagliaferro and S. E. Rodil, *Catal Sci Technol*, 2019, **9**, 1476–1496.
- 185 J. Herrmann, 1999, **53**, 115–129.
- 186 R. A. Doong, C. W. Tsai and C. I. Liao, *Sep Purif Technol*, 2012, **91**, 81–88.
- 187 K. Szymański, D. Darowna, P. Sienkiewicz, M. Jose, K. Szymańska, M. Zgrzebnicki and S. Mozia, *Journal of Water Process Engineering*, , DOI:10.1016/j.jwpe.2019.101098.
- 188 J. E. Grebel, 2010, **44**, 6822–6828.
- 189 Q. Li, L. Zong, C. Li and J. Yang, *Appl Surf Sci*, 2014, **319**, 16–20.
- 190 K. Li, B. Peng and T. Peng, *ACS Catal*, 2016, **6**, 7485–7527.
- 191 Y. Wang, J. Liu and M. Zhang, *RSC Adv*, 2020, 8821–8824.
- 192 S. Gao, B. Gu, X. Jiao, Y. Sun, X. Zu, F. Yang, W. Zhu, C. Wang, Z. Feng, B. Ye and Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.*, , DOI:10.1021/jacs.6b11263.
- 193 N. Sadeghi, S. Sharifnia and T. Do, *J Mater Chem A Mater*, 2018, 18031–18035.

- 194 S. Protti, A. Albinì and N. Serpone, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 19790–19827.
- 195 X. Meng, S. Ouyang, T. Kako, P. Li, Q. Yu, T. Wang and J. Ye, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 11517–11519.
- 196 M. Tahir, B. Tahir and N. A. S. Amin, *Appl Catal B*, 2017, **204**, 548–560.
- 197 S. S. Bhosale, A. K. Kharade, E. Jokar, A. Fathi, S. M. Chang and E. W. G. Diau, *J Am Chem Soc*, 2019, **141**, 20434–20442.
- 198 P. Kumar, S. Kumar, S. Paofai, R. Boukherroub and S. L. Jain, *RSC Adv*, 2014, **12**, 10420–10423.
- 199 C. A. Celaya, M. Méndez-Galván, O. Castro-Ocampo, L. M. Torres-Martínez, E. Luévano-Hipólito, J. N. Díaz de León, H. A. Lara-García, G. Díaz and J. Muñiz, *Fuel*, 2022, **324**, 124440.
- 200 X. Chang, T. Wang and J. Gong, *Energy Environ Sci*, 2016, **9**, 2177–2196.
- 201 X. Li, J. Yu, M. Jaroniec and X. Chen, *Chem Rev*, 2019, **119**, 3962–4179.
- 202 Z. Zhao, J. Fan, J. Wang and R. Li, *Catal Commun*, 2012, **21**, 32–37.
- 203 H. Park, H. H. Ou, A. J. Colussi and M. R. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, **119**, 4658–4666.
- 204 M. Ge, Q. Li, C. Cao, J. Huang, S. Li, S. Zhang, Z. Chen, K. Zhang, S. S. Al-Deyab and Y. Lai, *Advanced Science*, 2017, **4**, 1–31.
- 205 H. Y. Wu, N. H. Nguyen, H. Bai, S. M. Chang and J. C. S. Wu, *RSC Adv*, 2015, **5**, 63142–63151.
- 206 Y. J. Zhang, Y. C. Wang, W. Yan, T. Li, S. Li and Y. R. Hu, *Appl Surf Sci*, 2009, **255**, 9508–9511.
- 207 W. Liu, T. Wang, A. G. L. Borthwick, Y. Wang, X. Yin, X. Li and J. Ni, *Science of the Total Environment*, 2013, **456–457**, 171–180.
- 208 L. Xiong, W. Sun, Y. Yang, C. Chen and J. Ni, *J Colloid Interface Sci*, 2011, **356**, 211–216.
- 209 A. G. S. Prado and L. L. Costa, *J Hazard Mater*, 2009, **169**, 297–301.
- 210 A. Sandoval, C. Hernández-Ventura and T. E. Klimova, *Fuel*, 2017, **198**, 22–30.
- 211 M. N. S. & P. S. G. & N. Abdullah and W. J. L. & B. C. N. & A. F. Ismail, , DOI:10.1007/s11051-017-3920-9.
- 212 S. Mozia, E. Borowiak-Paleń, J. Przepiórski, B. Grzmił, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel and A. W. Morawski, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, **71**, 263–272.
- 213 B. Barrocas, C. D. Nunes, M. L. Carvalho and O. C. Monteiro, *Appl Surf Sci*, 2016, **385**, 18–27.
- 214 H. H. Ou, M. R. Hoffmann, C. H. Liao, J. H. Hong and S. L. Lo, *Appl Catal B*, 2010, **99**, 74–80.
- 215 M. Plodinec, A. Gajović, G. Jakša, K. Žagar and M. Čeh, *J Alloys Compd*, 2014, **591**, 147–155.
- 216 Q. Wang, X. Lei, F. Pan, D. Xia, Y. Shang, W. Sun and W. Liu, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2018, **555**, 605–614.
- 217 X. Lei, X. Li, Z. Ruan, T. Zhang, F. Pan, Q. Li, D. Xia and J. Fu, *J Mol Liq*, 2018, **266**, 122–131.
- 218 Q. Tao, X. Huang, J. Bi, R. Wei, C. Xie, Y. Zhou, L. Yu, H. Hao and J. Wang, *Nanomaterials*, 2020, **10**, 1–17.

- 219 H. Ji, P. Du, D. Zhao, S. Li, F. Sun, E. C. Duin and W. Liu, *Appl Catal B*, 2020, **263**, 1–12.
- 220 C. Liu, Y. Teng, R. Liu, S. Luo, L. Chen and Q. Cai, *Carbon N Y*, 2011, **49**, 5312–5320.
- 221 S. D. Perera, R. G. Mariano, K. Vu, N. Nour, O. Seitz, Y. Chabal and K. J. Balkus, *ACS Catal*.
- 222 G. Hu and B. Tang, *Mater Chem Phys*, 2013, **138**, 608–614.
- 223 L. S. Wang, M. W. Xiao, X. J. Huang and Y. D. Wu, *J Hazard Mater*, 2009, **161**, 49–54.
- 224 L. F. Garay, R. Leticia, M. T. Martínez, H. Yoshida and I. J. Ramírez, *Top Catal*, , DOI:10.1007/s11244-022-01668-5.
- 225 C. ying Huang, R. tang Guo, W. guo Pan, J. ying Tang, W. guo Zhou, X. yu Liu, H. Qin and P. yao Jia, *Appl Surf Sci*, 2019, **464**, 534–543.
- 226 S. K. Parayil, A. Razzaq, S. M. Park, H. R. Kim, C. A. Grimes and S. il In, *Appl Catal A Gen*, 2015, **498**, 205–213.
- 227 H. Park, H. H. Ou, A. J. Colussi and M. R. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, **119**, 4658–4666.
- 228 K. S. Raja, Y. R. Smith, N. Kondamudi, A. Manivannan, M. Misra and V. Subramanian, *Electrochemical and Solid-State Letters*, , DOI:10.1149/1.3543567.
- 229 E. Luévano-Hipólito and L. M. Torres-Martínez, *Fuel*, , DOI:10.1016/j.fuel.2022.123934.
- 230 V. Bem, M. C. Neves, M. R. Nunes, A. J. Silvestre and O. C. Monteiro, *J Photochem Photobiol A Chem*, 2012, **232**, 50–56.
- 231 M. J. Li, Z. Y. Chi and Y. C. Wu, *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**, 3297–3304.
- 232 E. Morgado, M. A. S. de Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F. C. Rizzo and A. S. Araújo, *Solid State Sci*, 2006, **8**, 888–900.
- 233 D. v. Bavykin and F. C. Walsh, *Titanate and Titania Nanotubes*, 2009.
- 234 S. Muniyappan, T. Solaiyammal, K. Sudhakar, A. Karthigeyan and P. Murugakoothan, *Modern Electronic Materials*, 2017, **3**, 174–178.
- 235 C. C. Hu, T. C. Hsu and S. Y. Lu, *Appl Surf Sci*, 2013, **280**, 171–178.
- 236 H. Izawa, S. Kikkawa and M. Koizumi, *J Solid State Chem*, 1985, **60**, 264–267.
- 237 R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada and Y. Bando, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 6210–6214.
- 238 T. M. F. Marques, O. P. Ferreira, J. A. P. da Costa, K. Fujisawa, M. Terrones and B. C. Viana, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, **87**, 213–220.
- 239 J. Yang, X. Shen, J. Wei, L. Zhang, D. Zhao and B. Yao, *Catal Sci Technol*, 2016, **6**, 7604–7614.
- 240 M. H. Razali, A. F. Mohd Noor, A. R. Mohamed and S. Sreekantan, *J Nanomater*, , DOI:10.1155/2012/962073.
- 241 P. Dong, B. Liu, Y. Wang, L. Guo, Y. Huang and S. Yin, *J Electrochem Soc*, 2011, **158**, 183–186.
- 242 A. Sarkar, K. Karmakar, A. K. Singh, K. Mandal and G. G. Khan, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**, 26900–26912.
- 243 R. an Doong and C. wei Tsai, *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2015, **57**, 69–76.

