



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

Universidad Nacional Autónoma de México

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

FOTOCATALISIS ELECTROQUÍMICAMENTE  
ASISTIDA: ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS  
PROCESOS EN INTERFACES SÓLIDO/LÍQUIDO  
EN COMPOSITOS DE  $\text{TiO}_2$ /NEGRO DE CARBON.

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA

P R E S E N T A:

MARÍA ESPERITA TRUJILLO CAMACHO

TUTOR:

DRA. MARINA E. RINCÓN GONZÁLEZ



2006



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.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Ignacio González Martínez

Secretario: Dra. Marina Rincón González

1er. Vocal: Dr. Camilo Arancibia Bulnes

2do. Vocal: Dra. Teresa Oropeza Guzmán

3er. Vocal: Dra. Margarita Miranda Hernández

1er. Suplente: Dra. Carmina Menchaca Campos

2do. Suplente: Ana Karina Cuentas Gallegos

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA-UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

Dra. Marina Rincón González

---

**FIRMA**

Dios no manda cosas imposibles,  
sino que, al mandar lo que manda,  
te invita a hacer lo que puedas  
y pedir lo que no puedas  
y te ayuda para que puedas.  
*San Agustín*

Si hayas un camino sin obstáculos,  
quizás no te lleve a ninguna parte.  
*Vigil*

No puedo cambiar la dirección del viento,  
pero sí ajustar mis velas para llegar siempre a mi destino.  
*James Deam*

Nadie sabe de lo que es capaz de hacer,  
hasta que trata de hacerlo.  
*Marden*

## *Dedicatorias*

A mis amados padres: Maria Camacho Luna<sup>†</sup> e Ignacio Trujillo Padilla.

*Por ser un ejemplo de trabajo y perseverancia, y porque ante todo buscaron mantener esta gran familia unida. Con todo mi respeto, cariño y admiración.*

A mi querido esposo: Fernando.

*Por el amor, confianza, admiración y el apoyo que compartimos...*

A mis adorados hijos: Diana Gabriela, Laura Alejandra, Luis Fernando y María Elizabeth

*Por hacerme sentir la persona mas afortunada sobre la tierra...Los amo...*

A mis queridos hermanos: José Luis, Hortensia, Guadalupe, Ignacio, Rogelio, Lorenzo, Martín y Benny.

*Por el apoyo y cariño que siempre me han brindado. Porque en las buenas y en las malas, siempre sigamos unidos, aumentando nuestros lazos de confianza y cariño.*

A mis preciosos sobrinos: Cristina, Rosio, Carolina, Lucero, Nacho, Martha Karina, Illiana, Diana Karina, Alejandra, Marisol, Roger, Svetlana, Zorika, Kristina, Luis Eduardo, Luis Alberto, Jorge, Carlitos y Charlotte. Y a sus hermosos derivados...

*Por todo el amor desinteresado y sincero que siempre me han dado. Por ser los primeros grandes maestros en mi vida...*

A mis queridas cuñadas: Cuquita, Altagracia, Martha, Marisol, Adriana y Bubba.

*Gracias por el apoyo que dan a mis hermanos, gracias por estar con la familia en las buenas y sobre todo en las malas.*

A mi familia política:

*Por darnos su apoyo en los momentos difíciles.*

## Agradecimientos

Mi muy especial agradecimiento a mi esposo, por su confianza, paciencia y apoyo durante el transcurso de este trabajo. Por ti inicie esta aventura. Gracias...

A mis hijos les agradezco su paciencia y sacrificio...por el tiempo y atención que compartieron con este proyecto...

Le agradezco profundamente a la Dra. Marina E. Rincón G., por compartir conmigo su experiencia y conocimientos.

Mi gratitud especial a la Dra. Margarita Miranda H. su apoyo y por las valiosas sugerencias realizadas durante la realización de la tesis.

Mi agradecimiento a los Doctores Ignacio González, Camilo A. Arancibia B., a las Doctoras Carmina Menchaca C. y Ana Karina Cuentas G., por haber aceptado ser miembros del Jurado Doctoral y por sus recomendaciones que enriquecieron el contenido de este trabajo.

Al Dr. Edgar Santoyo G. por su apoyo y atención en los trámites académicos.

Al Ing. Rogelio Morán Elvira, por su asesoría y apoyo con el equipo de alto vacío.

Al Ing. Oscar Gómez Daza, por su asesoría en la técnica de serigrafía.

Al Mtro. José Campos Alvarez, por su apoyo desinteresado y amable con equipos y herramientas.

Agradezco también al Centro de Investigación en Energía de la Universidad Autónoma de México (CIE-UNAM), el tiempo y el espacio facilitado para la realización de este proyecto. Así como a todas las personas que con su amistad, tiempo y apoyo contribuyeron en la terminación de este trabajo.

A la Institución Cultural Red GFU y a sus Maestros mi reconocimiento, por su inspiración para tratar de ser un mejor ser humano.

---



---

## *Contenido*

|  |               |
|--|---------------|
| <i>Dedicatorias y agradecimientos</i>  | <b>ii</b>     |
| <i>Contenido</i>   | <b>iv</b>     |
| <i>Lista de Figuras</i>  | <b>vi</b>     |
| <i>Lista de Tablas</i>   | <b>xi</b>     |
| <i>Nomenclatura</i>  | <b>xii</b>    |
| <i>Resumen</i>   | <b>xiii</b>   |
| <br><i>Introducción.</i>   | <br><b>1</b>  |
| <b>Capítulo I. <i>Diseño de materiales</i></b>                                       | <b>11</b>     |
| I.1. Materiales elaborados por la técnica de sol-gel                                 | 12            |
| I.1.1 Obtención de precipitados  | 15            |
| I.1.2 Materiales elaborados por incorporación física                                 | 16            |
| I.1.3 Películas serigáficas  |               |
| <br><b>Capítulo II. <i>Métodos de caracterización de materiales e interfaces</i></b> | <br><b>17</b> |
| II.1. Caracterización microestructural y química                                     | 17            |
| II.1.1 Difracción de rayos X (XRD)   | 17            |
| II.1.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)   | 17            |
| II.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)                                      | 18            |
| II.1.4 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR)                                       | 20            |
| II.2. Caracterización optoelectrónica  | 20            |
| II.3. Caracterización fotoelectroquímica (SPEMC)                                     | 22            |
| II.4. Caracterización electroquímica   | 24            |
| II.4.1 Voltamperometría cíclica  | 24            |
| II.4.2 Técnica de Mott Schottky  | 26            |
| II.4.3 Impedancia electroquímica   | 28            |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Capítulo III. <i>Resultados y discusiones</i></b>  | <b>32</b>  |
| III.1. Características microestructurales y químicas de los materiales  | <b>32</b>  |
| III.1.1 Caracterización microestructural mediante difracción de Rayos X (DRX)                                   | <b>32</b>  |
| III.1.2 Caracterización microestructural mediante microscopía de fuerza atómica (AFM)                           | <b>37</b>  |
| III.1.3 Caracterización microestructural y química mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)            | <b>39</b>  |
| III.1.4 Caracterización química mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR)                                    | <b>44</b>  |
| III.2. Características optoelectrónicas   | <b>48</b>  |
| III.3. Características fotoelectroquímicas mediante la técnica de SPECM   | <b>50</b>  |
| III.4. Características electroquímicas.   | <b>57</b>  |
| III.4.1 Características electroquímicas mediante la técnica de voltamperometría cíclica.                        | <b>57</b>  |
| III.4.2 Caracterización de las propiedades fotoactivas de los materiales mediante la técnica de Mott Schottky.  | <b>60</b>  |
| III.4.3 Caracterización de los materiales de TiO <sub>2</sub> mediante la técnica de impedancia electroquímica. | <b>65</b>  |
| <br>  |            |
| <b>Capítulo IV. <i>Aplicación fotocatalítica</i></b>  | <b>72</b>  |
| IV.1. Contaminante modelo Metil Violeta (MV-8).   | <b>72</b>  |
| IV.2. Características fisicoquímicas de los procesos superficiales: material/MV-8.                              | <b>79</b>  |
| IV.3. Capacidades fotocatalíticas de materiales compositos de TiO <sub>2</sub> /Negro de Carbón                 | <b>85</b>  |
| IV.3.1 Degradación fotocatalítica de MV-8   | <b>92</b>  |
| <br>  |            |
| <b><i>Conclusiones</i></b>  | <b>96</b>  |
| <b><i>Anexos</i></b>  | <b>98</b>  |
| <br>  |            |
| <b><i>Bibliografía</i></b>  | <b>102</b> |

## *Lista de Figuras*

| <b>Figura</b>       | <b>Descripción</b>  | <b>Página</b> |
|---------------------|---|---------------|
| <b>Introducción</b> |   |               |
| 1                   | Aislantes, semiconductores y conductores según la teoría de bandas  | 1             |
| 2                   | Activación fotoquímica de un semiconductor tipo n, en un medio líquido  | 2             |
| 3                   | Procesos de recombinación: a) emisión de portadores mayoritarios (electrones en este caso) sobre la barrera de potencial en la región de espacio de carga, b) recombinación en la región cercana a la superficie, c) recombinación en la región de doblamiento, y d) recombinación en el bulto. | 2             |
| 4                   | Efecto rectificante y sensibilizador del negro de carbón (NC).  | 10            |
| <b>Capítulo I</b>   |   |               |
| 5                   | Determinación colorimétrica de $Ti^{+4}$ : ☆ en solución (0.48 M) y ○ en película (0.004 M)   | 12            |
| 6                   | Relación de la hidrólisis del $TiCl_4$ con el pH.   | 16            |
| 9                   | Patrones de difracción de Rayos X de $TiO_2$ anatasa a 100°C / aire/ 24 h, 200°C/ $N_2$ / 10 min , 300°C/ $N_2$ / 10 min. * complejos Ti-Cl   | 18            |
| 10                  | $TiO_2$ depositado sobre acero inoxidable con serios problemas de corrosión.  | 18            |
| 11                  | Técnica del método de sol-gel desarrollada en este trabajo de investigación   | 19            |
| 12                  | Obtención de materiales de $TiO_2$ por la técnica de sol-gel.   | 20            |
| <b>Capítulo II</b>  |   |               |
| 13                  | Esquema del equipo de microscopía de fuerza atómica   | 22            |
| 14                  | Esquema del equipo de microscopía electrónica de barrido  | 23            |
| 15                  | Ejemplo de un microanálisis químico semicuantitativo mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda  | 24            |
| 16                  | Esquemas de bandas simplificada, con la transición directa e Indirecta para el $TiO_2$ .  | 26            |
| 17                  | Dependencia de $\alpha_d^2$ respecto a $h\nu$ .   | 26            |
| 18                  | Diagrama esquemático de las reacciones que tienen lugar en la superficie del $TiO_2$ mediante iluminación.  | 27            |
| 19                  | Diagrama esquemático del equipo empleado  | 28            |

| <b>Figura</b>       | <b>Descripción</b>   | <b>Página</b> |
|---------------------|--|---------------|
| 20                  | Sistema electroquímico   | 29            |
| 21                  | Distribución de potencial de la interfaz semiconductor-electrolito.  | 30            |
| 22                  | Doblamiento de banda en semiconductores tipo n y p.  | 31            |
| 23                  | Formación de una región de espacio de carga al aplicar un potencial positivo.  | 32            |
| 24                  | Gráficas de $\theta$ vs Frecuencia   | 33            |
| 25                  | Similitud entre el comportamiento eléctrico en la interfaz y un circuito eléctrico equivalente.  | 33            |
| 26                  | Gráfico de Nyquist del esquema anterior  | 34            |
| 27                  | Gráfico de Bode del esquema eléctrico de la Figura 25.   | 35            |
| <b>Capítulo III</b> |  |               |
| 28                  | Patrones de XRD de los polvos de $\text{TiO}_2$ obtenidos por sol-gel, con diferente tratamiento térmico en aire, comparados con el patrón de anatasa # 21-1272.   | 37            |
| 29                  | Patrones de XRD de los polvos de materiales de $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ y de $\text{TiO}_{2\text{com}}$ .  | 37            |
| 30                  | Microestructura de los materiales compuestos: a) $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$ (por incorporación física y química) y b) $\text{TiO}_{2\text{com}}+\text{NC}$ . Círculo blanco $\text{TiO}_2$ ; círculo negro NC (negro de carbón). | 37            |
| 31                  | Efecto del horneado en la conversión de $A \rightarrow R$ . Polvos por sol-gel de $\text{TiO}_2$ , depositados sobre acero inoxidable.   | 38            |
| 32                  | Espectros de XRD de tres distintos lotes de $\text{TiO}_2$ obtenidos por la técnica de sol gel para comprobar la consistencia del método.  | 39            |
| 33                  | Imágenes microscópicas de a) $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$ y b) $\text{TiO}_{2\text{com}}+\text{NC}$ . Ambos horneados a $300^\circ\text{C}$ /aire/10 min (x20).  | 40            |
| 34                  | Gráfica AFM del material de $\text{TiO}_{2\text{com}}$ $450^\circ\text{C}$ .   | 40            |
| 35                  | Gráfica AFM del material de $\text{TiO}_{2\text{com}}+\text{NC}$ $450^\circ\text{C}$ .   | 41            |
| 36                  | Gráfica de AFM del material de $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$ .  | 41            |
| 37                  | Análisis de ATR en el rango de frecuencia 3650-3200, correspondiente a la vibración de estiramiento $\nu$ del enlace O-H unido al $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ .   | 42            |
| 38                  | Imagen SEM (1000x) del material $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ (tamaño de partícula $\sim 5.0\text{nm}$ )  | 43            |
| 39                  | Imagen SEM (1000x) del material $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}+\text{NC}$   | 43            |
| 40                  | Imagen SEM (1000x) del material $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$   | 44            |

| <b>Figura</b> | <b>Descripción</b>  | <b>Página</b> |
|---------------|---|---------------|
| 41            | Imagen SEM (5000x) del material de $\text{TiO}_{2\text{com}}$ (tamaño de partícula ~35nm)   | 44            |
| 42            | Imagen SEM (5000x) del material de $\text{TiO}_{2\text{com}}$ +NC   | 44            |
| 43            | Microanálisis químico del material de $\text{TiO}_{2\text{com}}$  | 45            |
| 44            | Microanálisis químico del material de $\text{TiO}_{2\text{com}}$ +NC  | 45            |
| 45            | Microanálisis químico del material $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ .   | 46            |
| 46            | Microanálisis químico del material de $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ +NC  | 46            |
| 47            | Microanálisis químico del material compuesto $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$   | 46            |
| 48            | Análisis de FTIR de las películas de los materiales compuestos $\text{TiO}_2$ + NC  | 47            |
| 49            | Análisis de FTIR de las películas de los materiales de $\text{TiO}_2$ .   | 48            |
| 50            | Análisis de FTIR de las películas de los materiales de $\text{TiO}_2$   | 48            |
| 51            | Gráficas $(\sigma/s)^2$ vs $h\nu$ de los materiales $\text{TiO}_2$ comercial y $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$   | 49            |
| 52            | Gráficas de $(\sigma/s)^2$ vs $h\nu$ de los materiales compuestos de $\text{TiO}_2$ .   | 50            |
| 53            | Imágenes de SPECM de electrodos elaborados con películas serigráficas del material compuesto de $\text{TiO}_{2\text{com}}$ incorporados mecánicamente. a) $\text{TiO}_2$ comercial ( $V_{oc} = 0.05$ V vs SCE). b) $\text{TiO}_2$ comercial+NC ( $V_{oc} = 0.33$ V vs SCE). Fotocorriente obtenida a $E_{\text{appl}} = 0.3$ V vs SCE. Substrato de acero inoxidable. | 52            |
| 54            | Imágenes de SPECM de electrodos elaborados con películas serigráficas del material compuesto de $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ obtenidos por sol-gel. a) $\text{TiO}_2$ sol-gel ( $V_{oc} = 0.04$ V vs SCE). b): $\text{TiO}_2$ sol-gel/NC ( $V_{oc} = 0.11$ V vs SCE ). Fotocorriente obtenida a $E_{\text{appl}} = V_{oc}$ . Substrato de ITO.                      | 53            |
| 55            | Efecto del potencial externo en la fotocorriente de la matriz de $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ . a) polarización catódica, $E_{\text{app}} = -0.5$ V vs SCE (-0.54 V vs Voc). b): polarización anódica, $E_{\text{app}} = +0.5$ V vs SCE (0.46 V vs Voc).  | 54            |
| 56            | Efecto del potencial externo en superficies activadas de $\text{TiO}_{2\text{comercial}}/\text{NC}$ . a) sin polarizar, $E_{\text{app}} = 0.3$ V vs SCE (= Voc). b) polarización catódica, $E_{\text{app}} = 0.01$ V vs SCE (-0.3 V vs Voc).  | 55            |
| 57            | Efecto del potencial externo en superficies iluminadas de $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$ . a) sin polarizar, $E_{\text{app}} = 0.1$ V vs SCE (= Voc). Y después de una activación electroquímica: b) sin polarizar, $E_{\text{app}} = 0.1$ V vs SCE (= Voc). y c) aplicando un potencial de 0.7 V vs SCE (0.6 vs Voc).                                      | 56            |
| 58            | Efecto del NC en el material $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$   | 57            |

| <b>Figura</b>      | <b>Descripción</b>   | <b>Página</b> |
|--------------------|--|---------------|
| 59                 | Curvas de voltamperometría cíclica de TiO <sub>2</sub> obtenido por la técnica de sol-gel. Respuesta a 10 mV/s (V <sub>oc</sub> = -0.1832) en 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .   | 58            |
| 60                 | Curvas de voltamperometría cíclica de TiO <sub>2 sol-gel</sub> , TiO <sub>2sol-gel</sub> +NC y TiO <sub>2sol-gel</sub> /NC. Respuesta a 10 mV/s en 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .  | 59            |
| 61                 | Curvas de voltamperometría cíclica de TiO <sub>2 com</sub> y TiO <sub>2 com</sub> +NC. Respuesta a 10 mV/s en 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .   | 60            |
| 62                 | Diagrama Mott Schottky del material de TiO <sub>2 com</sub> , 10 Hz y 5mV/s.   | 61            |
| 63                 | Diagrama Mott Schottky del material compuesto de TiO <sub>2 com</sub> +NC, 10 Hz y 5mV/s.  | 61            |
| 64                 | Diagrama Mott Schottky del material de TiO <sub>2 sol-gel</sub> , 10 Hz.   | 61            |
| 65                 | Diagrama Mott Schottky del material compuesto de TiO <sub>2 sol-gel</sub> +NC, 1Hz. 1 Hz y 5mV/s.  | 62            |
| 66                 | Diagrama Mott Schottky del material compuesto de TiO <sub>2 sol-gel</sub> NC, 0.3 Hz y 0.1mV/s.  | 62            |
| 67                 | EIS del material TiO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 N: TiO <sub>2com</sub> (V <sub>oc</sub> =-054V vs SCE) y TiO <sub>2sol-gel</sub> (V <sub>oc</sub> =-0.187V vs SCE)   | 64            |
| 68                 | EIS de los materiales compuestos de TiO <sub>2</sub> con NC , en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1N: TiO <sub>2com</sub> +NC (V <sub>oc</sub> =-0.191V vs SCE) y TiO <sub>2sol-gel</sub> /NC (V <sub>oc</sub> =-0.217V vs SCE), TiO <sub>2sol-gel</sub> +NC (V <sub>oc</sub> =-0.046V vs SCE).. | 65            |
| 69                 | EIS de materiales compuestos de TiO <sub>2 sol-gel</sub> , a) por incorporación física y b) por incorporación química  | 66            |
| 70                 | Esquemas de circuitos eléctricos equivalentes para los materiales de TiO <sub>2com</sub> .   | 67            |
| 71                 | Esquemas de circuitos eléctricos equivalentes para los materiales de TiO <sub>2sol-gel</sub> .   | 68            |
| 72                 | Circuito equivalente modificado para el material TiO <sub>2sol-gel</sub> solo.   | 69            |
| <b>Capítulo IV</b> |  |               |
| 73                 | Respuesta espectrofotométrica de soluciones acuosas de metil violeta en medios de diferente pH.  | 71            |
| 74                 | Comparación de la respuesta espectral del MV-8 antes y después de la fotólisis en medios con diferente pH. A concentraciones <u>0.1 M</u> de NaCl, HCl y KOH.  | 72            |
| 75                 | Comparación de la respuesta espectral MV-8 antes y después de la fotólisis en medios con diferente pH. A concentraciones <u>1 M</u> de NaCl, HCl y KOH.  | 72            |