- 244 V. A. de La Peña O'Shea, M. Consuelo Álvarez Galván, A. E. Platero Prats, J. M. Campos-Martin and J. L. G. Fierro, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 7131–7133.
- 245 F. Sallem, R. Chassagnon, A. Megriche, M. el Maaoui and N. Millot, *J Alloys Compd*, 2017, **722**, 785–796.
- 246 A. Turki, H. Kochkar, C. Guillard, G. Berhault and A. Ghorbel, *Appl Catal B*, 2013, **138–139**, 401–415.
- 247 S. Preda, V. S. Teodorescu, A. M. Musuc, C. Andronescu and M. Zaharescu, *J Mater Res*, 2013, **28**, 294–303.
- 248 A. Turki, H. Kochkar, C. Guillard, G. Berhault and A. Ghorbel, *Appl Catal B*, 2013, **138–139**, 401–415.
- 249 N. Y. Mostafa and Z. M. El-Bahy, *J Environ Chem Eng*, 2015, **3**, 744–751.
- 250 J. Yu, H. Yu, B. Cheng and C. Trapalis, *J Mol Catal A Chem*, 2006, **249**, 135–142.
- 251 E. Morgado, P. M. Jardim, B. A. Marinkovic, F. C. Rizzo, M. A. S. de Abreu, J. L. Zotin and A. S. Araújo, *Nanotechnology*, , DOI:10.1088/0957-4484/18/49/495710.
- 252 K. L. Chang, Q. Sun, Y. P. Peng, S. W. Lai, M. Sung, C. Y. Huang, H. W. Kuo, J. Sun and Y. C. Lin, *Chemosphere*, 2016, **150**, 605–614.
- 253 S. Xu, J. Ng, A. J. Du, J. Liu and D. D. Sun, *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 6560–6568.
- 254 G. W. Uni- and S. Brunauer, .
- 255 V. C. Ferreira, M. R. Nunes, A. J. Silvestre and O. C. Monteiro, *Mater Chem Phys*, 2013, **142**, 355–362.
- 256 J. Huang, Y. Jiang, G. Li, C. Xue and W. Guo, *Renew Energy*, 2017, **111**, 410–415.
- 257 P. Roy, S. Berger and P. Schmuki, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2011, **50**, 2904–2939.
- 258 M. Sharon, *An Introduction to the Physics and Electrochemistry of Semiconductors*, 2016.
- 259 K. S. Raja, Y. R. Smith, N. Kondamudi, A. Manivannan, M. Misra and V. Subramanian, *Electrochemical and Solid-State Letters*, , DOI:10.1149/1.3543567.
- 260 M. Kolaei, M. Tayebi and B. K. Lee, *Appl Surf Sci*, 2021, **540**, 148359.
- 261 A. I. Kontos, V. Likodimos, T. Stergiopoulos, D. S. Tsoukleris, P. Falaras, I. Rabias, G. Papavassiliou, D. Kim, J. Kunze and P. Schmuki, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 662–672.
- 262 L. Cerezo, K. Valencia G., A. Hernández-Gordillo, M. Bizarro, P. Acevedo-Peña and S. E. Rodil, *Int J Hydrogen Energy*, 2022, **47**, 22403–22414.
- 263 K. Vinodgopal, I. Bedja and P. v. Kamat, *Chemistry of Materials*, 1996, **8**, 2180–2187.
- 264 Q. Xiang, J. Yu and P. K. Wong, *J Colloid Interface Sci*, 2011, **357**, 163–167.
- 265 Q. Xiang, J. Yu and P. Keung, *J Colloid Interface Sci*, 2011, **357**, 163–167.
- 266 K. Bubacz, E. Kusiak-Nejman, B. Tryba, A. W. Morawski, K. Hashimoto, K. Bubacz, B. Tryba and A. W. Morawski, *J Photochem Photobiol A Chem*, 2013, **261**, 7–11.
- 267 C. H. Chen, Y. P. Peng, M. H. Lin, K. L. Chang, Y. C. Lin and J. Sun, *Nanomaterials*, , DOI:10.3390/nano11081944.
- 268 E. A. Cho, J. Seo, D. W. Lee and J. G. Pan, *Enzyme Microb Technol*, 2011, **49**, 100–104.
- 269 S. Caprarescu, A. R. Miron, V. Purcar, A. L. Radu, A. Sarbu, D. Ion-Ebrasu, L. I. Atanase and M. Ghiurea, *Water Science and Technology*, 2016, **74**, 2462–2473.

- 270 S. E. R. Karen Valencia G a,* , Agileo Hern´andez-Gordillo a, 1, Melissa M´endez-Galv´an b, Diego Morett a, *Mater Sci Semicond Process*, 2019, **95**, 35–41.
- 271 G. I. Umar, *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductors Solids*, 2020, vol. 21.
- 272 J. Choina, H. Kosslick, C. Fischer, G. U. Flechsig, L. Frunza and A. Schulz, *Appl Catal B*, 2013, **129**, 589–598.
- 273 T. Ding, M. Yang, J. Zhang, B. Yang, K. Lin, J. Li and J. Gan, *J Hazard Mater*, 2017, **330**, 127–134.
- 274 W. Wu, K. Bhattacharyya, K. Gray and E. Weitz, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 20643–20655.
- 275 M. Tahir, B. Tahir, N. A. S. Amin and A. Muhammad, *Energy Convers Manag*, 2016, **119**, 368–378.
- 276 T. Tauc, P. Kubelka, F. Munk, S. Information and T. Tauc, 2018, 8–11.
- 277 C. F. Windisch, G. J. Exarhos, C. F. Windisch and G. J. Exarhos, 2013, **1677**, 1–5.
- 278 J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garc´ıa, J. Junquera, P. Ordej´on and D. S´anchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation.
- 279 A. Vittadini, M. Schirmer, M. M. Walz, F. Vollnhals, T. Lukasczyk, H. P. Steinrck, H. Marbach, A. Riss, M. J. Elser, B. Schrer and O. Diwald, *Langmuir*, 2012, **28**, 7851–7858.
- 280 A. A. Arajo-Filho, F. L. R. Silva, A. Righi, M. B. da Silva, B. P. Silva, E. W. S. Caetano and V. N. Freire, *J Solid State Chem*, 2017, **250**, 68–74.
- 281 B. Traore, L. Pedesseau, J.-C. C. Blancon, S. Tretiak, A. D. Mohite, J. Even, C. Katan, M. Kepenekian, A. D. Mohite, J. Even, C. Katan and M. Kepenekian, 2020, **12**, 6633–6640.

Apéndice

Método de Tauc para determinar la brecha energética prohibida

En términos generales en este análisis se calcula la función de Kubelka-Munk, (F(R)), la cual se aproxima al coeficiente de absorción (Ecuaciones 9.1-9.3). A continuación, se estudia la sección lineal de la gráfica (F(R)hv vs. hv/eV), (Figura 9.1), finalmente el valor encontrado mediante el ajuste se relaciona con el valor de la brecha energética prohibida del semiconductor.⁶⁰⁻⁶²

En el análisis de Tauc se tienen en cuenta las siguientes premisas: la iluminación incidente y la muestra son homogéneas; únicamente existen dos interacciones entre el material y la luz, absorción y reflectancia (material opaco); no hay reflexiones dentro del material.⁶⁰ De las consideraciones anteriores se obtiene la siguiente expresión (Ecuación 9.1):²⁷⁶

$$(\alpha(\nu)h\nu)^{\frac{1}{m}} = E_g \quad (9.1)$$

Con α el coeficiente de absorción, h la constante de Planck, ν la frecuencia, E_g el *band gap* y m el factor dependiente del tipo de transición electrónica dentro del semiconductor, 1/2 o 2 para transiciones directas e indirectas respectivamente.

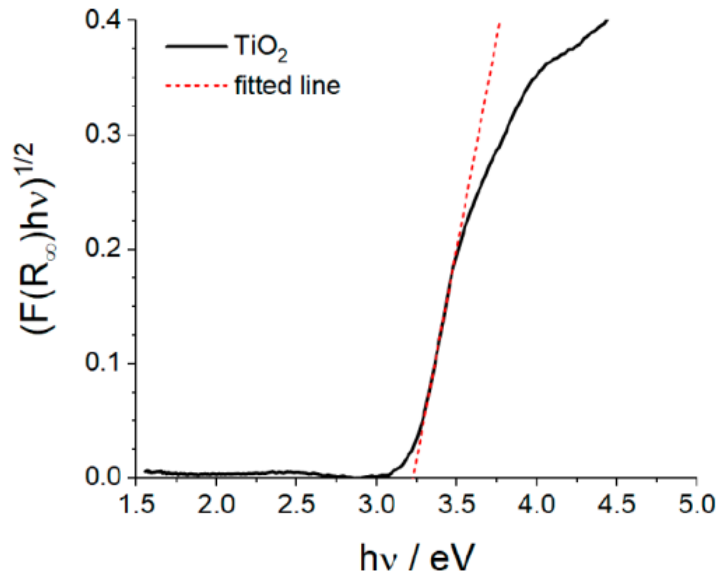


Figura 9.1. Extrapolación lineal al análisis por el Método de Tauc para TiO_2 , semiconductor con transición de banda indirecta²⁷⁶

Adicionalmente, para relacionar el estudio experimental por espectroscopía UV-vis y el coeficiente de absorción del material, se emplea la Ecuación 9.2.²⁷⁶

$$\alpha(\nu) = S \left(\frac{1-R}{2R} \right)^2 \quad (9.2)$$

Con R la reflectancia y S el coeficiente de dispersión del material. Debido a que uno de los supuestos del método de Tauc es la opacidad del material, la expresión anterior queda de la siguiente forma:

$$\alpha(\nu) = \left(\frac{1-R}{2R} \right)^2 \quad (9.3)$$

Por otro lado, como la excitación óptica de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción se evidencia por el incremento de la absorbancia a una cierta longitud de onda, es necesario relacionar la absorbancia con la reflectancia del material, para lo cual se emplea la siguiente expresión: (Ecuación 3.4.)

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad (9.4)$$

Con A la absorbancia y T la transmitancia. Sí nuevamente se considera la opacidad del material, la expresión resultante es:

$$R = 10^{-A} \quad (9.5)$$

Finalmente, al conjugar las ecuaciones 9.1-9.5, se obtiene la ecuación de Tauc para un material con brecha energética indirecta y directa respectivamente:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (9.6)$$

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^2 \quad (9.7)$$

Electroquímica de semiconductores

A grandes rasgos, la posición de las bandas de valencia y de conducción se determina experimentalmente en una celda electroquímica de tres electrodos, (electrodo de trabajo, referencia y contraelectrodo), ^{72,76,180,258} (Figura 3.3), mediante el análisis de la interacción semiconductor-electrolito, bajo distintas condiciones: irradiación, oscuridad y equilibrio. (Figura 3.4.) Con este estudio se determina la posición del nivel de Fermi¹ del material, la cual dependiendo el tipo de semiconductor (*n* o *p*), dará información sobre la ubicación de la banda de valencia o de conducción. Es importante aclarar que la posición de las bandas del semiconductor está íntimamente ligada a las condiciones de la disolución iónica (electrolito), por ello en ocasiones se hablara de un sobrepotencial por parte de las bandas del fotocatalizador, con el cual se asegura la cualidad del material para desencadenar las reacciones REDOX.

En este trabajo se estudiarán semiconductores tipo *n* en los cuales, debido al exceso de portadores de carga negativa, el nivel de Fermi estará por debajo de la banda de conducción.

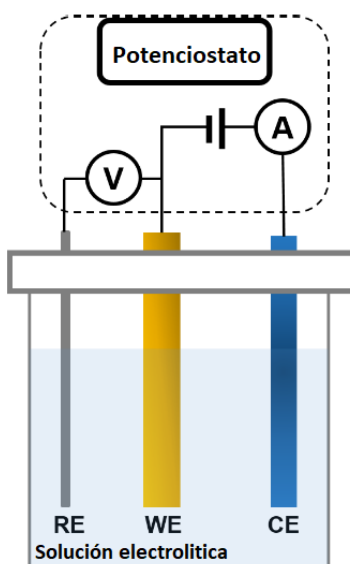


Figura 9.2 Celda electroquímica de tres electrodos: electrodo de trabajo (WE), referencia (RE) y contraelectrodo (CE) inmersos en un electrolito.

Antes del contacto con el electrolito (Figura 9.3.), el nivel de Fermi del semiconductor estará por debajo de su banda de conducción, mientras que el de la disolución iónica dependerá de

las especies REDOX del medio y su concentración. Si se considera que en el electrolito hay electrones y huecos su nivel de Fermi estará descrito por la Ecuación 9.8.



Con V_{redox}^0 el potencial de la solución iónica asociado al nivel de Fermi, R las especies reductoras y O las especies oxidantes.

Cuando el semiconductor y la disolución iónica entran en contacto (Figura 9.3 b)), inicia la transferencia de electrones a través de la interfase semiconductor-electrolito, la cual finaliza cuando los niveles de Fermi del semiconductor y la solución son iguales, es decir cuando sus potenciales electroquímicos son equivalentes. En un semiconductor tipo n , el equilibrio ocurre por la transferencia de electrones del semiconductor a la disolución iónica lo cual genera exceso de cargas positivas en el sólido, respecto al electrolito. Dicho movimiento de cargas produce un campo eléctrico el cual en la interfase semiconductor-electrolito dobla hacia arriba los bordes de las bandas del semiconductor.^{72,76,180,258} Bajo estas condiciones, por acción del campo eléctrico los huecos y electrones en exceso se mueven a la interfase y al bulto, respectivamente.⁷⁶ La condición más favorable para separar las cargas y simultáneamente generar fotocorriente, se da cuando el nivel de energía REDOX de la solución está por debajo de la energía de la banda de conducción del semiconductor y la mayoría de los electrones de la superficie del semiconductor se agotan.

Experimentalmente el parámetro que se determina es el potencial aplicado al sistema, por ende, es necesario relacionar esta variable con los niveles energéticos REDOX de la disolución iónica. (Ecuación 9.9.) De esta correlación se obtiene que, a altos niveles de la energía de Fermi del electrolito se le asocian potenciales de reducción negativos.⁷⁶

$$E_i = constante - e V_i \quad (9.9)$$

Con E los niveles energéticos, V voltajes, e la carga del electrón y una *constante* de -4.48 .