| <b>Figura</b> | <b>Descripción</b>  | <b>Página</b> |
|---------------|---|---------------|
| 76            | Respuestas electroquímicas de las formas neutra, ácida y alcalina del MV-8. Concentración del electrolito <u>0.1 M</u> de NaCl, HCl y KOH.  | 74            |
| 77            | Respuestas electroquímicas de las formas neutra, ácida y alcalina del MV-8. Concentración del electrolito <u>1 M</u> de NaCl, HCl y KOH.  | 75            |
| 78            | Respuesta espectrofotométrica (a) y electroquímica (b) de soluciones alcalinas de MV-8, sometidas a la acción fotolítica y fotocatalítica con electrodo de TiO <sub>2</sub> /Negro de Carbón. | 76            |
| 79            | Patrón de absorción del Metil Violeta-B en solución buffer.   | 76            |
| 80            | Resultados experimentales de la isoterma de adsorción del Metil Violeta sobre tres diferentes materiales fotocatalizadores.   | 79            |
| 81            | Dependencia de $\delta \ln c / \delta \theta$ sobre la superficie cubierta $\theta$ .   | 80            |
| 82            | Diámetro de la molécula de Metil Violeta-8  | 81            |
| 83            | Cinética de adsorción del contaminante para películas serigráficas de: ★ TiO <sub>2</sub> comercial, ○ TiO <sub>2</sub> sol-gel, ■ TiO <sub>2</sub> com/NC, y ▲ TiO <sub>2</sub> sol-gel/NC.  | 82            |
| 84            | Esquemas de bandas para el material TiO <sub>2</sub> comercial,, a) en contacto con la solución y b) iluminado.   | 85            |
| 85            | Esquemas de bandas para el material TiO <sub>2</sub> comercial+NC, a) en contacto con la solución, b) iluminado y c) aplicando un potencial catódico.   | 86            |
| 86            | Esquemas de bandas para el material TiO <sub>2</sub> sol-gel, a) en contacto con la solución b) iluminado, c) aplicando un potencial anódico y d) aplicando un potencial catódico.            | 87            |
| 87            | Esquemas de bandas para el material TiO <sub>2</sub> sol-gel+NC, a) en contacto con la solución y b) bajo iluminación   | 88            |
| 88            | Esquemas de bandas para el material TiO <sub>2</sub> sol-gel/NC, a) en contacto con la solución b) iluminado, c) aplicando un potencial anódico y d) aplicando un potencial catódico.         | 89            |
| 89            | Gráfica de Concentración del Contaminante degradado vs tiempo de exposición a la luz  | 91            |
| 85            | Circuito equivalente para un semiconductor en contacto con una solución   |               |

---



---

## *Lista de Tablas*

| <b>Tabla</b> | <b>Descripción</b>   | <b>Página</b> |
|--------------|--|---------------|
| I            | Tamaños de grano de matrices de TiO <sub>2</sub> y materiales compuestos de TiO <sub>2</sub> /NC, depositados sobre acero inoxidable y horneados a 420°C.  | 39            |
| II           | Propiedades químicas de los compuestos dispersantes y surfactantes utilizados en las películas serigráficas  | 42            |
| III          | Valores de brecha entre bandas obtenidos por los métodos de Reflectancia y Kubelka Munk.   | 50            |
| IV           | Valores de corriente y fotocorriente en los materiales y con la aplicación de un potencial vs Hg/HgSO <sub>4</sub>   | 57            |
| V            | Valores de potencial y corriente máximas vs Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 59            |
| VI           | Valores obtenidos para el potencial de banda plana V <sub>fb</sub> , V <sub>v</sub> vs Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , la densidad de donadores y el espacio de carga a V=0, de cada material (tomando q= 1.6x10 <sup>-19</sup> C y ε = 30 F/cm para la anatasa). | 62            |
| VII          | Parámetros para los elementos evaluados por el software de Boukamp para los circuitos equivalentes de los materiales de TiO <sub>2</sub> en una solución 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 66            |
| VIII         | Valores de β, ΔG y “a” para los materiales fotocatalizadores en estudio.   | 80            |
| IX           | Resultados de área superficial obtenidas a partir del modelo de Langmuir   | 81            |
| X            | Constante cinética de adsorción para los materiales fotocatalizadores depositados en acero inoxidable y tratado térmicamente a 400°C/1hr.  | 83            |
| XI           | Porcentaje de Metil Violeta eliminada por fotocátalisis  | 91            |

---

---

## *Nomenclatura*

|                         |  |
|-------------------------|--|
| BC                      | Banda de conducción  |
| BV                      | Banda de valencia  |
| C                       | Capacitancia ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )                               |
| $C_{dl}$                | Capacitancia de la capa de Helmholtz ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )       |
| CPE                     | Elemento de fase constante   |
| e                       | Carga del elemento ( $1.6 \times 10^{19}$ coulombs)                      |
| $e^-$                   | Electrón   |
| E                       | Energía del fotón (eV)   |
| $E_F$                   | Energía del nivel de Fermi   |
| $E_g$                   | Energía de la brecha entre bandas  |
| EIS                     | Espectroscopia de Impedancia Electroquímica                              |
| $h^+$                   | Huecos   |
| M-S                     | Mott-Schottky  |
| $N_D$                   | Densidad del donador o aceptor   |
| NHE                     | Potencial redox normal estándar de Hidrógeno $\text{H}^+/\text{H}_2$ (V) |
| OPC                     | Potencial a circuito abierto   |
| R                       | Resistencia (ohms)   |
| $R_s$                   | Resistencia de la solución   |
| Red                     | Reacción de reducción  |
| Redox                   | Reacción de oxidación  |
| SSE                     | Electrodo de sulfato mercurioso ( $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$ )            |
| V                       | Potencial aplicado   |
| $V_{fb}$                | Potencial de banda plana   |
| W                       | Región de espacio de carga   |
| Y                       | Admitancia (Siems)   |
| $Z_{real}$ , $Z_{imag}$ | Parte real e imaginaria de la impedancia                                 |
| $\epsilon$              | Constante dieléctrica  |
| $\epsilon_s$            | Constante dieléctrica del semiconductor                                  |
| $\theta$                | Angulo de fase   |
| $\omega$                | Frecuencia angular ( $\omega=2\pi f$ )                                   |
| $\Delta G$              | Cambio en la energía libre de Gibbs                                      |
| $\lambda$               | Longitud de onda   |

## RESUMEN

El Dióxido de Titanio por sus propiedades cristalinas, eléctricas, fotoconductoras, catalíticas, además de baja toxicidad y alta estabilidad en ambientes químicos agresivos; es un semiconductor ampliamente utilizado en la industria de las pinturas y cosméticos. También se emplea como fotocatalizador, en celdas fotovoltaicas y es un buen candidato para la siguiente generación de capacitores ultra delgados. El uso y desempeño para una aplicación dada, esta fuertemente influenciada por su estructura cristalina, morfología y tamaño de partícula. En la literatura son abundantes los reportes sobre la modificación del  $\text{TiO}_2$  por la presencia de partículas orgánicas e inorgánicas, con el fin de aprovechar el máximo del espectro solar en la fotoactivación del semiconductor, ya sea para aplicarlo en celdas solares o en la degradación de contaminantes. Sin duda, el potencial del  $\text{TiO}_2$  es mayor si los métodos de síntesis producen partículas cristalinas a bajas temperaturas, ya que muchas aplicaciones dependen del área superficial disponible. La tendencia actual es evitar la aglomeración del óxido mediante su depósito en materiales orgánicos como polímeros, o en materiales más económicos como el carbón. Este último en particular tiene características fisicoquímicas interesantes como son: gran área superficial específica, estabilidad química, fácil manejo, además de accesibilidad económica. En trabajos sobre degradación fotocatalítica, hay una tendencia a utilizar el carbón activado como un agente adsorbente en materiales compuestos de  $\text{TiO}_2$ , con el propósito de acercar al contaminante a la superficie activa del semiconductor, y como un soporte para evitar la aglomeración del óxido coloidal. Estos resultados señalan una interacción compleja entre el  $\text{TiO}_2$  que dependen del tipo de carbón y de la forma de incorporación o síntesis del compuesto. Como ejemplo, recientemente se reporto la fotoactivación del  $\text{TiO}_2$  por el efecto impurificante del carbón. El fotocatalizador sensibilizado se produjo por medio de la hidrólisis de  $\text{TiCl}_4$  con hidróxido de tetrabutilamonio, seguido por una calcinación de la muestra en nitrógeno, lo que produjo residuos de carbón. A pesar del gran número de publicaciones encontradas referentes a la síntesis de  $\text{TiO}_2$  nanométrico y sus compuestos con carbón, fue poca la literatura que aborda de manera sistemática el efecto del carbón y de los métodos de preparación del compuesto en las principales propiedades del  $\text{TiO}_2$  relacionadas con la degradación fotocatalítica (propiedades ópticas, fisicoquímicas y fotoelectroquímicas).

Este trabajo se orientó hacia la optimización de un proceso de síntesis de  $\text{TiO}_2$  nanométrico ( $\text{TiO}_2$  sol-gel) en su forma anatasa, partiendo de un precursor de bajo costo. Se estudio el efecto de incorporar negro de carbón mediante dos métodos denominados químico y físico. En el primero, el carbón se incorpora al baño de sol-gel en crecimiento, y en el segundo, los polvos de  $\text{TiO}_2$  y negro de carbón se incorporan en un mortero ágata. Se compararon compositos de sol-gel con los obtenidos con un óxido comercial de mayor tamaño de partícula y nulo contenido de grupos hidroxilos superficiales. Tomando en cuenta que el tamaño de la partícula del  $\text{TiO}_2$  y la presencia del negro de carbón, podría influir en el rendimiento cuántico y en los procesos de transferencia de electrones de manera opuesta, se estudio el efecto de aplicar un potencial externo en la caracterización fotoelectroquímica de estos materiales. Los resultados muestran que se logro un método barato, sencillo y reproducible para la síntesis de  $\text{TiO}_2$  nanométrico ( $\approx 5\text{nm}$ ), utilizando  $\text{TiCl}_4$  como precursor. Se encontró que la mayor área superficial del composito por sol-gel está acompañada de microestructuras *core-shell* que favorecen el efecto sensibilizador del carbón en la respuesta óptica del óxido. Que el crecimiento de óxidos hidroxilados en la superficie del carbón favorece su dispersión en medios acuosos. Que la combinación de mayor área superficial, mejor dispersión, fotoactivación y presencia de grupos hidróxidos superficiales es lo que ocasiona un mejor desempeño en los procesos de adsorción y degradación fotocatalítica del tinte metil violeta utilizado como contaminante modelo. Un estudio más detallado de las propiedades fotoelectroquímicas, en ausencia del MV-8, indicó que a pesar del efecto sensibilizador observado en el compositos de sol-gel, la concentración superficial de  $e^-/h^+$  es mayor en el composito del óxido comercial, debido a que en el primero existen problemas de recombinación. Más aún, la aplicación de campos eléctricos externos parece compensar las barreras energéticas de los compositos de óxidos comerciales, mientras que en el  $\text{TiO}_2$  sol-gel elimina la recombinación, ya que ayuda al transporte de los  $e^-/h^+$  fotogenerados hacia la superficie. En el composito del óxido comercial, el tamaño de las partículas permite la presencia de campos eléctricos internos que minimizan la recombinación, mientras que en los compositos de  $\text{TiO}_2$  sol-gel, el tamaño de partícula y la hidroxilación permite un mejor posicionamiento de bandas que eliminan las barreras energéticas.

La organización de la tesis ubica la relevancia de este estudio en la Introducción, donde se expone el método mas recurrido en la literatura para la síntesis de  $\text{TiO}_2$  nanométrico; así como una reseña de las investigaciones realizadas alrededor de sus materiales compuestos con carbón, destacando los huecos de información que se lograron llenar en este trabajo.

En el Capítulo I se describen los materiales estudiados, desde el método de síntesis hasta técnica de serigrafía para el depósito en placas de acero inoxidable. Se describe la técnica de sol-gel desarrollada para la obtención de  $\text{TiO}_2$  anatasa nanométrico y sus materiales compuestos  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$  (incorporación química) y  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}+\text{NC}$  (incorporación física), así como la contraparte comercial  $\text{TiO}_{2\text{com}}$  y  $\text{TiO}_{2\text{com}}+\text{NC}$ .

Las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar las propiedades estructurales, químicas, ópticas, electroquímicas y fotoeléctricas de los materiales, se describen en el

Capítulo II. Mientras que en el Capítulo III se muestran los resultados obtenidos de estas técnicas, así como la discusión de los mismos.

En el Capítulo IV se analiza el desempeño de los materiales en la degradación fotocatalítica de un contaminante modelo; describiendo para esto, los procesos de adsorción en función del tamaño de partícula, presencia del negro de carbón y el tipo de incorporación.

Y finalmente, se exponen las conclusiones generales del trabajo.

## ABSTRACT

The titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) because their crystalline, electric, photoconductive and catalytic properties, besides low toxicity and high stability in aggressive chemical atmospheres; is a broadly used semiconductor in the industry, mostly for paintings and cosmetics but it is also used as photocatalyzer, in photovoltaic cells and it is a good candidate for the next generation of ultra thin capacitors. The performance and utilization mode for a specific application are strongly influenced by their crystalline structure, morphology and particle size. In the specialized literature there are abundant papers reporting the modification of  $\text{TiO}_2$  through the presence of organic and inorganic particles, in order to take advantage the maximum quantity of solar spectrum for the semiconductor photoactivation, either to apply it in solar cells or in the pollutants degradation. Without any doubt, the application potential of  $\text{TiO}_2$  is bigger if the synthesis methods produce crystalline particles at low temperatures, since many applications depend of available superficial area. The observed tendency in literature is to avoid the agglomeration of titanium oxide by means of its deposit in organic materials as polymers, or in more economic materials as coal. The coal has interesting physical-chemistry characteristics, as example: great specific superficial area, chemical stability, easy handling, besides economic accessibility. In the photocatalytic degradation papers, there is a tendency to use the activated coal as an adsorbent agent in materials made up with  $\text{TiO}_2$ , trying to bring near the pollutant to the semiconductor active surface and as a support to avoid the agglomeration of the colloidal titanium oxide. These results point out a complex interaction among the  $\text{TiO}_2$  that depends of coal type, incorporation form and composite synthesis. As example, recently has been reported the  $\text{TiO}_2$  photo-activation caused by the coal presence. In that work, the sensitive photocatalyzer was prepared by means of  $\text{TiCl}_4$  hydrolysis with tetrabutylamonium hydroxide, afterward the sample was calcinated in a nitrogen atmosphere that produced coal residuals. Even though the great number of publications related with nanometric  $\text{TiO}_2$  synthesis and their made up with coal, there are few papers that have studied in a systematic way the effect of coal and the composites preparation methods in the main properties of  $\text{TiO}_2$  related with photocatalytic degradation (optic, physical-chemistry and photoelectrochemistry properties).

This study was focused to the optimization process of nanometric  $\text{TiO}_2$  synthesis ( $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ ) in anatase form, using a low cost precursor. The effect of incorporating black coal using two methods (one chemical and one physical) was studied. In the chemical method, the coal was incorporated to the sol-gel solution, and in the physical method, the  $\text{TiO}_2$  and black coal powders are mixed in an agate mortar. The sol-gel composites were compared with those obtained with a commercial titanium oxide with a bigger particle size and null content of hydroxyl surface groups. Taking in account that the particle size of  $\text{TiO}_2$  and the presence of black coal could influence the quantum yield and the transfer processes of electrons in a not wanted way, we studied the effect of applying an external potential in the photoelectrochemistry characterization of prepared materials. The results show that we achievement a cheap, simple and reproducible method for the nanometric  $\text{TiO}_2$  synthesis (about 5nm), using  $\text{TiCl}_4$  as precursor. It was found that a bigger superficial area in the sol-gel composite is accompanied by core-shell microstructures that favour the sensibility effect of coal in the titanium oxide optic answer. Also the growth of hydroxylated oxides in the coal surface favours its dispersion in watery means. It was observed that the combination of a bigger superficial area, better dispersion, photoactivation and presence of hydroxylated superficial groups, gave the better performance in the adsorption processes and photocatalytic degradation of methyl violet tint (MV-8) used as pollutant. On the other hand a detailed study of photoelectrochemistry properties, in absence of MV-8, indicated that in spite of the sensibility effect observed in sol-gel composites, the  $e^-/h^+$  superficial concentration is bigger in the composite formed with commercial titanium oxide, because the presence of recombination problems in sol-gel composites. Furthermore the external electric fields application seems to compensate the energy barriers in the composites formed with commercial titanium oxide, while in  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$  the recombination problem is eliminated, because the electric fields helps the transport of photogenerated  $e^-/h^+$  toward the surface. In commercial titanium oxide composite, the particles size allows the presence of internal electric fields that minimize the recombination, while in  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$  composite the particle size and the hydroxylation allow a better band positioning helping to eliminate the energy barriers.

In this thesis the study relevance description is located in the Introduction chapter, where the most common method found in literature for nanometric synthesis is described and also a review is included with the investigations carried out around  $\text{TiO}_2$  materials made up with coal and highlighting the information holes that were possible to fill with this work.

In Chapter I the studied materials are described, since the synthesis method until the serigraphic technique for deposit in stainless steel badges. Also is described the sol-gel technique developed to obtain nanometric anatase  $\text{TiO}_2$  and its compound materials:  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$  (chemical incorporation) and  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}+\text{NC}$  (physical incorporation), as well as the commercial tally:  $\text{TiO}_{2\text{com}}$  and  $\text{TiO}_{2\text{com}}+\text{NC}$ .

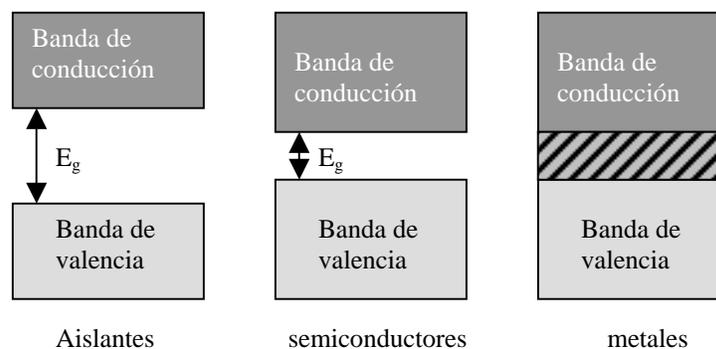
The experimental techniques used to characterize the structural, chemical, optic, electrochemistry and photoelectric material properties are described in Chapter II. While in Chapter III the obtained characterizing results are shown and discussed.