El voltaje asociado al punto de carga cero del semiconductor se conoce como potencial de banda plana (V_{fb}).^{72,76,180,258} En dicho potencial, debido a la ausencia de movimiento de cargas, no hay doblamiento de las bandas en la interfaz semiconductor-electrolito y la relación de equilibrio entre el doblamiento de las bandas ΔV_{sc} del semiconductor y el electrolito con potencial V_{redox} se expresa como:

$$\Delta V_{sc} = V_{redox} - V_{fb} \quad (9.10)$$

Finalmente, al iluminar el sistema con luz más energética que la correspondiente al *band gap* se genera el par hueco-electrón, el cual se separa por acción del campo eléctrico (Figura 9.3.c)). En un semiconductor tipo *n* el voltaje asociado a la separación de los portadores de carga es más positivo que el potencial de banda plana, es decir el potencial más negativo que los electrones de la banda de conducción pueden tener corresponde con el potencial de banda plana. En este potencial las bandas de valencia y conducción no se doblan por tanto el nivel de Fermi del semiconductor está debajo de la banda de conducción.⁷²

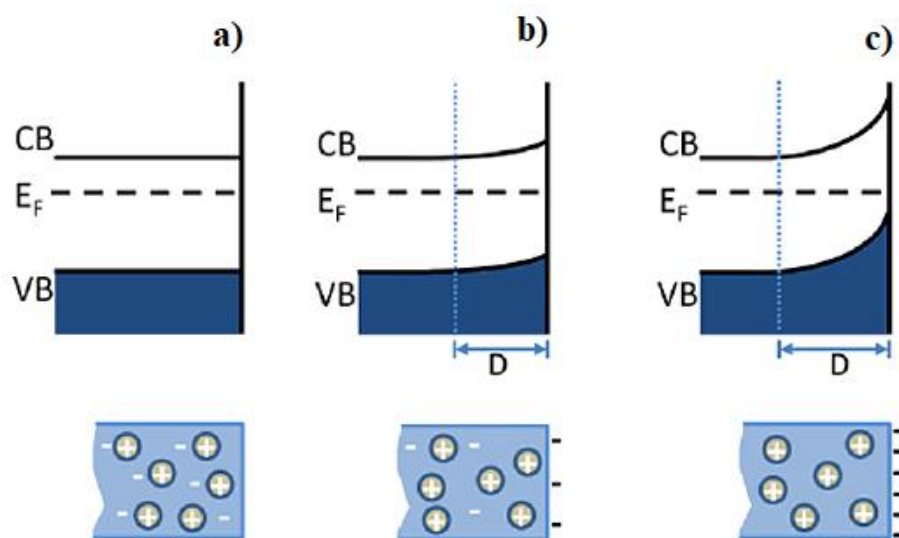


Figura 9.3. Esquema de las bandas de un semiconductor tipo *n*: a) antes del contacto con el electrolito; b) después del contacto en condiciones de opacidad y c) después del contacto bajo irradiación.⁷⁶

Otra relación que es necesario considerar en el estudio electroquímico de semiconductores, es la de la capacitancia del material en la región del espacio de carga y el potencial aplicado, comportamiento Mott-Schottky.²⁷⁷ (Ecuación 9.11 y Figura 9.4)

$$C^{-2} = \left(\frac{2}{eN_D \epsilon_0 \epsilon_r A} \right) \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (9.11)$$

Con C la capacitancia, V_{fb} el potencial de banda plana, N_D la densidad de portadores de carga, A el área, ϵ_0 la permitividad en el vacío, ϵ_r la constante dieléctrica del material, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Al emplear la ecuación de Mott-Schottky se toman en cuenta los siguientes supuestos:⁷²

- i. La capacitancia no se perturba por el flujo de cargas a través de la interfase.
- ii. Los portadores de carga están homogéneamente distribuidos en el espacio de carga.
- iii. La capacitancia medida únicamente corresponde a la del espacio de carga.
- iv. La capacitancia en la región de carga no es afectada por la capacitancia de la capa de Helmholtz

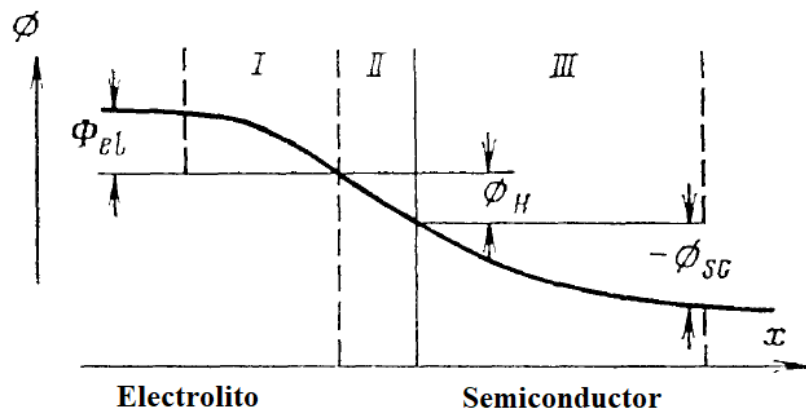


Figura 9.4. Esquema del potencial en la interfase semiconductor-electrolito. I) Capa de Guy; II) Capa de Helmholtz; III) Capa del espacio de carga.⁷²

De la gráfica de C^{-2} vs E/V se emplea la pendiente para calcular el número de portadores de carga. (Ecuación 9.12)

$$N_D = \frac{2}{e \epsilon_0 \epsilon_r A^2 m} \quad (9.12)$$

m la pendiente de la curva.

Por otro lado, para determinar el potencial de banda plana se tiene la Ecuación 9.13²⁷⁷

$$V_{fb} = \frac{b}{m} + \frac{kT}{e} \quad (9.13)$$

El valor de este parámetro se encuentra gráficamente por la ordenada al origen de la porción lineal de la curva C^{-2} vs E/V .

Por otra parte, de las Ecuaciones 9.9 – 9.12 se establece que el potencial de banda plana corresponde a la energía del nivel de Fermi, por tanto, en los semiconductores tipo n , el V_{fb} se tomará como el potencial de la banda de conducción.^{72,277}

Evaluación fotocatalítica de degradación de contaminantes emergentes en agua

Para cuantificar la merma de la concentración de las moléculas contaminantes en agua, es primordial desarrollar de forma sistemática una metodología que permita evaluar la contribución de cada fenómeno confluyente en el proceso fotocatalítico.¹⁸⁴

i. Fotólisis

La fotólisis directa es la descomposición química de las moléculas orgánicas causada únicamente por su interacción con la luz. Esto puede ocurrir por absorción directa de fotones o por reacción con las especies generadas de la acción entre el agua y la luz.

En virtud de que la fotólisis contribuye a la degradación de la molécula modelo, anterior a las pruebas fotocatalíticas es necesario evaluar la participación de este fenómeno en la merma de la concentración de la molécula contaminante. Con esto se espera que, al comparar el detrimento de concentración de la molécula prueba ocasionada por el fenómeno fotolítico y la generada al adicionar el fotocatalizador, se obtenga únicamente la contribución por añadir el material fotocatalizador a la reacción.

ii. Adsorción

Como se mencionó, la adsorción de las moléculas sobre la superficie del semiconductor es una parte fundamental en el mecanismo fotocatalítico, gracias a esto el par hueco-electrón puede oxidar o reducir a las especies adsorbidas. Sin embargo, antes de alcanzar el equilibrio de adsorción entre la superficie y la molécula modelo, la concentración de la molécula prueba en el medio puede disminuir. Por tanto, es preciso cuantificar la contribución de dicho fenómeno en la pérdida de cantidad de contaminante. Estas mediciones se realizan incluyendo al material fotocatalítico pero sin iluminación.

El equilibrio de adsorción se consigue cuando el contaminante forma una monocapa sobre la superficie del semiconductor, este punto de estabilidad depende del material y las condiciones del medio. Experimentalmente ocurre cuando no se presentan cambios en la concentración del contaminante. La ecuación que describe este comportamiento es:¹⁸⁴

$$\theta_{ads} = (1 - C_{ads}) \times 100; \quad C_{ads} = \frac{C_n}{C_0} \quad (9.14)$$

Con C_0 la concentración inicial, C_n la concentración al tiempo t y θ_{ads} las moléculas adsorbidas.