In Chapter IV the materials performance in photocatalytic degradation of selected pollutant (MV-8) is analyzed; describing the adsorption processes as a function of particle size, the black coal witnesses and the incorporation type.

Finally, the general conclusions of the work are exposed.

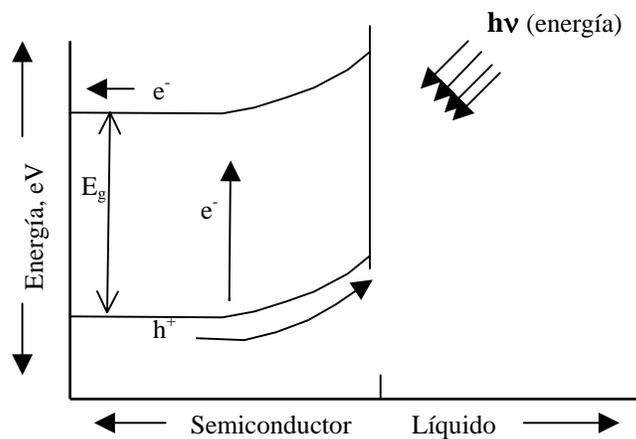
## INTRODUCCION

Los semiconductores se definen como materiales cuya resistividad se encuentra comprendida entre la de los aislantes ( $10^{12} \Omega\text{cm}$ ) y la de los conductores ( $10^{-6}-10^{-5} \Omega\text{cm}$ ), sus propiedades de conducción en su estado puro, se pueden relacionar directamente con la estructura de sus electrones. El arreglo de los electrones se compone de una serie de niveles de energía que se llenan sistemáticamente. En la Figura 1 se ilustra las estructuras de bandas de aislantes, semiconductores y metales. Un aislante tiene una banda de niveles de energía completamente llena y, por lo tanto, una gran separación energética antes de la siguiente banda vacía más baja. Los electrones sólo se pueden mover si adquieren la energía necesaria para saltar hasta ese conjunto de niveles vacíos. Cuanto mayor es la separación energética, más difícil es que lo consigan y, por lo tanto, mejor es el aislante. Un metal tiene una banda parcialmente llena, lo que permite que los electrones se muevan libremente entre ellos y, por lo tanto, por todo el material. Los semiconductores tienen bandas llenas, como los aislantes pero con una separación de banda, con los niveles vacíos más bajos, relativamente pequeña. Así, algunos electrones pueden alcanzar la energía necesaria para tener movilidad. Por supuesto, la energía media de un electrón es una función de temperatura, y por lo tanto la conductividad eléctrica es una función de temperatura.

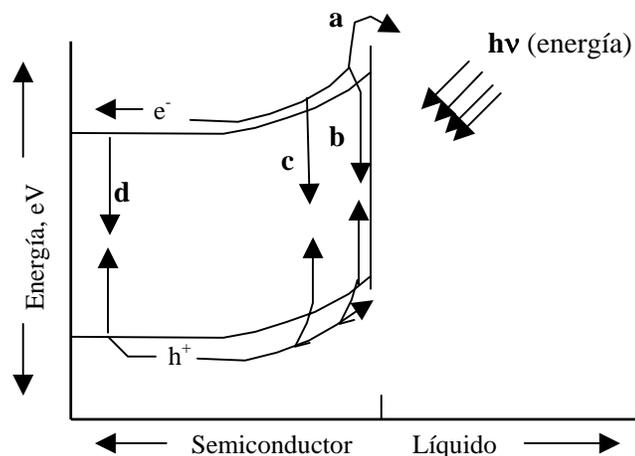


**Figura 1.** Aislantes, semiconductores y conductores según la teoría de bandas.

La capacidad de los semiconductores de ser activados por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, de manera que se provoque un flujo de portadores de carga ( $e^-$  y  $h^+$ ) a través del semiconductor o hacia su superficie, como se muestra en la Figura 2, depende de muchos factores. Por un lado, son determinantes las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del semiconductor, y por otro la estabilidad de la respuesta con el tiempo. Así, la pérdida de superficie activa por los fenómenos de agregación, o bien, la acumulación de  $e/h$  por cinéticas lentas de transferencias de carga en las interfaces, aumenta la probabilidad de recombinaciones del electrón-hueco fotogenerados. La Figura 3 ilustra diferentes formas de recombinación que repercuten de manera negativa en los procesos de fotocatalisis. El proceso de la Figura 3(a) equivale a tener electrones en la interfaz encargada de hacer la oxidación, por lo que en presencia de electrones, el producto recién oxidado se vuelve a reducir. Los procesos descritos en las Figuras 3(b-d) son procesos de recombinación en diferentes zonas del semiconductor y dependen de la presencia de impurezas (Figura 3(d)) o de la magnitud del campo eléctrico interno (la recombinación mayor en el proceso descrito por la Figura 3(d)).



**Figura 2.** Activación fotoquímica de un semiconductor tipo n, en un medio líquido.



**Figura 3.** Procesos de recombinación: a) Emisión de portadores mayoritarios (electrones en este caso) sobre la barrera de potencial en la región de espacio de carga, b) recombinación en la región cercana a la superficie, c) recombinación en la región de doblamiento, y d) recombinación en el bulto.

Se han intentado diversas estrategias para evitar estos problemas de recombinación y así aumentar la eficiencia de los procesos que determinan la actividad fotocatalítica, entre estas estrategias podemos mencionar:

- *Modificación del semiconductor*: ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, por medio de la deposición de metales en la superficie del semiconductor [1-2]. La presencia de depósitos metálicos sobre la superficie del semiconductor altera las propiedades eléctricas de éste, puesto que se crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor. O por el dopado del semiconductor con impurezas de metales de transición [3].
- Uso de *semiconductores soportados* para facilitar la recuperación del catalizador, aunque su principal objetivo es contrarrestar la inestabilidad de la fase dispersa. Se han experimentado diversos métodos de deposición del catalizador (por ejemplo: deposición en vidrio [4-5], metales [6-7]), con técnicas que van desde las muy simples hasta las muy complejas.
- *Aplicación de potenciales eléctricos* a semiconductores soportados para vencer barreras energéticas y reducir drásticamente la recombinación electrón-hueco [8-14].

### **Aplicación Fotocatalítica de semiconductores en la degradación de contaminantes**

Los últimos avances en la purificación de aguas, han llevado a un desarrollo en los procedimientos de oxidación de compuestos orgánicos disueltos en el medio acuático. Estos métodos están basados en procedimientos catalíticos y fotoquímicos y se han denominado procesos avanzados de oxidación (AOPs, del inglés "Advanced Oxidation Processes"). De ellos, los que se centran en la producción de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) han tenido un creciente éxito, debido al fuerte carácter oxidante de este compuesto ( $E^\circ = 2.8 \text{ V vs NHE}$ ), mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales (como por ejemplo: ozono  $2.07 \text{ V vs NHE}$ , agua oxigenada  $1.78 \text{ V vs NHE}$ , dióxido de cloro  $1.57 \text{ V vs NHE}$ , cloro  $1.36 \text{ V vs NHE}$ , etc.). Los métodos basados en las combinaciones  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$  (ec. 1) aprovechan la fotólisis que produce la radiación de longitud de onda inferior a  $300 \text{ nm}$  en el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el Ozono para producir los radicales hidroxilo [15]: Los radicales hidroxilos oxidan sustancias orgánicas principalmente mediante sustracción de hidrógeno. Esta reacción genera radicales orgánicos, que mediante la adición de oxígeno, originan radicales intermedios que terminan, por sucesivos pasos oxidativos en dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas. Los radicales hidroxilos también pueden generarse mediante la participación de un semiconductor con banda de valencia cercana a  $3 \text{ eV vs NHE}$ . El **dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )** es un buen candidato ya que su banda de valencia es cercana a los  $3.2 \text{ eV vs NHE}$ . La fotocatalisis ha sido estudiada extensamente a nivel de laboratorio ya que presenta una serie de ventajas que la hacen realmente atractiva: destruye sustancias muy tóxicas (PCBs, disolventes halogenados, pesticidas, etc) hasta su completa mineralización en subproductos como agua,  $\text{CO}_2$  y ácidos inorgánicos. El oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera y el catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) es barato, inocuo y puede reutilizarse muchas veces. Las sustancias son eliminadas en un único proceso, en el medio en el que se encuentran disueltas con posibilidades de ser

activado por una fuente de energía limpia, abundante, barata e inagotable como es la energía solar.

Como en todos los semiconductores, las propiedades del dióxido de titanio, y por ende su uso y desempeño para una aplicación dada, está fuertemente influenciada por la estructura cristalina, morfología y tamaño de partícula. En la actualidad se estudia las ventajas que materiales nanométricos pueden ofrecer debido a su gran área superficial. El método más ampliamente utilizada en la síntesis de partículas nanométricas de dióxido de titanio es el método de Sol-gel. A continuación se describen brevemente las tres etapas que constituyen este método: preparación de la solución, gelificación, envejecimiento, y tratamiento térmico [16].

### **Obtención de TiO<sub>2</sub> por el método de Sol-Gel**

Métodos de sol gel, esta compuesto de las siguientes etapas:

1. *Preparación del sol.* Existen dos vías básicas para obtener los soles: los sistemas acuosos y los sistemas orgánicos. En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos coloidales, hidróxidos y sales tanto orgánicas (acetatos), como inorgánicas (nitratos), estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua. Los sistemas orgánicos se obtienen a partir de compuestos metal-orgánicos (principalmente alcóxidos) disueltos en un solvente orgánico, que generalmente es un alcohol.

2. *Gelificación.* Las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso anterior, conducen a la formación de agregados (clusters), que se enlazan hasta formar un único agregado gigante denominado gel. En el momento de formación del gel hay muchos clusters en el sol que se unen entre sí para formar una red sólida, responsable de la elasticidad, y ocurre un cambio abrupto de la viscosidad.

3. *Envejecimiento.* Luego de la gelificación el sistema continúa reaccionando, produciendo cambios químicos y nanoestructurales:

- **Polimerización:** este proceso aumenta la interconexión del esqueleto sólido, en consecuencia aumenta la densidad y la resistencia mecánica del sólido.
- **Sinéresis:** es la contracción del esqueleto sólido de gel, acompañada de la expulsión de la fase líquida contenida en los poros.
- **Crecimiento:** este proceso se debe a la disolución y precipitación producida por la diferencia de solubilidad entre las partículas.
- **Cambios de fases:** en todo el proceso de envejecimiento pueden ocurrir otros cambios de fases además de la sinéresis, por ejemplo la fase líquida se puede dividir en dos, también puede ocurrir cristalización de sales utilizadas en los sistemas multicomponentes.

4. *Secado y Tratamiento Térmico.* La fase líquida constituye la mayor parte (70-90%) del volumen del gel húmedo y cuando ésta se evapora, se observa una contracción acompañada de endurecimiento del gel.

Cada etapa del proceso tiene elementos importantes de variación, empezando por el precursor y medio utilizado. Al momento de elegir el precursor es importante determinar los aspectos que para el tipo de investigación son importantes. En general los parámetros que más se repiten en la literatura para la síntesis de  $\text{TiO}_2$  es el Tetraisopropóxido de Titanio como precursor en agua desionizada o alcohol, con alguna solución ácida como catalizador [17-19], con tratamientos térmicos a temperaturas de 400 a 600 °C para producir cristales de anatasa. Otros precursores utilizados con menor frecuencia son el tetra-n-butil-titanato [20], tetrafluoruro [21] y tetracloruro de titanio [22-23]. El último es el que se utilizó en este trabajo de tesis, es uno de los precursores más baratos, aunque su manejo es complicado.

Entre las estrategias utilizadas para aumentar la eficiencia en la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , es la modificación del mismo por la presencia de elementos externos. En la literatura son abundantes los reportes sobre sensibilización del  $\text{TiO}_2$  por partículas inorgánicas[24-28], o la utilización de semiconductores inorgánicos de banda estrecha [29], con el fin de aprovechar la energía solar en la activación fotocatalítica de un semiconductor. La sola presencia de otro componente en un material compuesto, aumenta la posibilidad de que existan efectos optoelectrónicos que puede ayudar en la generación o transporte de carga.

En un artículo reciente [30], se reportó la elaboración de un catalizador de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado con carbón, por medio de la hidrólisis de  $\text{TiCl}_4$  con hidróxido de tetrabutilamonio, seguido por una calcinación para la remoción total del nitrógeno. Este método presenta una mejoría sobre un reporte previo de  $\text{TiO}_2$  dopado con carbón por medio de la pirolisis de hojas de titanio en una flama de gas natural en la degradación del contaminante 4-clorofenol. El uso de carbón como dopante del  $\text{TiO}_2$  no es el típico en la literatura, la cual se ha centrado en el uso del carbón como fase adsorbente, sobre todo en el caso de contaminantes muy diluidos donde se requiere un período considerable de tiempo para poder llevar a cabo la descomposición completa.

Para obtener un proceso de descomposición rápido y eficiente bajo tales condiciones, se ha probado de forma efectiva soportar al semiconductor sobre materiales adsorbentes, entre los más utilizados para soportar el  $\text{TiO}_2$  están el sílice [31-32] y varios tipos de carbón [33-49]. La investigación de compuestos  $\text{TiO}_2/\text{C}$  se ha centrado principalmente en el efecto sinérgico de adsorción/descomposición, haciendo comparaciones con diversos materiales adsorbentes, y variando el porcentaje de carbón para encontrar la cantidad óptima, todo en función del tiempo y/o grado de descomposición del contaminante en estudio. Ha continuación se describe brevemente los trabajos más relevantes sobre materiales de  $\text{TiO}_2$ /carbón aplicados a la degradación fotocatalítica de contaminantes.

### **Materiales $\text{TiO}_2$ /carbón en la degradación fotocatalítica de contaminantes**

De 1993 a 1997 un grupo de investigadores de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Osaka publican una serie de trabajos relacionados con la descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos, utilizando materiales compuestos de  $\text{TiO}_2$  más un agente adsorbente, principalmente el carbón activado como agente adsorbente, donde el óptimo en la

concentración del carbón es alrededor de 20%. Los trabajos de Takeda y colaboradores, también reportan una composición óptima de  $\text{TiO}_2$ /adsorbente y la correlación de la constante de adsorción (determinada mediante modelo de Langmuir) con la velocidad de descomposición fotocatalítica del propionaldehído en fase gaseosa. Los trabajos de Torimoto y colaboradores [36-37], continúa con la investigación estudiando el efecto de la Zeolita, sílice y CA como agentes adsorbentes en la velocidad de descomposición de propizamide, diclorometano, triclorometano y tetraclorometano, encontrando que la presencia del adsorbente no cambia el mecanismo de degradación y que es útil en la identificación de intermediarios. Estos autores reportan una composición óptima de 80/20% en peso de  $\text{TiO}_2$ /CA. El Laboratorio de Físicoquímica de Superficies del Instituto Venezolano de Investigaciones y el Laboratorio de Fotocatálisis, Catálisis y Medio Ambiente, Ecole Centrale de Lyon, Francia y el Departamento de Química Solar en la Plataforma Solar de Almería (PSA), perteneciente al Centro de Investigaciones Energética, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) de España, han venido desarrollando una amplia investigación en el área de la fotocatálisis, donde también se ha estudiado el efecto de la presencia de un agente adsorbente (en este caso el CA), en la descomposición de contaminantes orgánicos. Ya que estos trabajos motivaron en parte la propuesta doctoral, los resultados más relevantes serán escritos en detalle:

En el período comprendido entre 1998 a 2001, Matos, Laine y Herrmann, reportaron que la adición de carbón activado a  $\text{TiO}_2$  comercial (25-P Degussa) provoca un efecto sinérgico con un factor de 2.5 en la fotoeficiencia de la fotocatálisis, esto fue explicado como resultado de una importante adsorción del contaminante sobre el CA seguido por una transferencia de masa al  $\text{TiO}_2$ . También reportan la diferenciación de interacción entre el  $\text{TiO}_2$  y el CA en función de la forma de incorporación (agitado en solución, molienda y sonificado). La incorporación por molienda no reporta prácticamente ningún efecto sobre la adsorción del fenol, sugieren que el moler puede oxidar levemente la superficie del CA aumentando así su acidez superficial y, por lo tanto, disminuyendo la adsorción del fenol. Además, el triturado puede producir algunos defectos cristalinos en el enrejado de  $\text{TiO}_2$  que podrían comportarse como centros de recombinación del hueco-electrón deteriorando la actividad fotocatalítica. Por otro lado, los resultados publicados mostraron que la sonificación de la mezcla tenía sistemáticamente un efecto perjudicial en el funcionamiento de los sólidos: la adsorción disminuyó de  $1.34 \times 10^{-5}$  a  $0.86 \times 10^{-5}$  mol de fenol; el índice de desaparición del fenol disminuyó fuertemente. Además, los productos intermedios tenían un período de vida mucho más grande. Los autores reportan que la sonificación favorece la separación del  $\text{TiO}_2$  y de las partículas de CA, destruyendo en parte su interacción superficial y por lo tanto, su efecto de la sinergia. También estudiaron el efecto sinérgico del  $\text{TiO}_2$  comercial y CA en la aplicación solar a gran escala, en la descomposición de 4 clorofenol en solución acuosa. Finalmente reportan la degradación fotocatalítica de tres contaminantes modelos (el fenol, 4-chlorophenol, y el herbicida 2,4-D). La degradación se llevó a cabo a temperatura ambiente en mezclas suspendidas acuosas de  $\text{TiO}_2$  y de dos diversos carbones activados (CA) de diferente método de activación: Tipo H (alta temperatura) y tipo L (baja temperatura). La adición del carbón tipo H produce un efecto benéfico en la degradación de los tres contaminantes, esto fue explicado en función de una importante adsorción del contaminante sobre el carbón seguida por una transferencia de masa a la superficie activa del  $\text{TiO}_2$  a través de una interfase común entre el CA y  $\text{TiO}_2$

En 2003 y 2004, Araña y colaboradores, reportaron el efecto de mezclar  $\text{TiO}_2$  con diversas porciones del carbón activado (CA), utilizando como herramientas la microscopía de transmisión electrónica (TEM), microscopía de barrido electrónica (SEM), FTIR y espectroscopía UV. Sugieren que existen cambios de algunas de las características fisicoquímicas del  $\text{TiO}_2$  en los catalizadores que contenían una concentración por debajo del 15% de CA en peso. Observaron cambios en el color del catalizador, en las bandas de la vibración de los grupos hidroxílicos de los espectros de FTIR y el espectro de absorción UV. Al parecer estas variaciones corresponden a cambios en el carácter ácido-base del  $\text{TiO}_2$ . Una de las características más interesantes de los catalizadores compuestos es su rápida decantabilidad en comparación con la de  $\text{TiO}_2$  solo. Los autores sugieren que su trabajo demuestra que el CA ejerce no solamente un efecto sinérgico cuando se combina con  $\text{TiO}_2$  como algunos autores opinan, pues al parecer, también modifica las características del catalizador. Adicionalmente, demostraron que la modificación de las características ácido-base del  $\text{TiO}_2$  por la presencia del carbón activado (CA) modifica considerablemente la interacción de algunas moléculas con la superficie del catalizador y por lo tanto sus características fotocatalíticas. Sus estudios de FTIR mostraron que mientras que el fenol interacciona con el  $\text{TiO}_2$  produciendo un fenóxido, en el catalizador con bajo contenido de CA, grupos hidroxílicos superficiales son insertados en el anillo aromático en la posición simétrica al grupo -OH. Además, en el estudio del 4-aminofenol demuestra que la molécula interactúa con la superficie  $\text{TiO}_2$  por medio del grupo amino, mientras que en el catalizador que contiene CA la interacción ocurre a través del grupo hidroxílico. Estos resultados han confirmado los cambios de las características del ácido-base del catalizador determinados por los estudios de la caracterización del artículo anterior. También, observaron que los catalizadores con el contenido más bajo de la CA muestran un comportamiento catalítico mejor que el  $\text{TiO}_2$  solo y con los de carga mayor de CA. Otro resultado interesante es la eficacia de estos catalizadores bajo irradiación solar. Los autores también estudiaron la degradación de los alcoholes gaseosos (metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol) en un sistema de reacción continuo. Al parecer, el metanol y el etanol desactivaron al catalizador  $\text{TiO}_2$  solo, pero esto no ocurrió con el 1-propanol y el 1-butanol. El catalizador  $\text{TiO}_2/\text{CA}$ , casi no mostró desactivación en ningún experimento. Para explicar esta variación del comportamiento, realizaron un estudio cuidadoso de FTIR referente a la interacción de alcoholes gaseosos con la superficie del catalizador y el efecto de la luz en el proceso. Los resultados de FTIR del 1-propanol y el 1-butanol son muy similares: una formación lenta de carboxilatos en la superficie  $\text{TiO}_2$  solo, durante los primeros minutos de irradiación. Sugieren que esto puede explicar porqué este catalizador no se desactiva durante los experimentos no continuos de la degradación, a diferencia de lo observado con el etanol. Por otro lado, reportan que el  $\text{TiO}_2$  no degrada al metanol en el reactor continuo. Reportan que el  $\text{TiO}_2$  muestra cierta capacidad de degradar al etanol a acetaldehído en el sistema continuo, pero disminuye progresivamente su actividad.