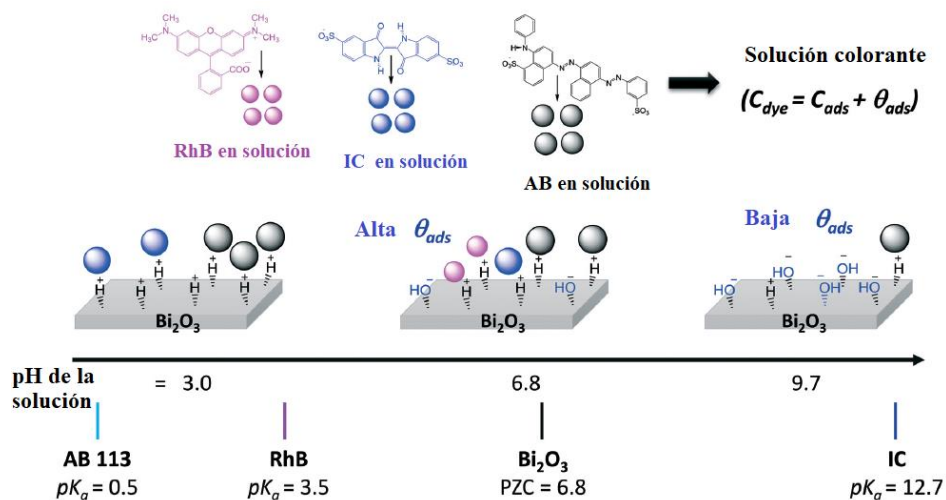


Figura 9.5. Esquemas de adsorción de distintas moléculas, dependiente del pH del medio.¹⁸⁴

En el desarrollo de las pruebas fotocatalíticas la contribución de adsorción se incorpora si previo al encendido de la lámpara, el sistema se mantiene en oscuridad y agitación durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

iii. Foto blanqueamiento

El método más accesible para evaluar la actividad fotocatalítica, es mediante la disminución de la señal principal del espectro de absorción característica de la molécula modelo. Generalmente al estudiar colorantes la disminución de la intensidad del pico principal va de la mano de la pérdida de coloración. No obstante, es importante considerar que la ausencia de color no siempre está relacionada con el detrimento de la concentración del contaminante, sino con el fotoblanqueamiento de la molécula modelo.¹⁸⁴

El fotoblanqueamiento ocurre cuando por la interacción de las especies REDOX con el colorante se modifica la distribución de enlaces cromóforos en la molécula modelo. Dicho reajuste en la configuración de la molécula contaminante disminuye la intensidad del pico de absorción característica, pero debido a que no se rompe ningún enlace químico no hay degradación del contaminante.³⁵ Este fenómeno es habitual en colorantes que presentan dos acomodos moleculares, uno con color y otro ausente de él (molécula leuco). Algunos colorantes con molécula leuco son: índigo carmín, verde malaquita, rodamina B y cristal violeta.

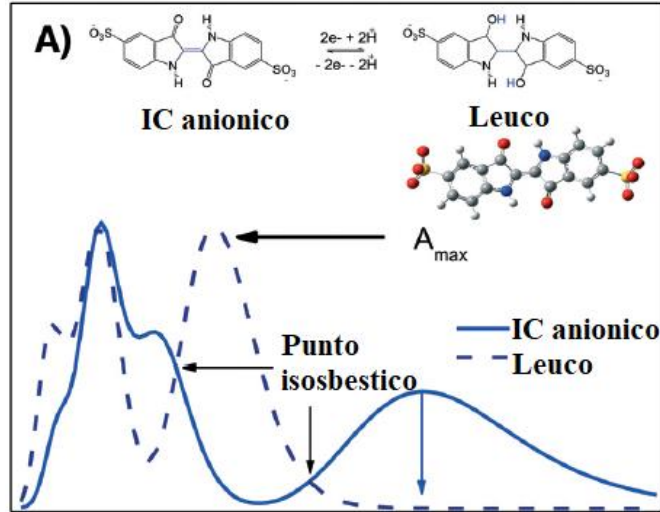


Figura 9.6. Espectros de absorbanza de la molécula de índigo carmín y su molécula leuco.¹⁸⁴

iv. Fotodegradación

La foto-degradación de la molécula modelo ocurre cuando, por la interacción del par hueco-electrón y las especies REDOX con la molécula prueba se rompen los enlaces de esta y se producen moléculas intermeditarias. El detrimento de concentración del contaminante se sigue por la disminución del pico principal del espectro de absorbanza con respecto al tiempo.¹⁸⁴

$$C_{deg} = \frac{C_n}{C_1}; \quad A_{max} = C_n, n = 1, 2, 3 \dots \quad (9.15)$$

Con C_{deg} la concentración degradada, C_1 la concentración inicial y A_{max} la absorbanza en el pico principal.

Con ello, el porcentaje de degradación se calcula con la siguiente ecuación:

$$\% C_{deg} = (1 - C_{deg}) \times 100 \quad (9.16)$$

Finalmente, examinar adecuadamente cada parámetro y fenómeno permitirá estudiar y analizar de forma apropiada y detallada el comportamiento de las reacciones fotocatalíticas.

Estudio por teoría de funcionales de la densidad

Los cálculos para el estudio por teoría de funcionales de la densidad (DFT) se hicieron en paquetería SIESTA. Para esto se empleó una base con un número finito de orbitales atómicos los cuales se optimizaron con la aproximación de gradiente generalizada (GGAC), el funcional de correlación intercambio Perdew-Burker-Ernzerhof (PBE) y una corrección semi-empírica de dispersión. Para simular el material prístino ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) se usó una super celda con 48 átomos y para las celdas de los M-Ti-NT se sustituyeron dos átomos de hidrógeno por uno de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} o tres de Fe^{3+} .

Los parámetros de red para el material prístino fueron: $a = 15.992 \text{ \AA}$, $b = 3.791 \text{ \AA}$ y $c = 9.474 \text{ \AA}$, estos valores son similares a los previamente reportados.¹⁷³

Al comparar los parámetros de red obtenidos teórica y experimentalmente para el semiconductor prístino (Tabla 6.2), se observa una disparidad entre los valores determinados por ambos enfoques. No obstante, esta diferencia de valores se encuentra en el rango de error asociado a la simulación (“a” 7.6%; “b” 0.29%; “c” 0.79%). En el parámetro “a”, la desigualdad entre los valores se asocia a la coexistencia de iones Na^+ e H^+ en la red cristalina de los Ti-NT sintetizados, mientras que en el sistema teórico únicamente se considera la presencia de iones H^+ .

Por otro lado, al comparar los parámetros de red de los materiales M-Ti-NT con los del semiconductor prístino, el cambio principal se advierte en la longitud del parámetro “a”. Como se mencionó, este suceso se debe a la modificación de la distancia entre las láminas de octaedros de $[\text{TiO}_6]^-$, por la inserción de los cationes metálicos. Los parámetros “b” y “c” de red de los materiales M-Ti-NT permanecen sin cambio significativos.

Microscopía electrónica de alta resolución

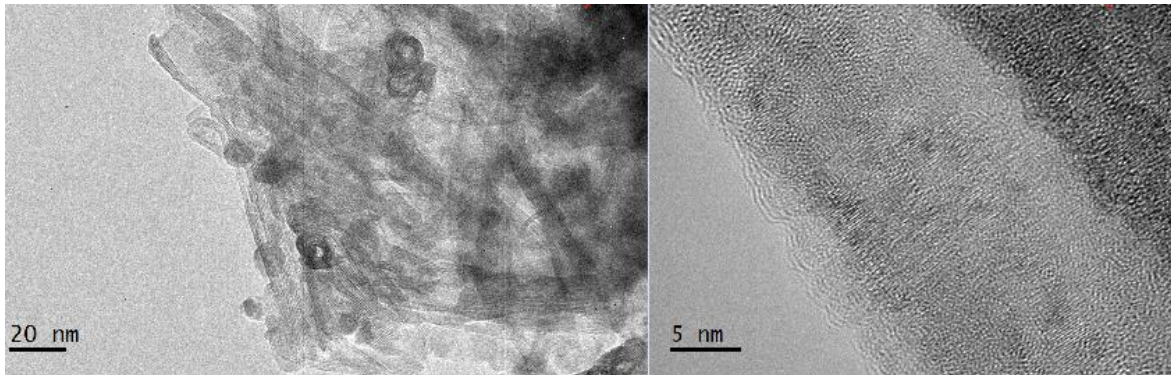


Figura. 9.7 Imágenes HRTEM de Co-Ti-NT y Fe-Ti-NT con nanopartículas en superficie de CoO y Fe₂O₃ respectivamente.