En 2003 y 2004, Colón y colaboradores estudiaron la degradación de fenol, utilizando un fotocatalizador de  $\text{TiO}_2/\text{C}$ . El material reportado en este artículo se obtuvo por el método de sol-gel, con  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  como precursor, y la presencia de 10% de Carbón activado ( $1400\text{m}^2/\text{gr}$ ), en relación al peso de  $\text{TiO}_2$  a obtener, durante la hidrólisis. Los polvos resultantes tuvieron un tratamiento térmico de 300, 400 y 600 °C, durante diferentes períodos de tiempo de 30 min. a 10h, se siguió el mismo procedimiento para obtener  $\text{TiO}_2$  solo para establecer posibles correlaciones entre el contenido de carbón residual con otras propiedades como tamaño de

crystal, fase rutilo y área superficial. Así como la evaluación de las propiedades fotocatalíticas (fotoeficiencia y porcentaje de degradación) en función con el contenido de carbón y el tiempo de horneado. Los resultados reportados indican una eficiencia de 40-50% de degradación para los materiales horneados a 300°C, disminuyendo a 20% cuando el horneado es de solo 30 min. Para los materiales horneados a 400°C la eficiencia va creciendo conforme se aumenta el tiempo de horneado, hasta llegar a 70%. Los materiales horneados a 600°C, no parecen presentar variaciones en función del tiempo de horneado. También reportan el efecto sinérgico del carbón activado y la superficie sulfatada, reportan haber mejorado el efecto del sulfato al incluir al CA en la preparación. En este caso, la CA produce una estabilización estructural adicional de la fase de la anatasa. También observaron cierto efecto sinérgico del sulfato y del CA. Así, sugieren que sigue habiendo grupos del sulfato en la superficie, aun a altas temperaturas, como consecuencia del aumento de contenido de CA. También reportan actividades fotocatalíticas mejoradas para la degradación del fenol de los sistemas TiO<sub>2</sub> al parecer relacionadas con la estabilización de la anatasa a altas temperaturas con cociente bajo de O/Ti superficial.

En 2003 y 2004, Ao y Lee estudiaron el efecto de competencia entre el contaminante y el vapor de agua sobre el TiO<sub>2</sub>, en medio gaseoso, y reportan que el efecto de inhibición del BTEX y SO<sub>2</sub> sobre la conversión de NO fue reducida al inmovilizar el TiO<sub>2</sub> en el CA. Demostraron que el tiempo de residencia y el vapor de agua son los parámetros vitales que afectan la fotodegradación de los agentes contaminadores de interior del aire en parte-por-mil millones los niveles (del ppb) usando TiO<sub>2</sub>. La presencia del vapor de agua compite con los agentes contaminadores para los sitios de la adsorción en TiO<sub>2</sub> que reduce así la velocidad de eliminación del agente contaminante. El material compuesto de TiO<sub>2</sub>/CA, reporta una velocidad de eliminación satisfactoria que es alcanzada incluso en los altos niveles del vapor de agua.

En el mismo período de tiempo se encontraron publicaciones aisladas de distintos centros de investigación, sobre la preparación de fotocatalizadores compuestos TiO<sub>2</sub>/C y su aplicación en la degradación de contaminantes:

En 2003, Li y colaboradores reportan un material compuesto TiO<sub>2</sub>/Negro de carbón, preparado por la técnica de sol-gel usando tetrabutyl titanato como precursor, los autores sugieren el uso del negro de carbón para proporcionar mayor porosidad. Este trabajo se centro en evaluar la oxidación fotocatalítica y ozonización del catechol a través de películas de TiO<sub>2</sub>-NC soportadas sobre placas de aluminio para evitar las dificultades del proceso de separación de las fases sólido-líquido una vez terminada la degradación. Los resultados reportados muestran que el material TiO<sub>2</sub>-NC tiene una actividad fotocatalítica de 1.5 veces más alta que el TiO<sub>2</sub> solo. La degradación de catechol y velocidad de remoción incrementa al incrementar la velocidad de flujo del Oxígeno en los procesos de UV/O<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>. Por otro lado, reportan que la degradación usando ozono en los procesos de UV/O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub> son muy similares, mientras que la velocidad de remoción Carbono Orgánico Total (TOC), si existen diferencias entre los procesos, el mejor resultado se obtuvo a un flujo de 37.5 mg/h, con un porcentaje de eliminación en 30 minutos de 94.5% para TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub> y 65% para UV/O<sub>3</sub>. Aunque al parecer la velocidad de remoción aumenta al aumentar la velocidad de flujo del Ozono.

En 2004, Janus y colaboradores reportan la oxidación fotocatalítica del fenol en agua utilizando  $\text{TiO}_2$  (Tytanpol A11) modificado con carbón depositado vía carbonización del n-hexano. Estos catalizadores fueron preparados a través de tratamientos térmicos a altas temperaturas (400, 450 y 500°C) del  $\text{TiO}_2$  en una atmósfera del n-hexano gaseoso durante 3, 4.5 y 6 h. Los catalizadores modificados con carbón presentaron una fotoactividad catalítica ligeramente más baja que el  $\text{TiO}_2$  sin la deposición del carbón. Sin embargo, el color de la solución disminuyó casi ocho veces después de la sedimentación del fotocatalizador, comparada con el  $\text{TiO}_2$  solo. Sugieren que estos dos factores dependen del contenido del carbón y tienen influencia en "eficiencia práctica" de los catalizadores. Y lo que llaman "eficiencia práctica" de los catalizadores carbón-modificados  $\text{TiO}_2$  reportan es cinco veces más arriba que la del  $\text{TiO}_2$  puro.

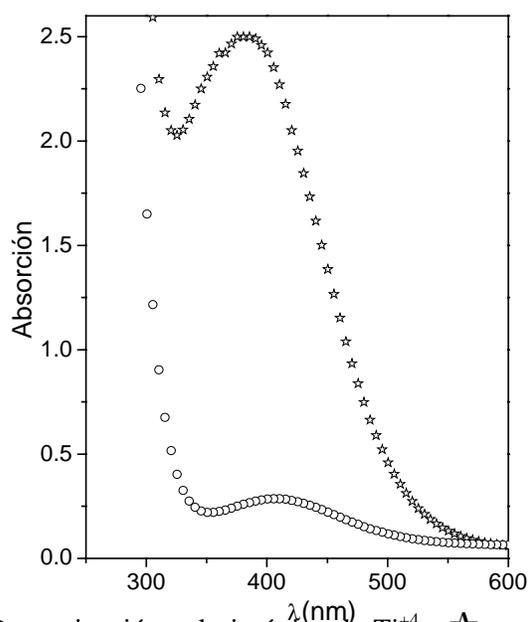
En la revisión bibliográfica presentada se observa que en los primeros trabajos una clara tendencia a utilizar el carbón activado como agente adsorbente en materiales compuestos con  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, en los últimos dos años, se ha encontrado que la incorporación del carbón es compleja, que las propiedades interfaciales dependen del método de incorporación, del tipo de carbón, y que el efecto que tengan en la actividad fotocatalítica dependiera del contaminante en cuestión.

En trabajos previos del Centro de Investigación en Energía se exploró la idea con la adsorción y destrucción de anilina por películas serigráficas compuestas de  $\text{TiO}_2$ /Negro de carbón [50] elaboradas sobre acero inoxidable y vidrio. En este trabajo pionero se estudió el comportamiento de mezclas de dióxido de titanio en polvo (comercial) y polvos de negro de carbón de 20 m<sup>2</sup>/gr y se encontró que la concentración óptima de carbón es menor a 25%, tal y como se ha reportado en la literatura de carbón activado, a pesar de la gran diferencia en área superficial de ambos carbones. Con este resultado, y en vista de que el acervo del comportamiento fotocatalítico de materiales compuestos de  $\text{TiO}_2$ /carbón provenía de muchos grupos de investigación, los cuales abordan el estudio con técnicas de preparación y caracterización diferentes, se vio la necesidad de contribuir con estudios sistemáticos que califique el compuesto de interés, en este caso  $\text{TiO}_2$ /negro de carbón y separen el efecto compensatorio de algunas propiedades.

Teniendo en cuenta que el desempeño de los materiales se probará en medios acuosos y que el negro de carbón contiene grupos funcionales de elementos tales como oxígeno, hidrógeno, y sulfuro, así como enlaces insatisfechos del carbón como evidencia de los grupos químicos que pudieron existir, que reducen su hidrofobicidad [51]; se propone el estudio sistemático de materiales de compuestos de  $\text{TiO}_2$ -negro de carbón, variando el tamaño de partícula del óxido, el grado de hidroxilación de su superficie, la técnica de crecimiento en presencia del negro de carbón (NC), la incorporación externa de los polvos, y la caracterización fisicoquímica y fotoelectroquímica correspondiente. A priori se esperaba un posible efecto rectificante en la unión de  $\text{TiO}_2$ /NC, poco comentado en la literatura; posible debido al carácter tipo-n del óxido y el carácter ligeramente semiconductor del carbón con conductividad tipo-p. Así mismo, se esperaba la sensibilización óptica del  $\text{TiO}_2$  debido al paralelismo de la ruta de síntesis escogida (precursor de bajo costo ( $\text{TiCl}_4$ ),  $\text{NH}_4(\text{OH})$ ) como neutralizador y tratamiento térmico a 400°C) y la reportada por S. Sakthivel y colaboradores







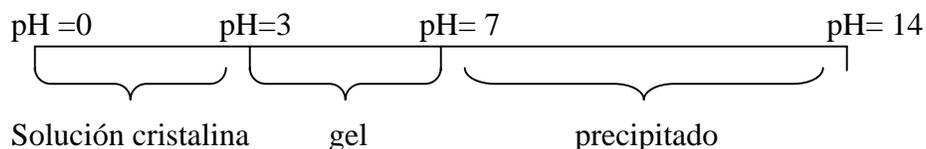
**Figura 5.** Determinación colorimétrica de  $Ti^{+4}$  : ☆ en solución (0.48 M) y ○ en película (0.004 M).

### I.1.1. Obtención de precipitados

El baño de sol-gel se realizó con HCl 1M a 0° C para evitar la precipitación franca del hidróxido amorfo:

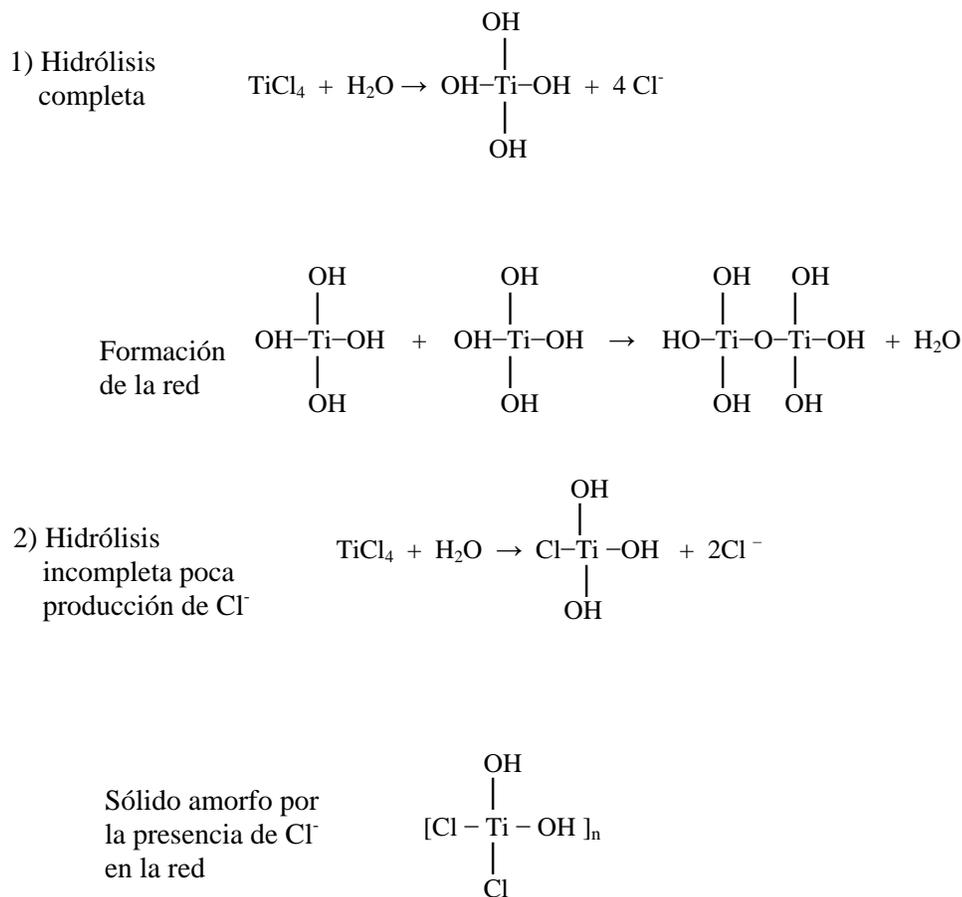


Se ajustó el pH del baño a 3 con hidróxido de amonio, tomando en cuenta la fuerte dependencia de los complejos del titanio al pH (Anexo 2). La solución se dejó bajo fuerte agitación durante 24 h, obteniéndose un gel blanco muy estable. La Figura 6 ilustra la especie predominante y la carga de las partículas en función del pH para el precursor de  $TiCl_4$ . Mientras las partículas se mantengan cargadas, el coloide es muy estable, cuando se neutralizan, las más grandes se precipitan y acarrean consigo el resto de las partículas.



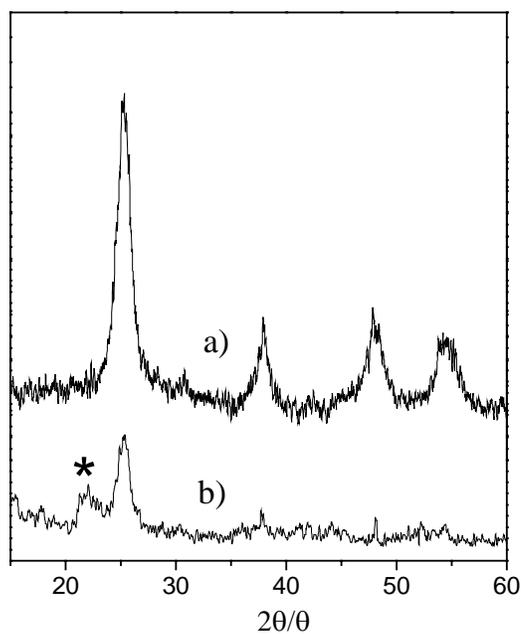
**Figura 6.** Relación de la hidrólisis del  $TiCl_4$  con el pH.

Hay varios puntos que son relevantes de comentar pues forman parte del aprendizaje lateral de este trabajo doctoral. Se observó que la presencia de abundante sal ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) es un indicador de la cristalinidad de los precipitados. Esto es lógico si tomamos en cuenta de que la hidrólisis implica el intercambio de  $\text{Cl}^-$  por  $\text{OH}^-$  y de que el crecimiento polimérico se ve interrumpido se quedan cloros ocluidos en la red en forma tal como lo ejemplifica el siguiente diagrama:

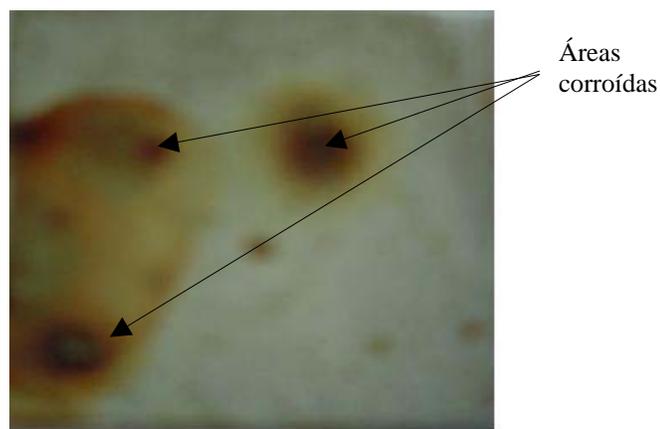


También se comprobó que la fuerte corrosión presente en los sustratos se debía principalmente a la presencia de cloros, exacerbada por la alta acidez de la solución. En la Figura 7 se observa la presencia de un pico característico de complejos clorados de titanio en los polvos de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ , el cual desaparece al aplicarle un mayor número de lavados. Es más, comprobamos que los precipitados amorfos (cloro incluido en la red) o mal lavados (remanentes del cloruro de amonio) originan la corrosión del acero en pocos días. Como se observa en la película de polvos de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$  sobre acero inoxidable de la Figura 8.

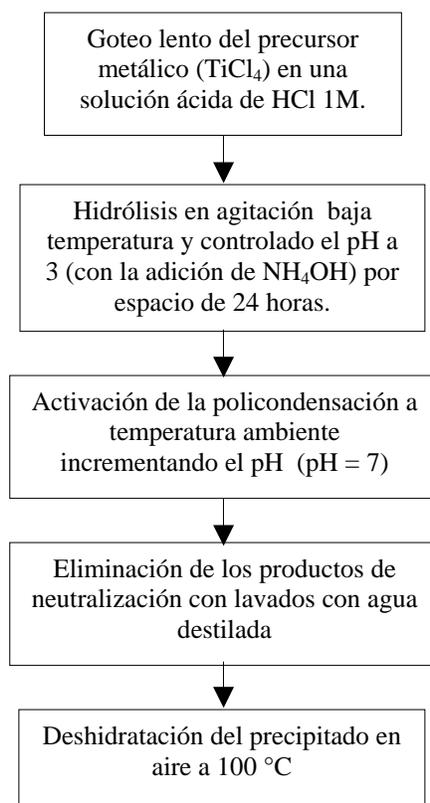
Resumiendo, la preparación de los materiales de dióxido de titanio solo, por medio del método de sol-gel, se esquematiza en la Figura 9.



**Figura 7.** Patrones de difracción de Rayos X de TiO<sub>2</sub> anatasa a) polvos lavados repetidamente sin problemas de corrosión al depositarse, b) polvos pocos lavados con problemas de corrosión. \* complejos Ti-Cl.



**Figura 8.** Fotografía digital de TiO<sub>2</sub> depositado sobre acero inoxidable con serios problemas de corrosión.



**Figura 9.** Técnica del método de sol gel desarrollada en este trabajo de investigación.

Para el material compuesto de  $\text{TiO}_2$  /NC (in-situ) crecido insitu en el baño de sol-gel, se prepara una tinta con cierta cantidad de negro de carbón (correspondiente al 10% en peso del  $\text{TiO}_2$  que se espera obtener), propilenglicol y Triton-X (~ 0.2 ml/ 100 ml de tinta); esta tinta es sonificada para una completa dispersión y se añade a la solución ácida, previo a la incorporación por goteo del precursor metálico. Los precipitados del material compuesto se obtienen usando el mismo procedimiento descrito para el  $\text{TiO}_2$ .

## I.2 Materiales elaborados por incorporación física

Para estudiar el efecto que el tipo de incorporación tiene sobre las propiedades del material, se prepararon mezclas físicas del negro de carbón con el  $\text{TiO}_2$  obtenido por sol-gel y con el obtenido de una fuente comercial (Spectrum, tamaño de grano = 30 nm). La incorporación se hizo en un mortero de ágata hasta lograr una coloración uniforme que no cambia con el tiempo de molienda. La cantidad de negro de carbón añadida en todos los casos, es del 10% con respecto al peso de  $\text{TiO}_2$  utilizado. Los polvos son almacenados para ser depositados por la técnica de serigrafía. A simple vista, la mezcla física del  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$  ( $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}+\text{NC}$ ) es de color negro, mientras que la del  $\text{TiO}_{2\text{com}}$  ( $\text{TiO}_{2\text{com}}+\text{NC}$ ) es de color gris oscuro, sugiriendo una mejor dispersión en la primera.

### I.1.3 Películas serigráficas

Como se mencionó en la sección I.1, la elección de sustratos de acero inoxidable y de  $TiCl_4$  como precursor, obligó a realizar el depósito de películas en una segunda etapa, mediante la técnica de serigrafía.

El sustrato de acero inoxidable se lava con jabón y abundante agua, se pule para crear rugosidad microscópica que ayude a la adherencia de las películas y se eliminan las impurezas enjuagando con alcohol. El material se deposita formando una pasta suave con una pequeña cantidad de los polvos, mezclada con suficiente propilenglicol (como dispersante) y Triton X-100 (como surfactante). Esta pasta es barrida sobre el sustrato usando una malla serigráfica de poliéster 120T. Las películas son horneadas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por espacio de 1 h para eliminar el exceso de agua y se sinterizan a  $420\text{ }^\circ\text{C}$  por una hora en nitrógeno (películas con carbón) o aire (películas sin carbón), utilizando un horno tubular horizontal casero.

En la Tabla I se enlistan las abreviaciones con las que se identificarán los materiales con los que se trabajaron en esta tesis.

**Tabla I.** Materiales con los que se trabajo en esta tesis.

| Material   | Abreviatura         |
|--|---------------------|
| $TiO_2$ de origen comercial.   | $TiO_{2com}$        |
| $TiO_2$ de origen comercial con negro de carbón incorporado de forma física.                   | $TiO_{2com}+NC$     |
| $TiO_2$ sintetizado por el método de sol-gel.  | $TiO_{2sol-gel}$    |
| $TiO_2$ sintetizado por el método de sol-gel con negro de carbón incorporado de forma física.  | $TiO_{2sol-gel}+NC$ |
| $TiO_2$ sintetizado por el método de sol-gel con negro de carbón incorporado de forma química. | $TiO_{2sol-gel}/NC$ |

Se especifica en cada caso si se trabaja en forma de polvo o deposito en forma de película.

## CAPITULO II

### *MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES E INTERFACES*

#### **II.1. Caracterización microestructural y química**

El análisis estructural y químico se realizó por medio de las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y por espectroscopia de infrarrojo (reflectancia total atenuada, ATR y Transformadas de Fourier, FTIR), Las cuales son las herramientas básicas de toda caracterización estructural y química. A continuación se describen las condiciones de caracterización de cada herramienta y en algunos casos se da una breve descripción de la técnica.

##### **II.1.1 Difracción de rayos X (DRX)**

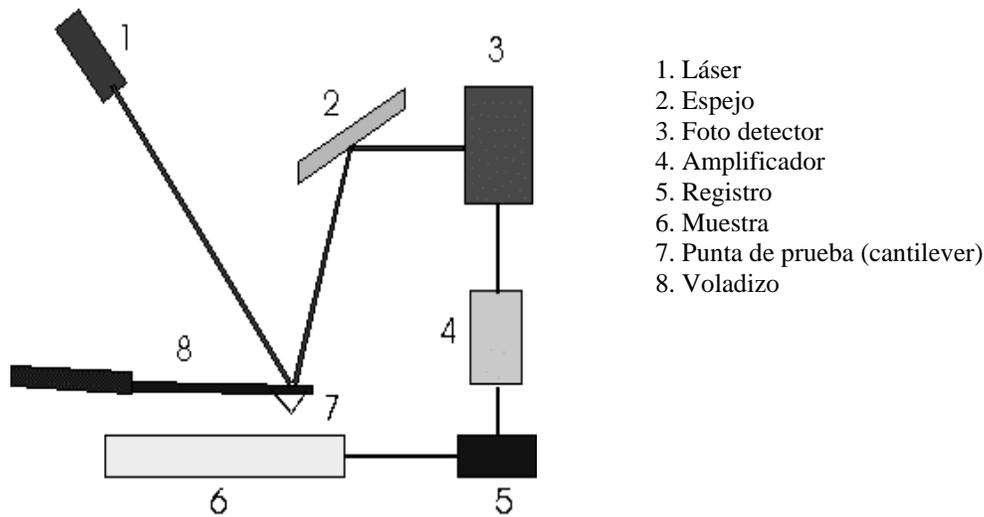
La determinación del tamaño de cristal y la naturaleza de la fase cristalina se realizó utilizando los datos obtenidos por difracción de rayos X, en un difractómetro Siemens D5000 con radiación de Cu-K $_{\alpha}$ . ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ), y la fórmula de Scherrer:

$$D = 0.9\lambda/B \cos\theta \quad (3)$$

donde D (nm) = diámetro del grano de cristal,  $\lambda$  (nm) = longitud de onda de rayos X = 0.15406,  $\theta$  (rad) = ángulo de Bragg y B (rad) = ancho del pico a la mitad de la altura máxima

##### **II.1.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

El análisis de la dispersión del carbón en los óxidos se llevó a cabo utilizando inicialmente un microscopio óptico (Olympus, Japón, x20), el cual resultó en cierto modo trivial, pues sólo confirmó lo que era aparente a simple vista. Posteriormente se analizó por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM). Este es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanonewton). En la Figura 10 muestra el esquema del equipo. Cuando la punta de prueba (cantilever) está muy próxima a la



**Figura 10.** Esquema del equipo de Microscopía de Fuerza Atómica.

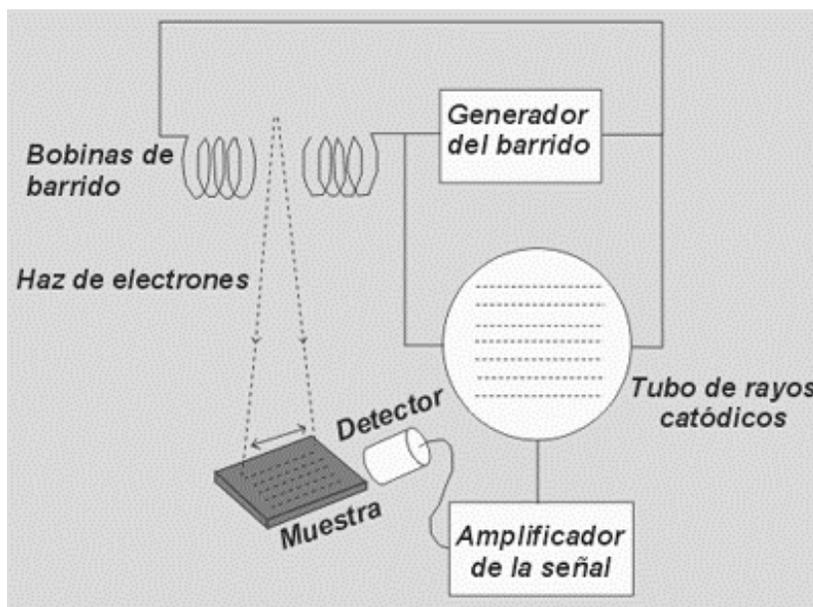
superficie de la muestra, la fuerza atómica se detecta a través de la torsión de la punta. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior de la punta de prueba cambia con la torsión de la misma. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones espaciales, mientras la punta de prueba traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por una computadora. La resolución del instrumento es de menos de 1nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones.

### II.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico de los precipitados, entendido como el tamaño y forma de partículas, no necesariamente cristales, se realiza por microscopía electrónica de barrido. El equipo utilizado fue JEOL JSM-5400, un esquema general se muestra en la Figura 11. En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un haz delgado de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de

la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recogen mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

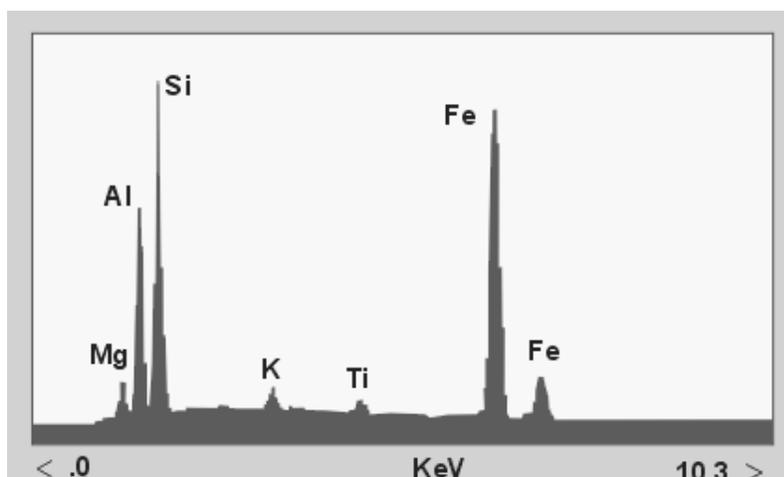


**Figura 11.** Esquema del equipo de microscopía electrónica de barrido.

El espectro de rayos-X emitido en el proceso puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa  $\lambda$ , un ejemplo de estos espectros se muestran en la Figura 12.

Normalmente se obtiene un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1mm). Sin embargo, en muestras planas y bien pulidas es posible hacer análisis cuantitativos al comparar la intensidad de los rayos X a cualquier  $\lambda$  con la producida en una muestra estándar (patrón) de composición conocida. La precisión

de un análisis cuantitativo normalmente es mayor del  $\pm 2\%$  y los límites de detección están alrededor de las 100 ppm en análisis rutinarios, llegando a ser de 10 ppm en circunstancias excepcionales.



**Figura 12.** Ejemplo de un microanálisis químico semicuantitativo mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda.

#### II.1.4 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR -ATR)

La presencia de grupos funcionales en los materiales de interés se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo, utilizando un espectrofotómetro Burker modelo Equimox 55, con muestras diluidas con KBr. Esta técnica es considerada como una prueba de identidad, ya que la frecuencia de vibración de las diferentes uniones químicas depende de los átomos involucrados en la vibración y de la constante de fuerza de cada unión, así como el entorno químico debilitando o fortaleciendo dicha unión. Para caracterizar un compuesto desconocido, es necesario contar con un manual de tablas donde se indiquen los números de onda de absorción de cada grupo funcional. En este trabajo se utilizó el manual “colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación”, de la Facultad de Química de la UNAM [53].

La técnica de reflectancia total atenuada es más conveniente para el análisis de películas, pues sólo se requiere presionar la película de interés sobre un cristal que usa el principio de reflexión interna. Esto es, la radiación rebota dentro del cristal un número finito de veces antes de llegar al detector. En cada rebote hay un pequeño cono de penetración en la película quien puede adsorber la radiación y causar la atenuación de la intensidad. En esta tesis, la técnica de ATR se utilizó para determinar la temperatura de horneado en la que se

logran eliminar los compuestos orgánicos utilizados en la elaboración de películas serigráficas.

## II.2. Caracterización óptica

Es necesaria la determinación de las propiedades ópticas de los materiales elaborados para entender el primer evento de la fotocatalisis que corresponde a la absorción de fotones con energía específica. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. De aquí la importancia de la determinación de estas propiedades.

El análisis se realizó en función del tamaño de partícula, la presencia de negro de carbón y del tipo de incorporación del mismo. Se utilizó la técnica de reflectancia total para determinar la absorbancia de películas gruesas depositadas sobre un sustrato opaco. Para ello se utilizó un espectrofotómetro UV-1601 Uv-Vis Shumadzu con esfera de integración. En la determinación de la reflectancia especular y difusa se utilizaron espejos de aluminio y sulfato de bario, respectivamente, para fijar el 100% de reflectancia. La suma de ambas corresponde a la reflectancia total utilizada en la siguiente ecuación:

$$\exp(-\alpha d) = I/I_0 = \begin{cases} T, & \text{si la reflectancia especular o difusa son nulas} \\ R, & \text{si no hay transmitancia} \end{cases} \quad (4)$$

donde  $I_0$  es la intensidad incidente,  $I$  es la intensidad transmitida,  $T$  la transmitancia,  $\alpha$  el coeficiente de absorción del material,  $d$  el espesor de la película y  $R$  la reflectancia. Aplicando logaritmo, podremos despejar el término  $\alpha d$  y generar la gráfica apropiada al modelo que describe al material semiconductor. Por otro lado, también se utilizó el modelo de Kubelka Munk para el cálculo de  $\alpha$ , mediante la ecuación:

$$\alpha/s = (1-R)^2/2R \quad (5)$$

donde “s” es el coeficiente de dispersión del medio. Trabajos previos del grupo [54] indican que este coeficiente es constante en el rango de estudio. Para extraer los valores de la brecha entre bandas de los coeficientes de absorción de las películas, se utilizaron los modelos de absorción directa e indirecta reportados en la literatura, y resumidos en la siguiente ecuación:

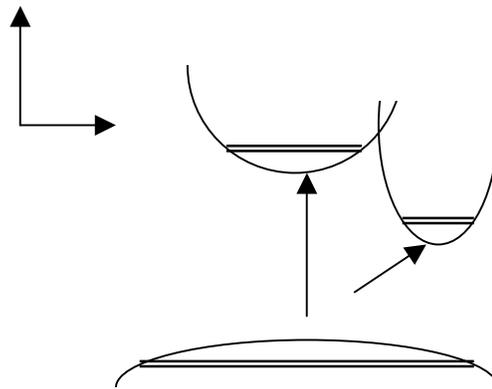
$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

donde  $A$  es la constante que depende de la masa efectiva del electrón y del índice de refracción del material ( $n$ ), donde  $n$  toma los valores de  $1/2$  y  $3/2$  para la transición directa permitida y no permitida de materiales policristalinos,  $n=2$  para la transición indirecta permitida y  $n=2,3$  en materiales amorfos [55]. La Figura 13 muestra Esquemas de bandas simplificada, con la transición directa e indirecta para el  $\text{TiO}_2$ . Las transiciones directas se definen como transiciones verticales en donde no hay cambio en el momento angular del electrón. Son más probables que las transiciones indirectas, en donde se requiere la colisión con un fonón o vibración del retículo cristalino. Considerando una transición directa, la

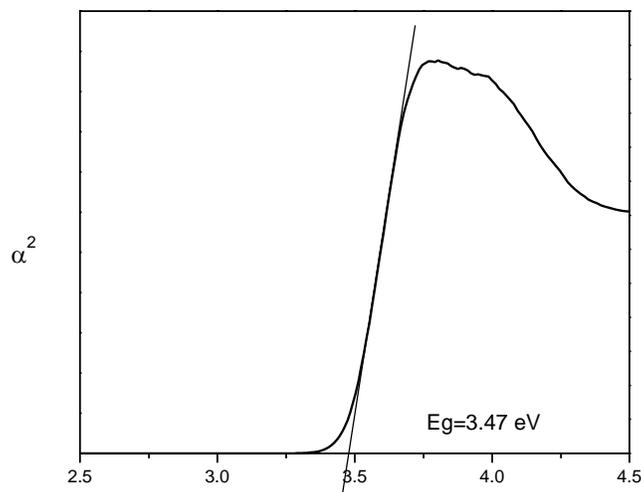
relación  $\alpha_d = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ , se cumple en un intervalo cercano al umbral de absorción. La gráfica de  $\alpha_d^2$  vs  $h\nu$  se ilustra en la Figura 14. La prolongación de la parte lineal hasta cortar con el eje de las abscisas permite determinar la anchura de la banda prohibida  $E_g$  para transiciones directas permitidas.

En este trabajo se asumieron transiciones directas permitidas para los materiales compuestos, tomando en cuenta que son las reportadas para el óxido de titanio y que el 90% del compuesto es  $\text{TiO}_2$ , por lo que la ecuación queda:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7)$$



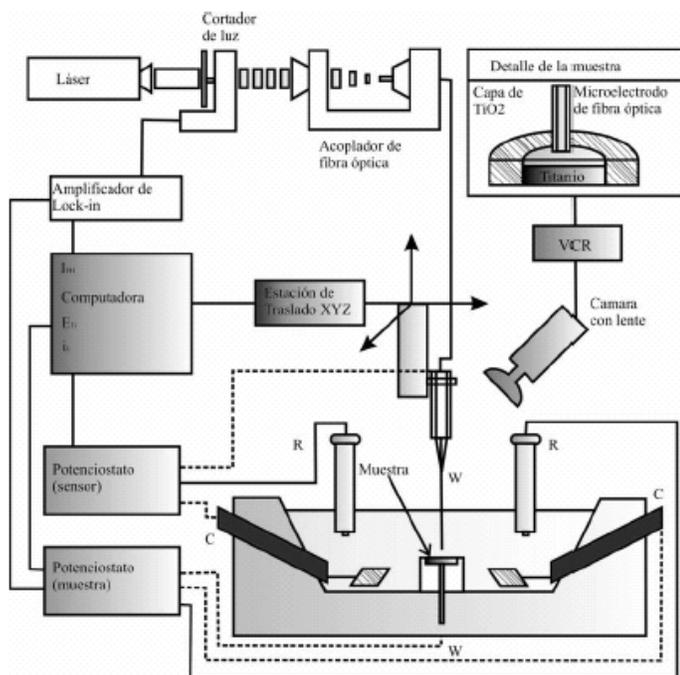
**Figura 13.** Esquemas de bandas simplificada, con la transición directa e Indirecta para el  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 14.** Dependencia de  $\alpha_d^2$  respecto a  $h\nu$ .