Área específica y tamaño de poro

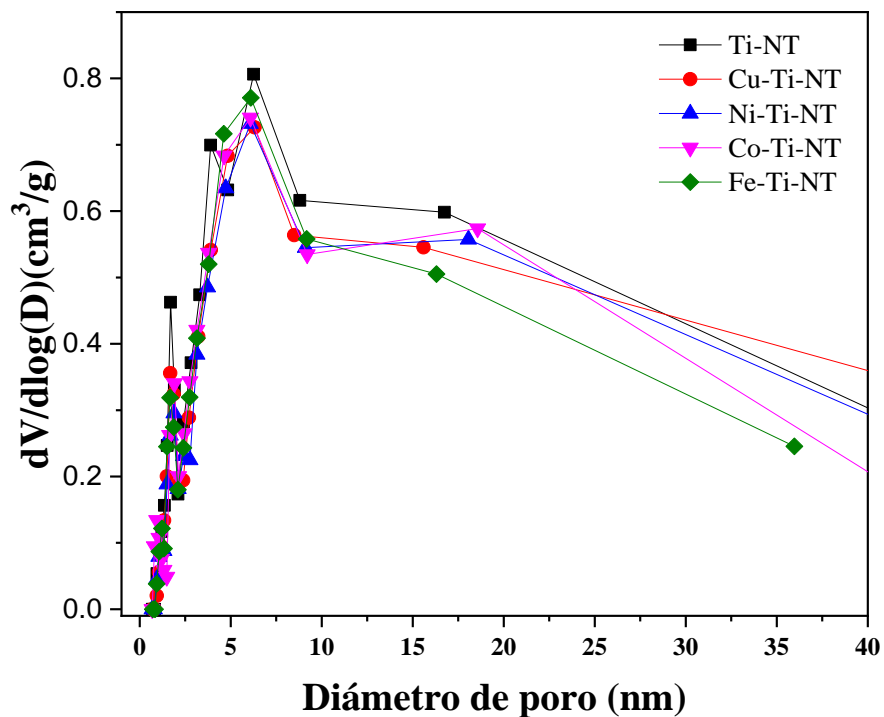


Figura. 9.8. Distribución trimodal de tamaño de poro, correspondiente a los poros dentro de los nanotubos, a los poros entre las placas paralelas conformadas por el radio interno-externo de los nanotubos y a los poros entre los agregados de Ti-NT.

Propiedades optoelectrónicas

Con la finalidad de profundizar el análisis de las propiedades optoelectrónicas de los Ti-NT y M-Ti-NT se hicieron estudios de los espectros teóricos de absorbancia y de la densidad total y parcial de estados (PDOS, TDOS). Los cálculos se realizaron empleando teoría de perturbaciones de primer orden y código SIESTA.²⁷⁸

En los espectros calculados se advierte una absorción continua entre 200 y 450 nm con el máximo entre 240 y 250 nm. (Figura 9.9) El borde de absorción de los materiales Ti-NT y M-Ti-NT se localiza en la región límite de la región UV y visible del espectro electromagnético (400 nm). Al comparar el borde de absorción del material prístino con los de los semiconductores modificados se advierte un ligero corrimiento hacia el rojo en estos últimos. Fenómeno que se asocia con la contribución de los estados electrónicos *3d* de los cationes metálicos introducidos en la red cristalina.^{100,102,255} El ligero desplazamiento del borde de absorción en los espectros de los semiconductores modificados sugiere que el valor de la brecha energética prohibida en estos materiales será menor al sistema prístino. Por ende, por los enfoques experimental y teórico se obtiene el mismo resultado, insertar cationes metálicos en la red cristalina de los Ti-NT corre el borde de absorción hacia la región visible del espectro electromagnético en los M-Ti-NT.

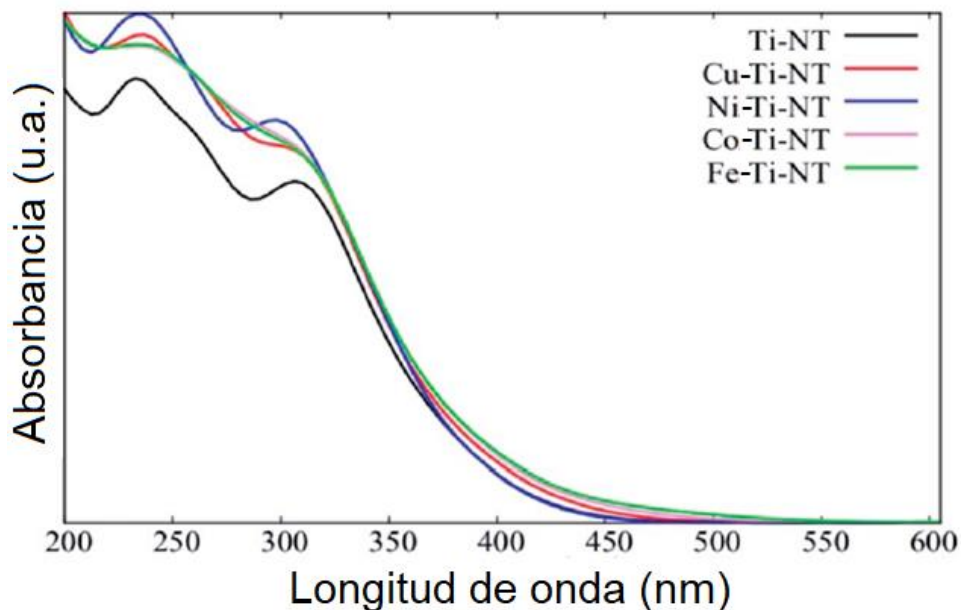


Figura 9.9. Aproximación teórica de los espectros de absorbancia de los materiales Ti-NT y M-Ti-NT

El análisis teórico de la estructura electrónica y *band gap* de los semiconductores se hizo vía aproximaciones DFT + U. La elección de este estudio se debió a que, las fuertes repulsiones de Coulomb ocasionadas por los orbitales *d* parcialmente llenos de los cationes metálicos, dificultan la descripción de las interacciones electrón-electrón vía DFT.^{279–281}

La densidad parcial y total de estados (PDOS y TDOS) de los materiales prístino y modificados (Figura 9.10) muestra un comportamiento típico de semiconductor, con las bandas de valencia y conducción separadas por la brecha energética prohibida. La contribución principal a la densidad de estados de la banda de valencia, se debe a los orbitales *2p* del O. Mientras que, el aporte principal a la banda de conducción proviene de los orbitales *3d* del Ti.²⁸⁰

En las gráficas de densidad de estados total y parcial de los materiales Cu-Ti-NT, Ni-Ti-NT y Fe-Ti-NT (Figura 9.10 b), c) y e)) adicional a las contribuciones encontradas en el material prístino se observa contiguo a la banda de conducción, el aporte energético de los orbitales *3d* provenientes del dopaje con Cu²⁺, Ni²⁺ y Fe³⁺. En contraste para el material Co-Ti-NT los nuevos estados electrónicos *3d* se localizan próximos a la banda de valencia. (Figura 9.10 d))