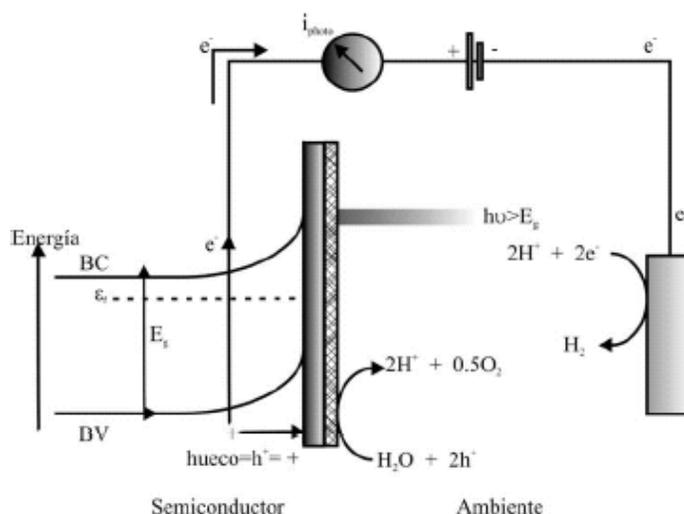
### II. 3. Caracterización fotoelectroquímica (SPECM)

La caracterización fotoelectroquímica de los materiales se realizó mediante la técnica de microscopía fotoelectroquímica de barrido (SPEMC por sus siglas en inglés). En la experimentación del barrido fotoelectroquímico se utilizó un dispositivo integrado en casa (Laboratorio de Electroquímica y Corrosión (LEC) de la Universidad Autónoma de Guadalajara), constituido por los módulos electroquímicos, fibra óptica, láser UV, posicionadores, electrónica de control y adquisición de datos. La iluminación se consigue mediante el uso de una fibra óptica multimodal empleando como medio de iluminación local un láser de He-Cd fabricado por la compañía Melles Griot, modelo 2056-S-A01 de la serie Omnichrome 56, con una longitud de onda de 351 nm y una potencia de 4.2nW a 10 mW. La Figura 15 muestra un diagrama esquemático del equipo empleado. En la parte derecha, como un recuadro, aparece ejemplificada la posición de la fibra sobre una muestra de titanio investigada. La luz proveniente del láser se orienta hacia la muestra por medio de un acoplador de fibra óptica, previo un corte a una frecuencia definida empleando un cortador de luz. Esto tiene como objetivo generar una señal de referencia, con y sin iluminación, que se alimenta a un amplificador de lockin. De esta manera es posible discriminar la actividad electroquímica (sin iluminación) de la fotoelectroquímica (con iluminación). Los movimientos de la fibra óptica sobre la superficie de prueba se logran por medio de un microposicionador controlado por una computadora. Los datos de la actividad electroquímica y fotoelectroquímica se colectan de forma independiente a lo largo de los barridos de la fibra sobre la superficie, y después de completar una serie de líneas de barrido, se construyen los mapas de la actividad electroquímica y fotoelectroquímica. El posicionamiento de los electrodos y la visualización del experimento en la celda se logran mediante el uso de una videocámara y un monitor. La descripción en detalle de este sistema está reportada en trabajos recientes del Laboratorio de Electroquímica y Corrosión de la Universidad de Guadalajara [56].



**Figura 15.** Diagrama esquemático del equipo empleado.

Los electrodos fueron películas serigráficas sometidas a tratamientos térmicos a 450 °C en N<sub>2</sub>, los cuales fueron sumergidos en una solución 0.1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, saturada con nitrógeno disuelto. La velocidad de barrido de la fibra óptica fue igual a 200 μm s<sup>-1</sup>. El electrolito seleccionado permite monitorear la reacción de oxidación/reducción del H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup> en la interfaz de los diferentes catalizadores elaborados, la cual es consecuencia de la densidad de pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> fotogenerados. La Figura 17 muestra un diagrama esquemático de las bandas de valencia (BV) y conducción (BC) del TiO<sub>2</sub> y las reacciones que tienen lugar en la superficie del ánodo de TiO<sub>2</sub> y el cátodo de Pt bajo iluminación a circuito abierto.



**Figura 16.** Diagrama esquemático de las reacciones que tienen lugar en la superficie del TiO<sub>2</sub> mediante iluminación.

## II.4. Caracterización electroquímica

En este trabajo se utilizaron técnicas electroquímicas para caracterizar los materiales sólidos elaborados, haciendo énfasis en ampliar el entendimiento de la interacción entre el medio y el electrodo (materiales de TiO<sub>2</sub>), la estructura de la interfaz electrodo/solución y la naturaleza de la doble capa adyacente al electrodo, en la oscuridad [59-60]. También se utilizó como una técnica alterna para el monitoreo de los procesos de degradación fotocatalítica del contaminante modelo escogido.

### II.4.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) se considera una técnica electroanalítica muy versátil, generalmente es el primer experimento que se realiza al tratar con cualquier especie electroquímicamente activa. La teoría básica detrás de CV es medir la respuesta de una superficie del electrodo a un rango específico de potenciales en una solución electrolítica.

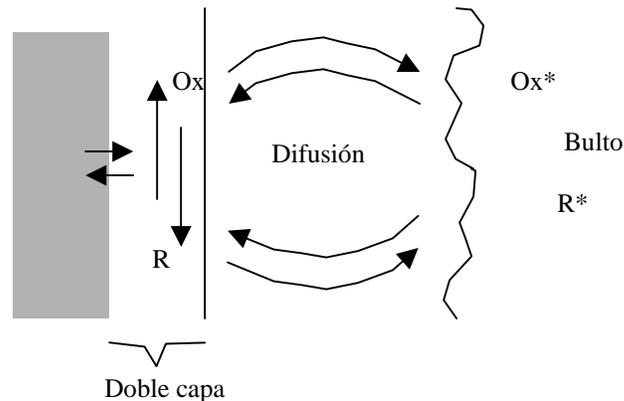
Cuando se emplea voltamperometría cíclica para estudiar un sistema por primera vez, típicamente se inicia con un estudio cualitativo, graficando voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido ( $v$  V/s o mV/s), sobre un intervalo dado de potencial. La finalidad de estas pruebas es el identificar los diferentes procesos catódicos y anódicos controlados o limitados por la difusión de la especie electroactiva, adsorción de especies químicas y reacciones químicas acopladas, posteriores o anteriores a la transferencia de carga.

Considerando un sistema donde se encuentra presente solo la especie oxidada soluble Ox el proceso electroquímico se describe como

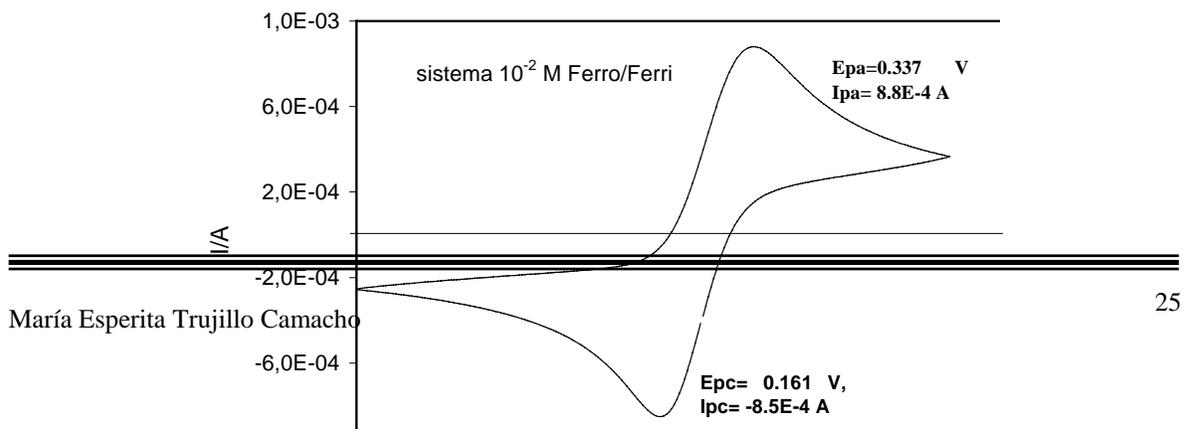


La Figura 17 describe los procesos que ocurren en la interfaz entre el electrodo y el electrolito. En el caso de la reducción, una especie (Ox) es capaz de recibir un electrón del electrodo y se difunde a la superficie, o bien, recibe un electrón y se difunde lejos de la superficie. La corriente en la superficie es generada por la transferencia de electrones del electrodo a la especie redox. En la solución la corriente se lleva a cabo por la difusión de iones. Mediante el análisis gráfico de potenciales y corrientes de pico, anódica y catódico (Figura 18), en función de la velocidad de barrido se caracteriza, de manera cualitativa, el comportamiento del sistema a través de criterios de diagnóstico.

La información que obtenemos de esta técnica depende del problema; en este trabajo se uso principalmente para determinar de forma cualitativa la funcionalidad de la superficie de los diferentes materiales, en el intervalo de potencial apropiado para análisis Mott-Shottky. También se utilizó para la caracterización del contaminante modelo para la evaluación fotocatalítica de los materiales.



**Figura 17.** Sistema electroquímico.



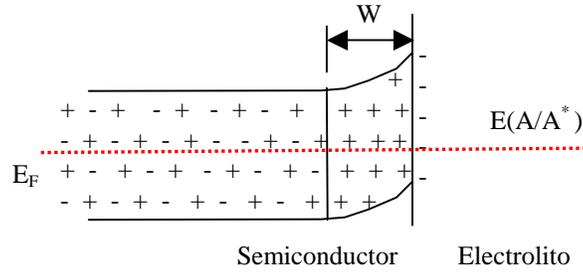
**Figura 18.** Grafico de potenciales y corrientes de pico, anódica y catódico (Epa, Ipa y Epc, Ipc). La caracterización por voltamperometría se realizó principalmente en una celda con tres electrodos en compartimentos separados. Se utilizó platino como electrodo auxiliar, Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrodo de referencia, y películas serigráficas de materiales compuestos sobre sustratos de acero inoxidable como electrodos de trabajo. Estos últimos se prepararon de la siguiente manera: el soporte de acero inoxidable tiene un área de 2 cm<sup>2</sup> totalmente cubierto por la película serigráfica, una parte de la misma se raspa y limpia con una solución de ácido sulfúrico para obtener un punto de contacto eléctrico y un área definida de 1 cm<sup>2</sup> expuesta al electrolito. La superficie trasera del soporte se aísla, al igual que los bordes, con varias capas de barniz estable en medio ácido. El aislamiento de los bordes se verifica por medio de un voltímetro. El medio electrolítico consistió en una solución 0.1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, saturada con nitrógeno disuelto, las mediciones se iniciaron a potenciales de circuito abierto, en un rango de potenciales entre - 0.8 a +0.3 V vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y una velocidad de barrido de 10mV/s.

#### II.4.2 Técnica de Mott-Schottky

Para entender el comportamiento fotoelectroquímico y fotocatalítico de los materiales elaborados, es necesario entender las propiedades de la interfaz electrodo/electrolito. De los modelos más utilizados para hacer este entendimiento cuantitativo está el propuesto por Mott-Shottky. Este modelo propone que el campo eléctrico que se forma dentro del semiconductor al ponerse en contacto con un electrolito, es de forma exponencial. El campo eléctrico es consecuencia de la condición de equilibrio que implica que se igualen los niveles de Fermi de las fases en contacto. La Figura 19 muestra con mayor detalle las características de la interfaz propuesta, donde se observa que la región de espacio de carga y/o campo eléctrico se encuentra distribuida sobre una distancia finita (W) y está determinada por los iones de la impureza donante (en el caso de semiconductores tipo-n como el TiO<sub>2</sub>). El modelo Mott-Shottky está expresado en las siguientes ecuaciones [57-58]:

$$C = \left( \frac{q\epsilon_s N_D}{2} \right)^{1/2} \left( V_{bi} + V - \frac{\kappa T}{q} \right)^{-1/2} \quad (9)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon_s N_D} \left( V_{bi} + V - \frac{\kappa T}{q} \right) \quad (10)$$

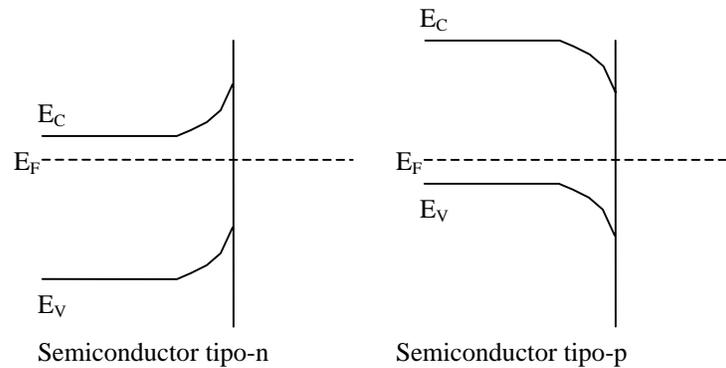


**Figura 19.** Distribución de potencial de la interfaz semiconductor-electrolito.

En donde  $\epsilon_s$  es la constante dieléctrica del semiconductor y  $N_D$  es la concentración de donadores. Este modelo predice una dependencia lineal entre el inverso del cuadrado de la capacitancia  $1/C_p^2$  y la polarización externa en dirección positiva. Proporciona información sobre la concentración de impurezas donadoras y el potencial de banda plana a  $1/C_p^2 = 0$ . Este último es muy importante pues permite conocer el posicionamiento de la banda de conducción. Los materiales que siguen el modelo Mott-Shottky son materiales micrométricos, con zonas de espacio de carga bien definidas (Figura 20). Hay que enfatizar que en esta zona la densidad de portadores mayoritarios es nula con respecto a la densidad en el bulbo. Una pendiente positiva es característica de un semiconductor tipo n y una pendiente negativa es característica de un semiconductor tipo p. La densidad del donador o aceptor ( $N_D$ ) puede ser calculada de la pendiente de la línea, y con este dato obtener la longitud del espacio de carga  $W$ .

$$N_D = \frac{2}{q\epsilon_s m} \quad (11)$$

$$W = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_o |V - V_{fb}|}{qN_D} \right)^{1/2} \quad (12)$$



**Figura 20.** Doblamiento de banda en electrones tipo n y p.

### II.4.3 Impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancias, también conocida como EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta [59-64] que actualmente se ha utilizado para el estudio e investigación de materiales, particularmente de los procesos de transferencia y almacenamiento de carga. EIS es una técnica electroquímica en la cual el sistema estudiado es perturbado eléctricamente por un potencial o corriente de forma sinusoidal de pequeña amplitud, a distintas frecuencias. La respuesta obtenida, también sinusoidal, se compara con la perturbación para conocer la impedancia a cada frecuencia aplicada [65-66].

La relación perturbación-respuesta expresada como cantidad vectorial, esta determinada por dos parámetros: la razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, la cual define la magnitud de la impedancia  $|Z|$ , y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase ( $\theta$ ) del vector impedancia.

Así, si se aplica al sistema un potencial sinusoidal  $E=E_0 \sin \omega t$ , donde  $E_0$  es la amplitud,  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega=2\pi f$ , donde  $f$  es la frecuencia) y  $t$ =tiempo, la respuesta en corriente, también sinusoidal es  $I=I_0 \sin (\omega t+\theta)$ , lo representa su amplitud y  $\theta$  la diferencia de fase con respecto a  $E$ . En este sistema la magnitud de la impedancia  $|Z|=E_0/I_0$  y el ángulo de fase es  $\theta$ .

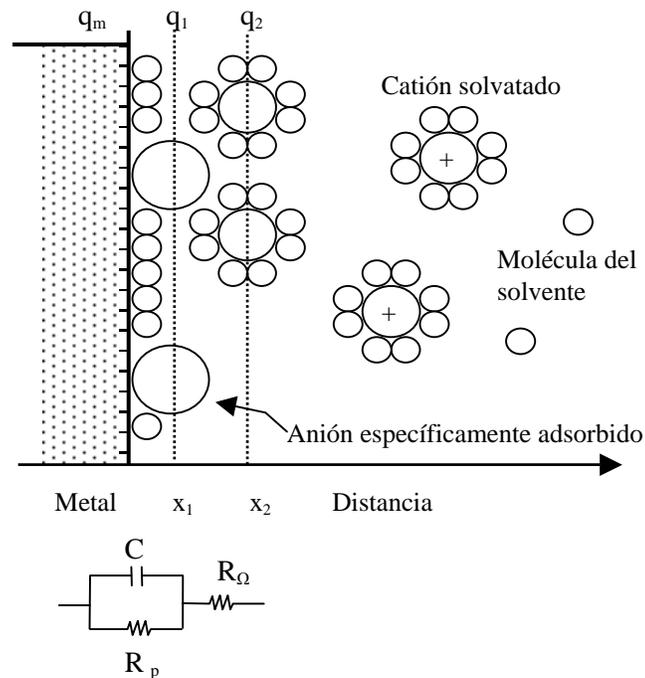
A partir de las mediciones de ángulo y de la amplitud de la corriente, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material, en forma de número complejo, del cual pueden ser separadas las componentes real ( $Z'$ ) e imaginaria ( $Z''$ ) o ser descrito como un módulo y un ángulo de fase:

$$Z=Z'+Z''=|Z|(\cos\theta+isen\theta) \quad (13)$$

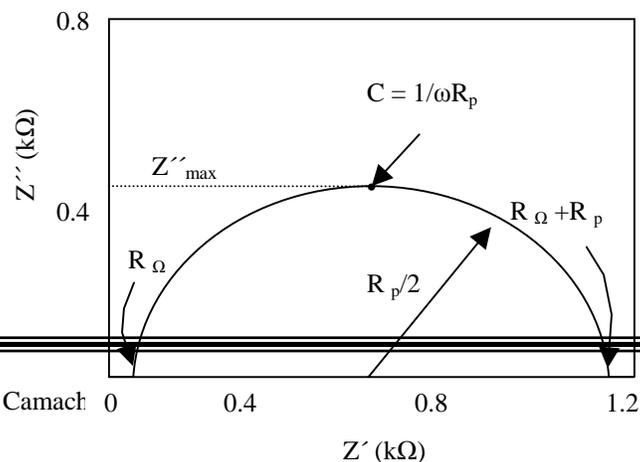
La interpretación de los resultados experimentales requieren el uso de una analogía entre el sistema material- electrolito y un circuito eléctrico. A partir de un esquema eléctrico dado, es posible representar de diversas formas los parámetros. Por ejemplo, en la Figura 21 se representa un circuito utilizado para modelar una interfaz metal/electrolito del cual se han representado sus características eléctricas en un gráfico de Nyquist (Figura 22).

El gráfico de Nyquist representa los datos de impedancia en un plano complejo, con la componente real a lo largo del eje X y la componente imaginaria en el eje Y. Este gráfico

permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancias, por ejemplo, se puede obtener  $R_p$  (la resistencia de transferencia de cargas del material,  $C$  (la capacidad de la interfaz) Y  $R_\Omega$  (resistencia eléctrica del medio de trabajo). A partir de estos parámetros, se pueden realiza comparaciones y estimaciones del comportamiento del material.