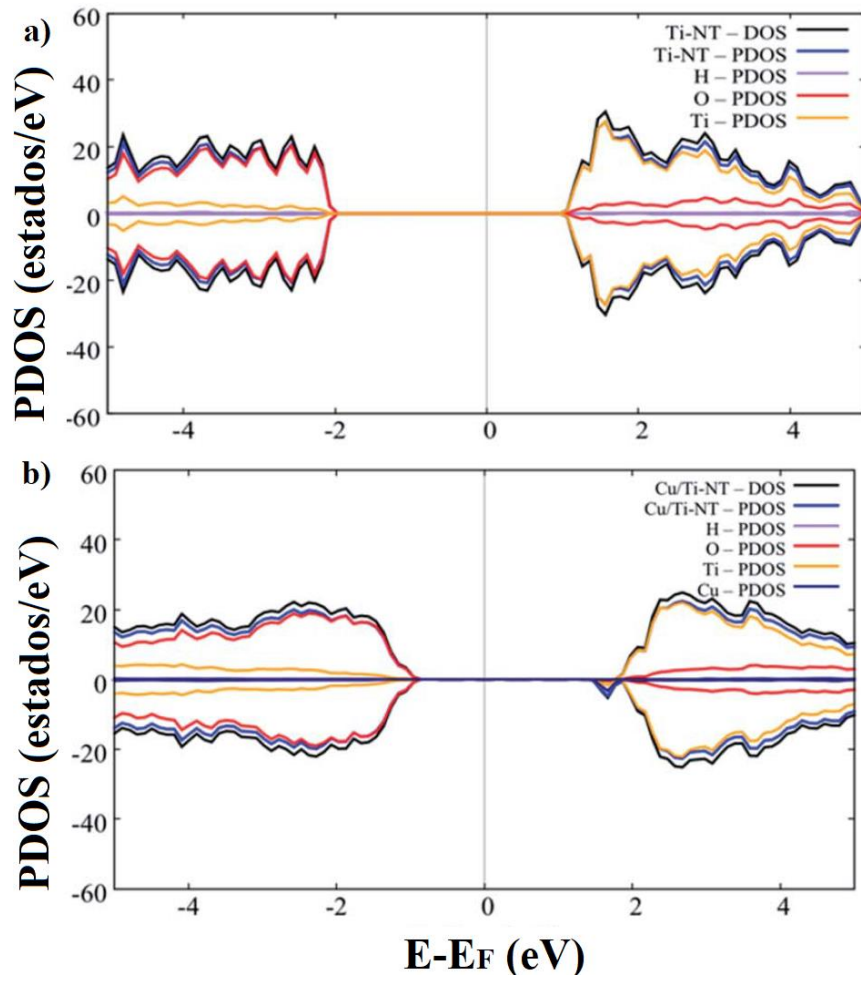


Figura.9.10 a) y b). Densidad total y parcial de estados para los sistemas Ti-NT y Cu-Ti-NT

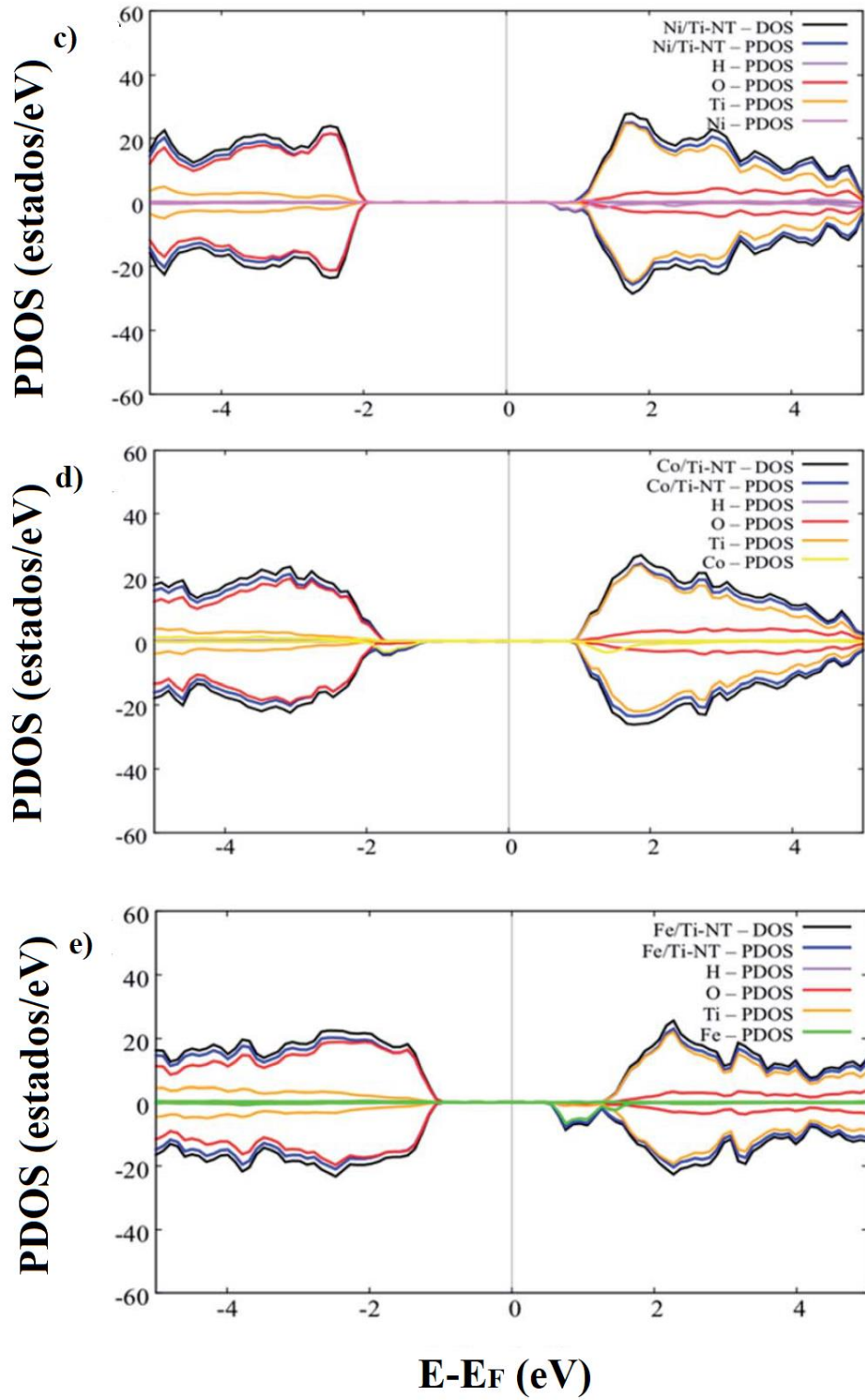


Figura.9.10 c); d) y e). Densidad total y parcial de estados para los sistemas Ni-Ti-NT, Fe-Ti-NT y Co-Ti-NT.

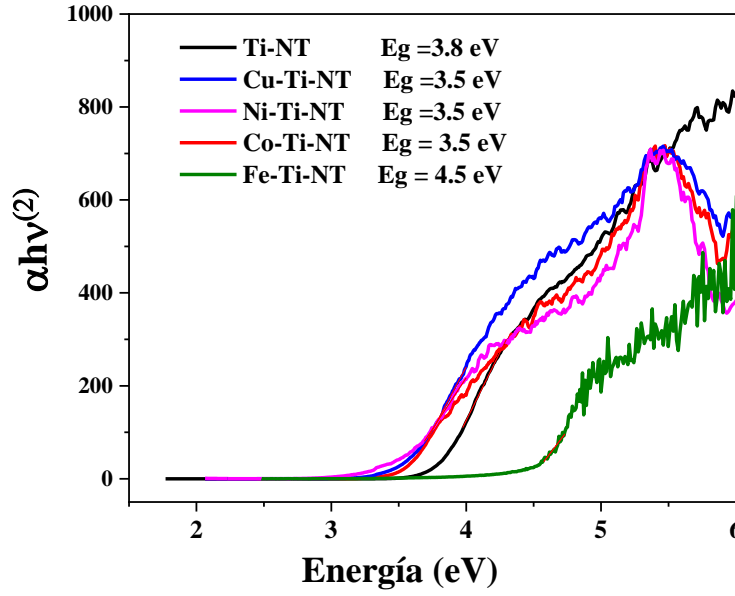


Figura.9.11 Análisis de Tauc considerando una transición electrónica directa.