**Figura 21.** Similitud entre el comportamiento eléctrico en la interfaz y un circuito eléctrico equivalente.



**Figura 22.** Gráfico de Nyquist del esquema anterior.

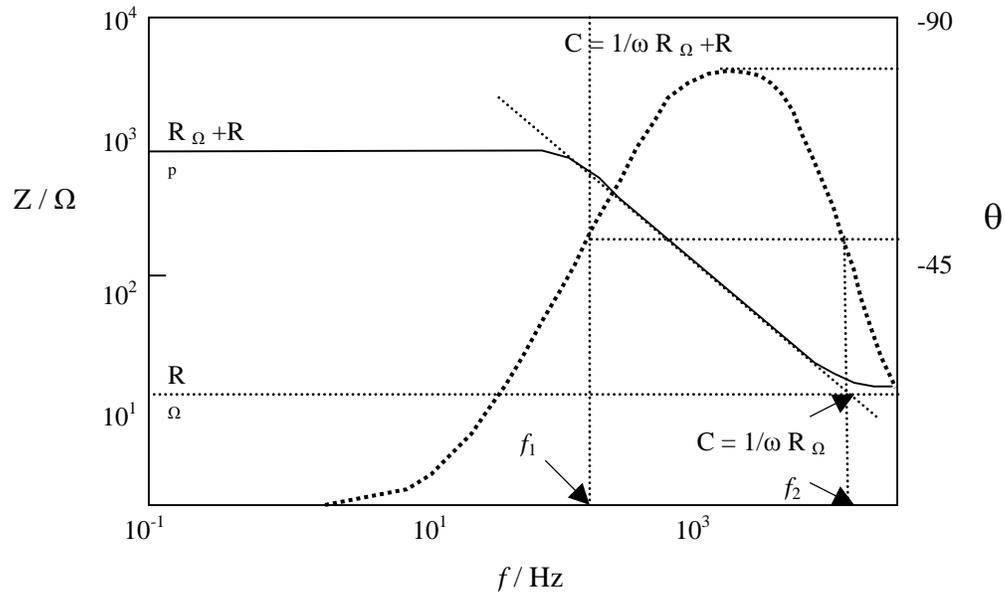
Otra representación gráfica el diagrama de Bode (Figura 23) que hacen uso del módulo y el ángulo de fase para representar los datos de impedancia en función de la frecuencia (f). La representación de  $\log |Z|$  vs  $\log f$ , y de  $\theta$  vs  $\log f$ , ofrecen la ventaja de que la frecuencia es la variable independiente por lo que es posible identificar los fenómenos a bajas y altas frecuencias, para un intervalo de frecuencias generalmente amplio.

Existen dos maneras de obtener información de las respuestas de impedancia, una es a través de un análisis algebraico basado en ecuaciones cinéticas y termodinámicas que describen al proceso estudiado, y la otra es mediante circuitos eléctricos equivalentes como modelos de ajuste a las medidas de impedancia. En este trabajo se analizaron los datos experimentales utilizando el programa Equivalent Circuit Versión 4.51 (1993) escrito por Bernard A. Boukamp [67]. De acuerdo a las teorías convencionales de doble capa, la impedancia de una interfaz solución/electrodo polarizable, puede ser representada como una combinación en serie de una resistencia en solución y un capacitor puro. La cual exhibiría una línea recta vertical intersectando el eje de la x en la gráfica de Nyquist ( $Z_{\text{real}}$  vs  $Z_{\text{imag}}$ ) y un ángulo de fase constante en  $90^\circ$  (gráfica de Bode). Sin embargo, este comportamiento es ideal, por lo general la impedancia muestra un ángulo de fase menor a  $90^\circ$ , como resultado de una superficie heterogénea. En estos casos, el elemento de fase constante Q (CPE) caracterizado por dos valores;

$$Q = y_0 (w)^n \quad (14)$$

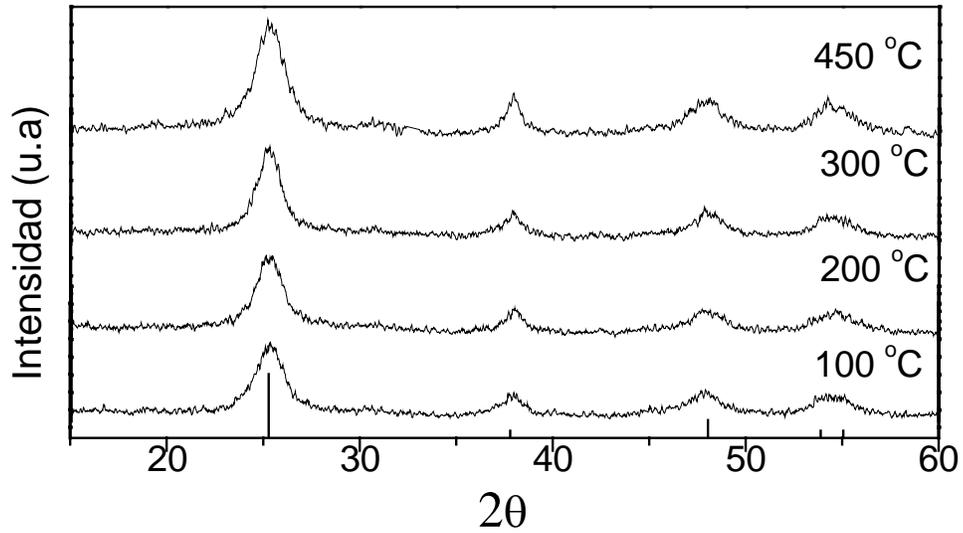
$Y_0$ , magnitud y n el exponente, sustituye al capacitor de doble capa. Cuando  $n \approx 1$  es un capacitor puro,  $n \approx 0$  es una resistencia pura,  $n = 0.5$  se trata de un proceso de difusión, si  $0.8 > n > 0.5$  se trata de capacitores deformados por rugosidad y/o porosidad, si el valor de n se encuentra entre 0.3 y 0.4 se trata de un proceso de difusión a través de poros.

El diseño experimental es prácticamente idéntico al utilizado para las curvas de voltamperometría, pero a diferencia de este, se mide el ángulo de fase respecto a la frecuencia del potencial aplicado, por lo que requiere el uso de un analizador de frecuencias, mediante la imposición de un potencial eléctrico sinusoidal entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia, este potencial se generó y aplicó mediante un analizador de frecuencias Solartron modelo SI-1260, con una amplitud de 10 mV y en un rango de frecuencia de 100kHz a 0.01 Hz.

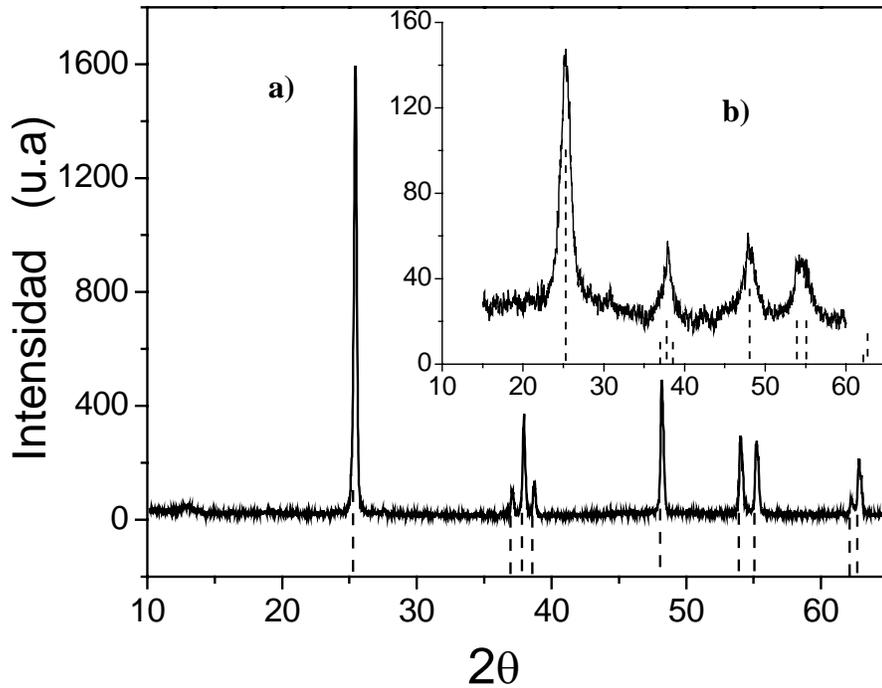


**Figura 23.** Gráfico de Bode del esquema eléctrico de la Figura 21.

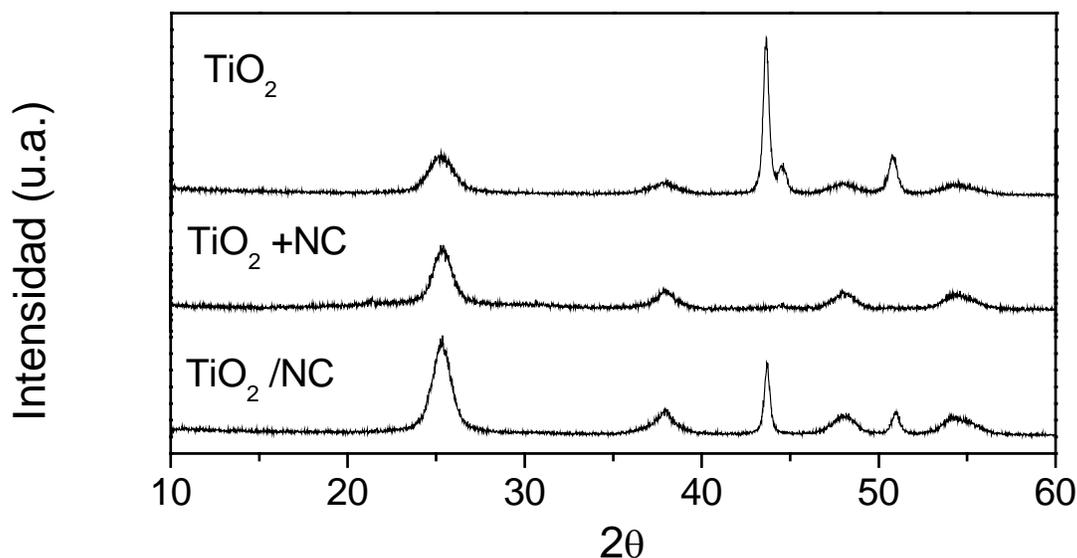




**Figura 24.** Patrones de DRX de los polvos de TiO<sub>2</sub> obtenidos por sol-gel, con diferente tratamiento térmico en aire, comparados con el patrón de anatasa # 21-1272 (líneas verticales).

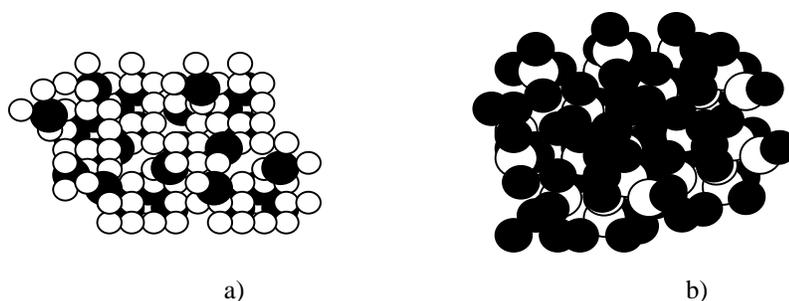


**Figura 25.** Patrones de DRX de los polvos de materiales de: a) TiO<sub>2com</sub> y b) TiO<sub>2sol-gel</sub>.



**Figura 26.** Patrones de DRX de los polvos de materiales de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$  depositados sobre acero inoxidable con tratamiento térmico de  $420^\circ\text{C}$ .

tipos de microestructuras, en función del tipo de incorporación del NC y el tamaño del cristal del  $\text{TiO}_2$  (Figura 27) ; donde el óxido de titanio dispersa al carbón en el compuesto de incorporación química y se percibe un aumento en el tamaño de partícula, mientras que el carbón dispersa al óxido de titanio en la mezcla física y pareciera que limita el crecimiento del cristal de  $\text{TiO}_2$ , en el caso del compuesto comercial ( $\text{TiO}_{2\text{com}}+\text{NC}$ ).

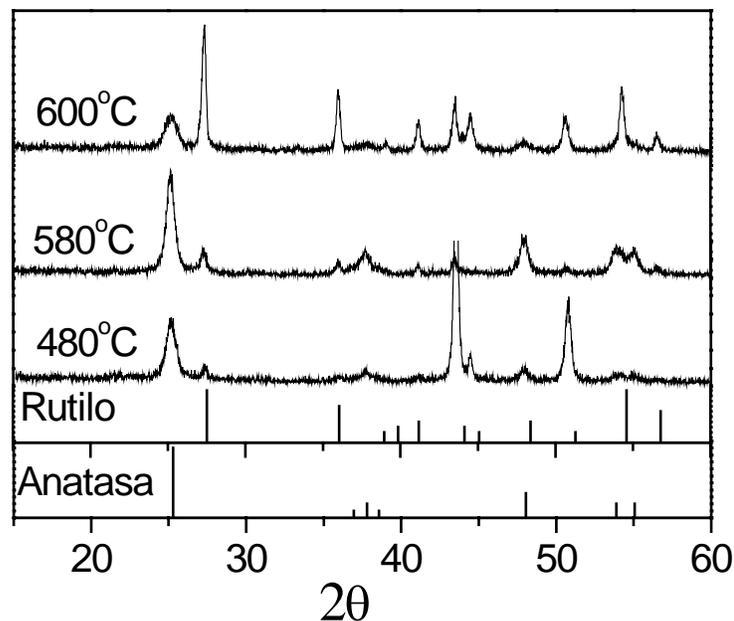


**Figura 27.** Microestructura de los materiales compuestos: a)  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$  (por incorporación física y química) y b)  $\text{TiO}_{2\text{com}}/\text{NC}$ . Círculo blanco  $\text{TiO}_2$ ; círculo negro NC.

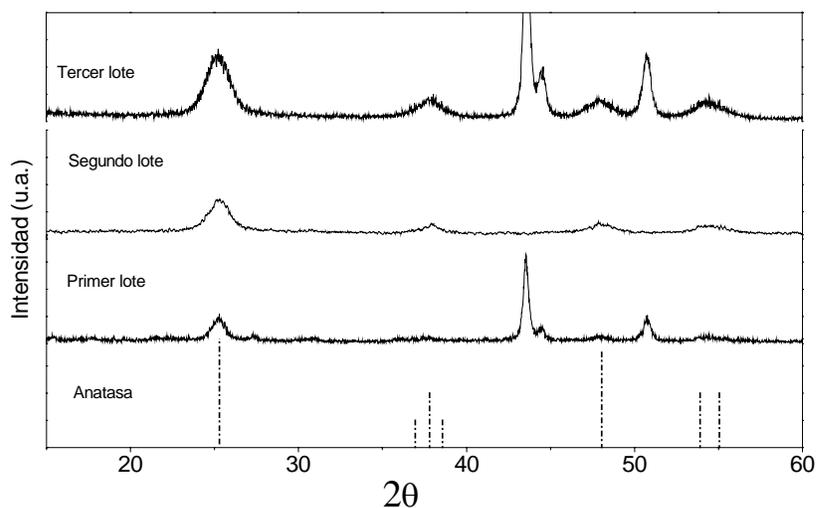
Es importante enfatizar que en la síntesis por sol-gel pueden coexistir más de una fase del  $\text{TiO}_2$  a temperaturas mayores a  $450^\circ\text{C}$ . En la Figura 28, notamos como la fase anatasa y rutilo cristalizan al aumentar la temperatura de horneado, predominando en un inicio la fase anatasa, y al pasar de los  $600^\circ\text{C}$ , el rutilo parece crecer a expensas de la anatasa, convirtiéndose en la fase dominante.

Por medio de un análisis de los patrones de difracción de rayos X, se comprobó la reproducibilidad del método empleado para la obtención de los óxidos por sol-gel. Tomado en cuenta que de lote a lote podrían observarse variantes involuntarias que modificaran el resultado, se compararon los patrones de varios lotes obtenidos a lo largo del trabajo experimental. En la Figura 29 observamos los patrones de difracción de tres lotes obtenidos en fecha diferentes. El primer lote es un polvo amarillo por presencia abundante de sal, lo que provoca películas con poca adherencia y corrosión de los sustratos. Este material recibió un tratamiento térmico de 300 °C y se obtuvieron cristales con tamaño de grano de 8nm. El segundo lote elaborado alrededor de 6 meses después, se siguió la misma técnica tomando especial cuidado en el lavado de los polvos. Se obtuvieron polvos blancos y películas de buena adherencia con un tratamiento térmico de 300 °C se obtuvieron cristales con tamaño de grano de 5nm. El tercer lote se elaboró dos meses después, con la misma técnica que el lote anterior y se obtuvieron polvos blancos y películas de buena adherencia que fueron horneadas a 420 °C dando cristales con tamaño de grano de 5nm. Se observa que la contribución de la fase rutilo ( $2\theta=27^\circ$ ) en el espectro es menor a pesar del tratamiento a mayor temperatura. También se obtiene un ligero aumento en el tamaño de grano que puede atribuirse al tratamiento térmico a mayor temperatura (de 300 a 420 °C), y/o por encontrarse depositado sobre acero inoxidable, lo que facilita un mayor orden.

En la tabla II se enlista los tamaños de grano de los materiales utilizados en el trabajo de investigación.



**Figura 28.** Efecto del horneado en la conversión de A → R . Polvos por sol-gel de TiO<sub>2</sub> , depositados sobre acero inoxidable.



**Figura 29.** Espectros de DRX de tres distintos lotes de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por la técnica de sol gel para comprobar la consistencia del método.

**Tabla II.** Tamaños de grano de matrices de  $\text{TiO}_2$  y materiales compuestos de  $\text{TiO}_2/\text{NC}$ , depositados sobre acero inoxidable y horneados a  $420^\circ\text{C}$ .

| Muestra                   | Tamaño de grano<br>(nm) |
|---------------------------|-------------------------|
| $\text{TiO}_2$ sol-gel    | 5.0                     |
| $\text{TiO}_2$ sol-gel/NC | 7.3                     |
| $\text{TiO}_2$ sol-gel+NC | 7.1                     |
| $\text{TiO}_2$ com        | 35                      |
| $\text{TiO}_2$ com+NC     | 30                      |

\*Tamaño de grano:  $D = 0.9\lambda/B \cos\theta$ , donde  $D$  (nm) = diámetro del grano de cristal,  $\lambda$  (nm) =  $0.15406$  = longitud de onda de Rayos X,  $\theta$  (rad) = ángulo de Bragg y  $B$  (rad) = el ancho del pico a la mitad de la altura máxima.

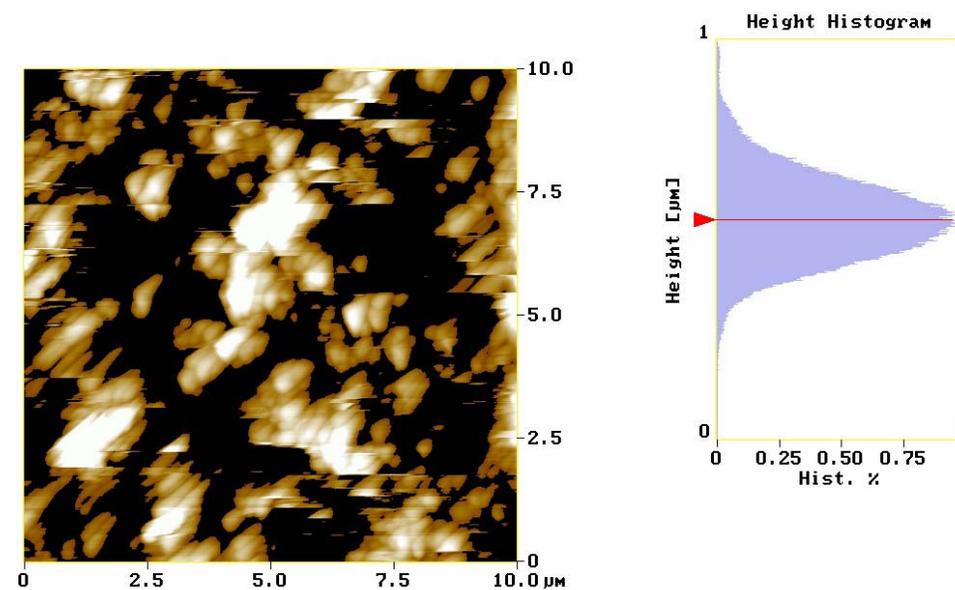
### III.1.2 Caracterización microestructural mediante microscopía de fuerza atómica

Las imágenes tomadas con un microscopio óptico con poca magnificación (x20) se presentan en la Figura 30 y reflejan lo que es evidente a simple vista. Las mezclas y composites basados en los óxidos sintetizados son más oscuras que las obtenidas con el óxido comercial indicando una mejor dispersión.