Producción de radicales hidroxilo

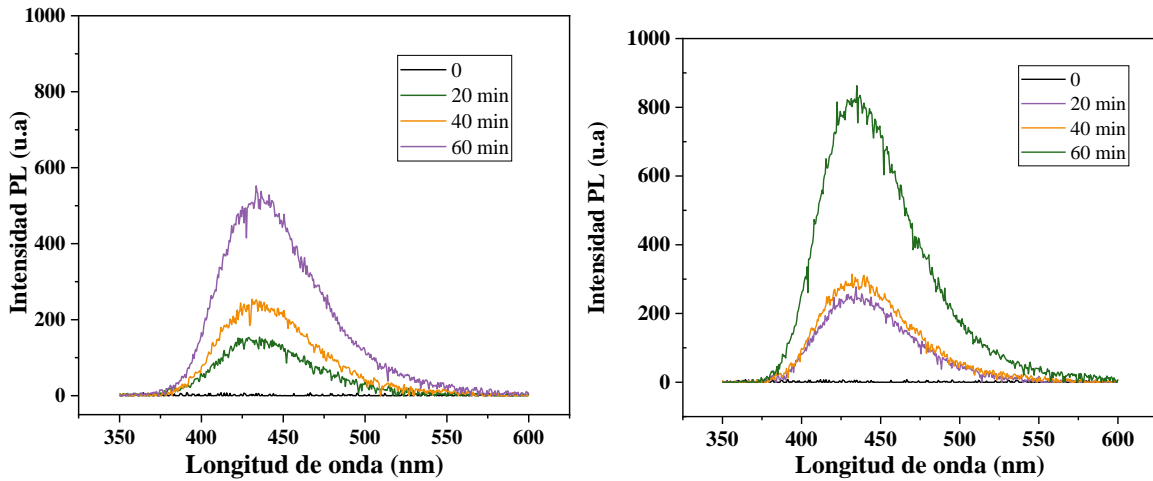


Figura.9.12 Espectros fotoluminiscentes de producción de ácido-2 hidroxi-tereftalico, durante 60 minutos bajo luz UV: a) Ti-NT; b) Cu-Ti-NT

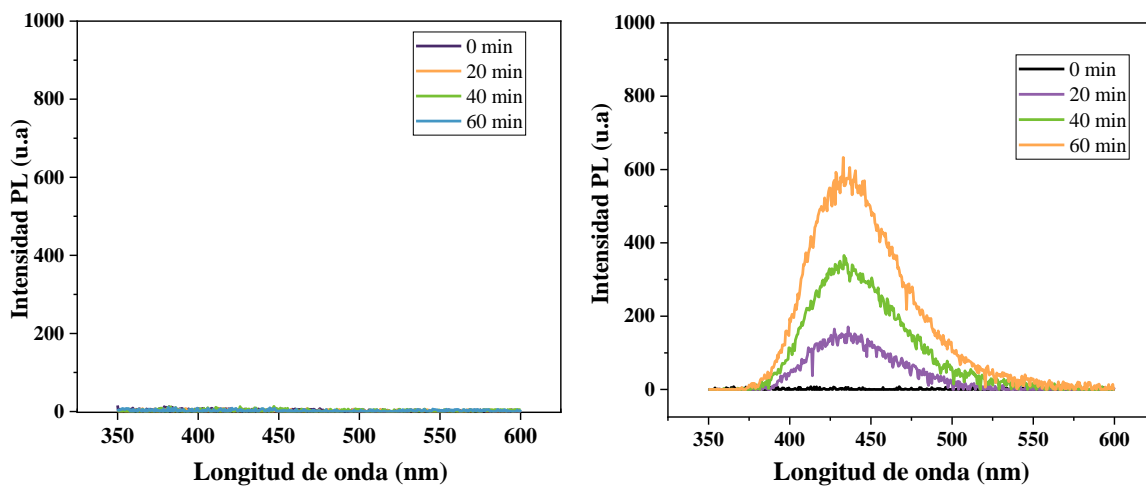


Figura.9.13 Espectros fotoluminiscentes de producción de ácido-2 hidroxi-tereftalico, durante 60 minutos bajo luz visible: a) Ti-NT; b) Cu-Ti-NT

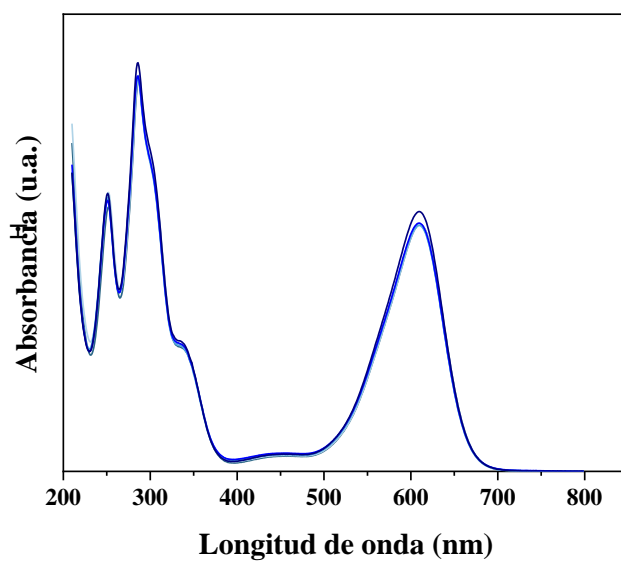


Figura.9.14 Curvas de degradación fotolítica de IC bajo luz visible durante cinco horas de reacción.

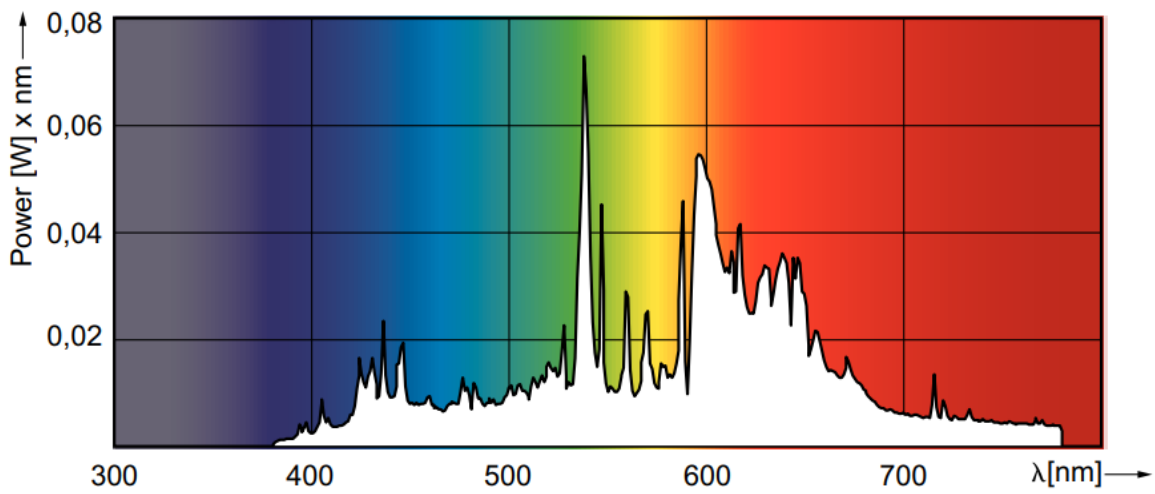


Figura.9.15 Espectro de emisión de la lámpara PHILIPS MASTER Colour empleada en las pruebas fotocatalíticas bajo luz visible. (Espectro obtenido de la ficha técnica de la lámpara)

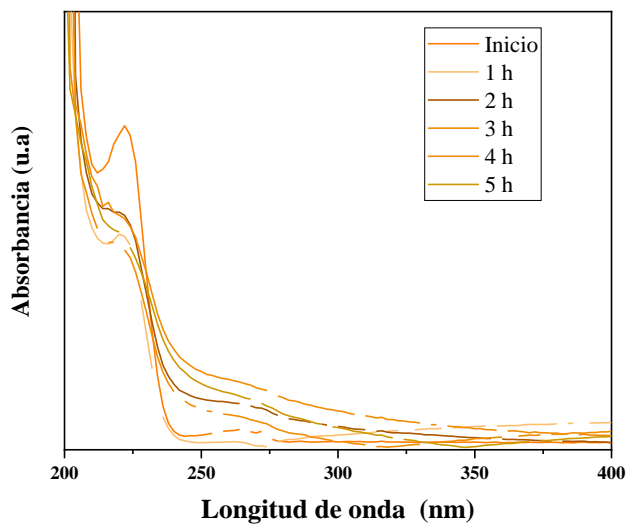


Figura.9.16 Curvas de degradación fotocatalítica de IB bajo luz UV durante cinco horas de reacción.