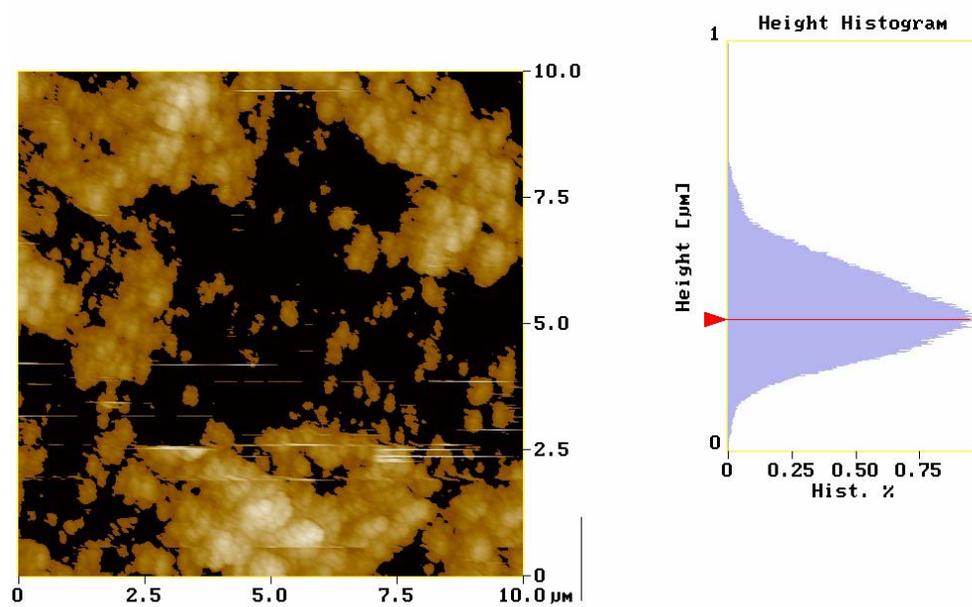


**Figura 30.** Imágenes microscópicas de a)  $\text{TiO}_2$  sol-gel/10%NC y b)  $\text{TiO}_2$  com/10%N. Ambos horneados a  $300^\circ\text{C}$  /aire/10 min (x20).

Se requirió de microscopios más potentes para llevar a cabo el análisis microestructural de las películas serigráficas. Las imágenes obtenidas por la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica se presentan en las Figuras 31-33. De ellas es posible determinar el grado de homogeneidad en la cobertura del sustrato (calidad de la película) y la distribución de alturas están relacionadas con la distribución de tamaños de grano. Las imágenes corresponden a las partículas con alturas superiores a la indicada por la flecha de los histogramas que aparecen a la derecha. Las partículas con alturas inferiores al máximo son filtrados y aparecen como fondo negro. Es clara la diferencia en la distribución de alturas de los materiales compuestos preparados con el óxido comercial y el sintetizado por sol-gel. Esta coincide cualitativamente con las diferencias en el tamaño de cristalitos determinadas por DRX y también muestra un desplazamiento hacia valores más pequeños en el histograma del óxido comercial cuando se mezcla con negro de carbón, sugiriendo la buena dispersión del carbón. Aunque los resultados de AFM y DRX muestran las mismas tendencias, los valores del tamaño de cristal y el máximo de la distribución difieren en un factor de 10, indicando que las películas están constituidas por agregados secundarios de partículas primarias.



**Figura 31.** Grafica AFM del material de  $\text{TiO}_{2\text{com}}$  450°C.



**Figura 32.** Gráfica AFM del material de  $\text{TiO}_{2\text{com}}$  +NC 450°C.

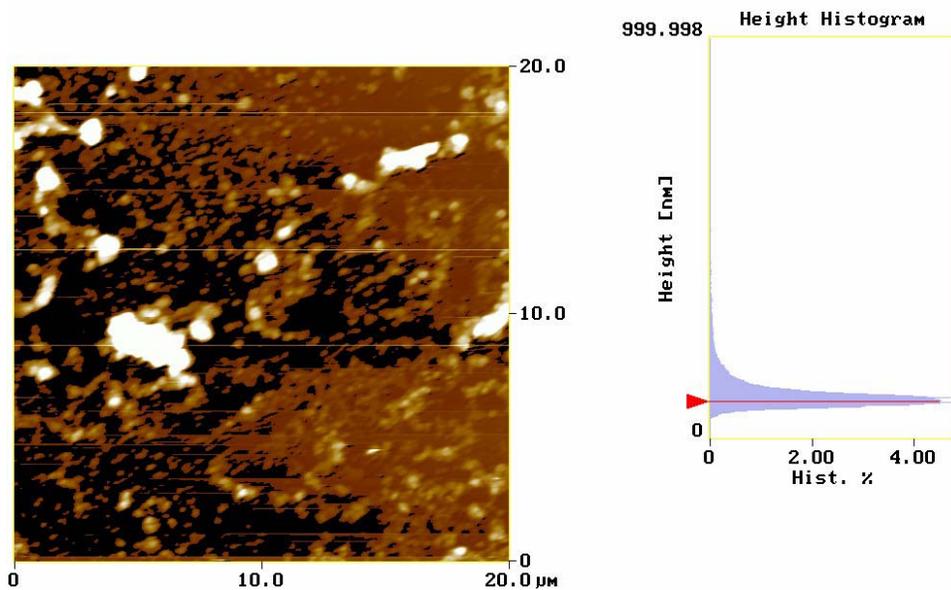
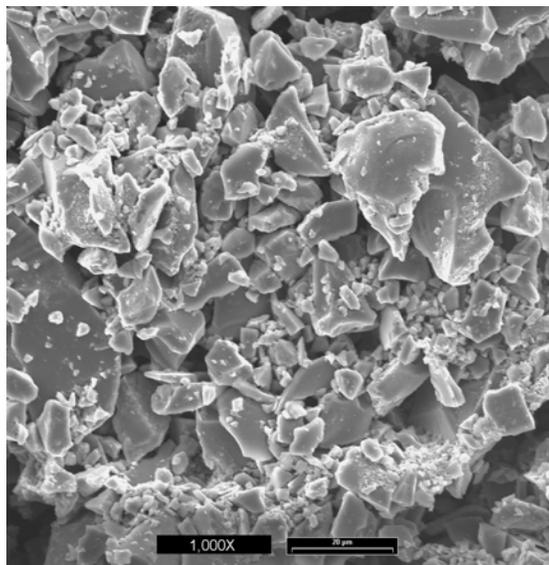


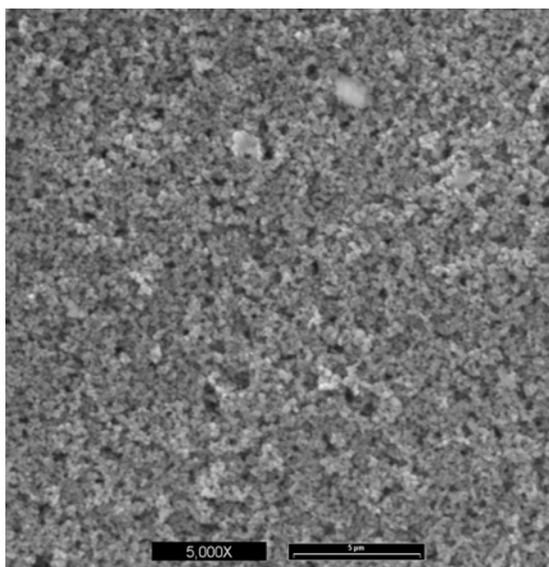
Figura 33. Gráfica de AFM del material de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$ .

### III.1.3 Caracterización microestructural y química mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

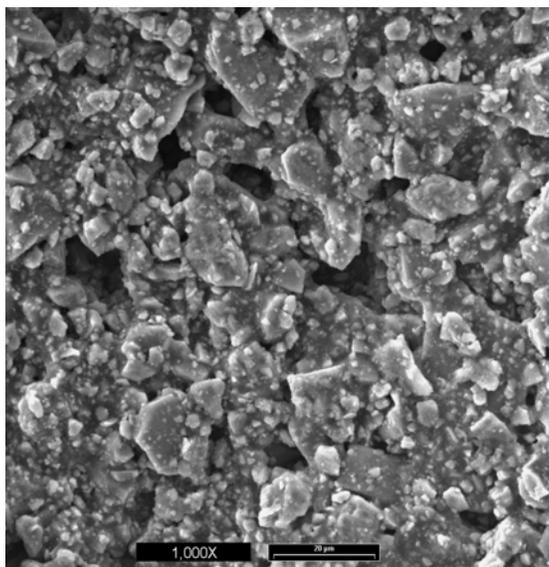
Las imágenes de SEM de las películas de óxidos sintetizados por la ruta de sol-gel y de los óxidos comerciales se muestran en las Figuras 34 y 35 respectivamente. En este análisis se trató de normalizar el espesor de las películas de manera más precisa al lote estudiado por AFM, en donde se tuvieron problemas de adherencia. Es dramática la diferencia en tamaños de partícula que se observan en las imágenes de SEM y su pobre correlación a los tamaños de cristalitas determinados por DRX. Los materiales de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ , muestran una tendencia clara a formar aglomerados característicos en partículas muy pequeñas [68]. El efecto de la presencia del carbón en la formación de estos aglomerados se puede observar en las imágenes de las Figuras 36 (mezcla física) y 37 (mezcla química). En ambos casos podemos apreciar que el tamaño de los aglomerados disminuyen con la incorporación del NC, en especial cuando esta incorporación es a nivel químico (recordemos que uno de los objetivos perseguidos en la literatura al añadir carbón, es el de mejorar la dispersión del semiconductor), por lo que podemos asegurar que a nivel estructural, la presencia del NC en los materiales compuestos obtenidos por la técnica de sol-gel, tiene los efectos de aumentar el tamaño de partícula y mejorar la dispersión del  $\text{TiO}_2$ , mientras que si se añade de forma física, solo mejora su dispersión. En las Figuras 35 y 38 comparamos entre sí a los materiales de  $\text{TiO}_{2\text{com}}$ , aquí se observa una topología más fina en el material compuesto, lo cual concuerda con los datos de DRX, donde la incorporación del NC provoca una reducción del tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$ .



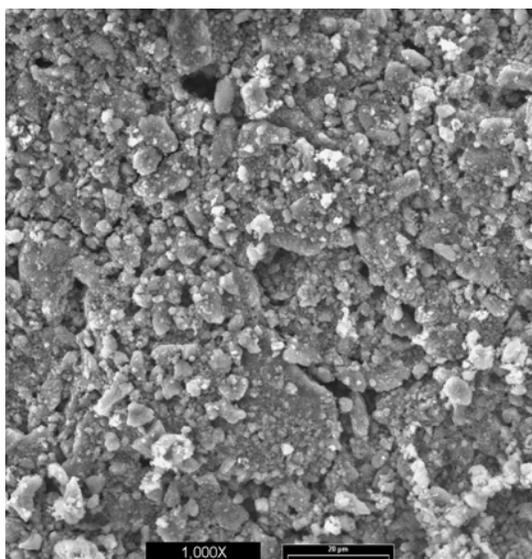
**Figura 34.** Imagen SEM (1000x, barra de escala de 20μm) del material TiO<sub>2sol-gel</sub> (~5.0nm).



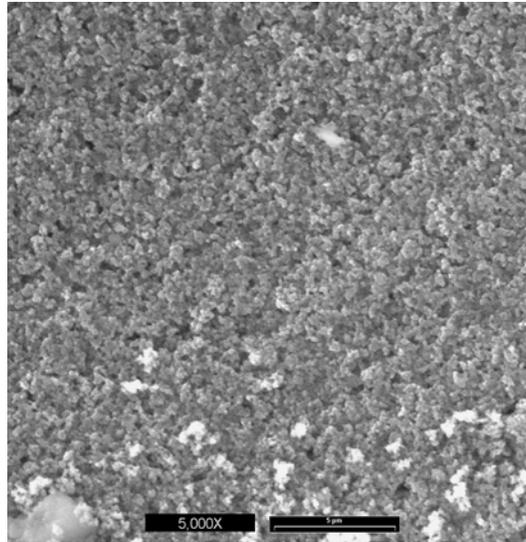
**Figura 35.** Imagen SEM (5000x, barra de escala de 5μm) del material de TiO<sub>2com</sub> (~35nm).



**Figura 36.** Imagen SEM (1000x, barra de escala de 20μm) del material  $\text{TiO}_2$ sol-gel +NC (incorporación física).

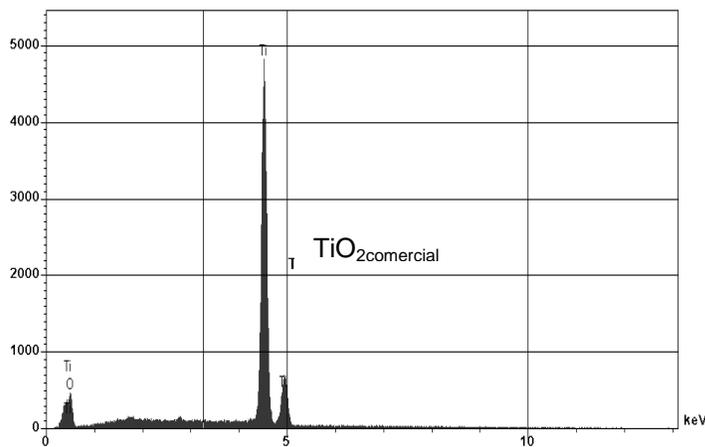


**Figura 37.** Imagen SEM (1000x, barra de escala de 20μm) del material  $\text{TiO}_2$ sol-gel /NC (incorporación química).

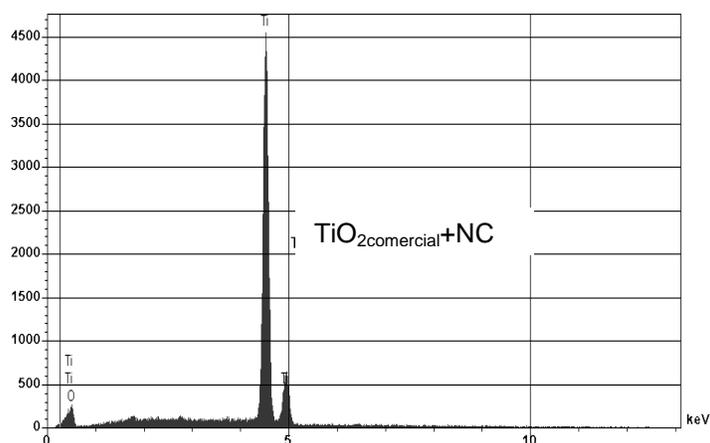


**Figura 38.** Imagen SEM (5000x, barra de escala de  $5\mu\text{m}$ ) del material de  $\text{TiO}_{2\text{com}} + \text{NC}$ .

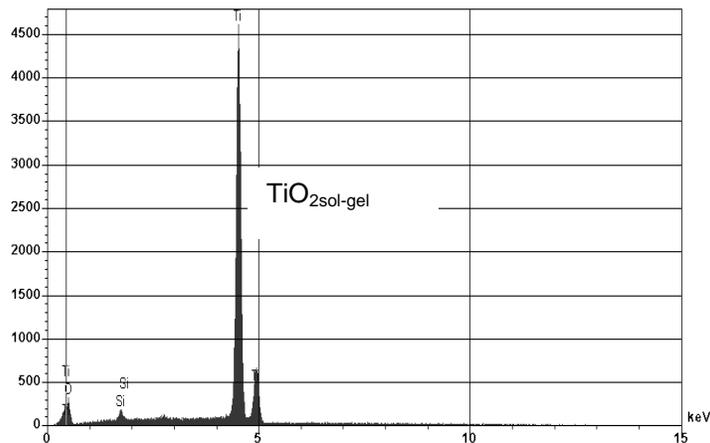
El microanálisis químico semicuantitativo de la técnica de SEM (Figuras 39-43) realizado mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda, donde la intensidad para una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ) es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa  $\lambda$ . Los espectros son muy similares y revelan la presencia de titanio (Ti), oxígeno (O) y carbón (C). También se observa que la señal del carbón es más clara en los materiales compuestos de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ , mientras que es muy tenue en la mezcla física del óxido comercial. En los materiales de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$  existe una pequeña señal de Si, posiblemente debido a impurezas de vidrio en el momento de la síntesis.



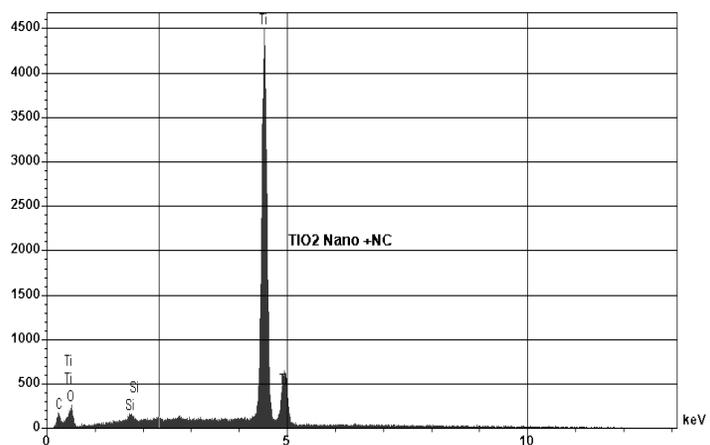
**Figura 39.** Microanálisis químico del material de  $\text{TiO}_{2\text{com}}$ .



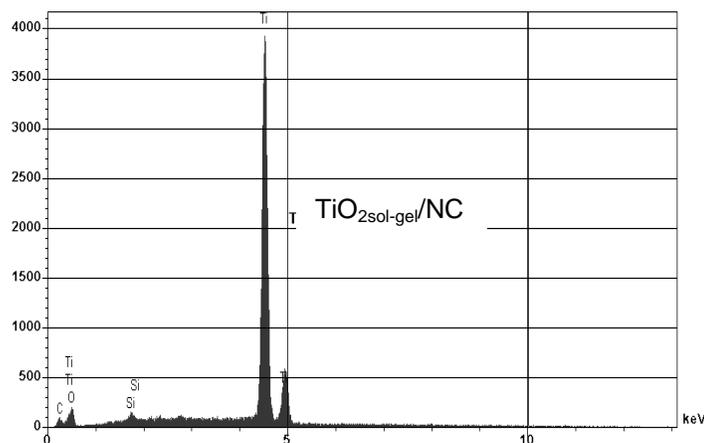
**Figura 40.** Microanálisis químico del material de  $\text{TiO}_2$ com +NC (incorporación física).



**Figura 41.** Microanálisis químico del material  $\text{TiO}_2$ sol-gel..



**Figura 42.** Microanálisis químico del material de  $\text{TiO}_2$ sol-gel +NC (incorporación física).



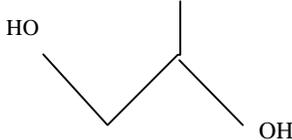
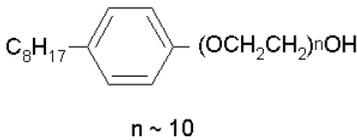
**Figura 43.** Microanálisis químico del material compuesto  $\text{TiO}_2\text{sol-gel/NC}$  (incorporación química).

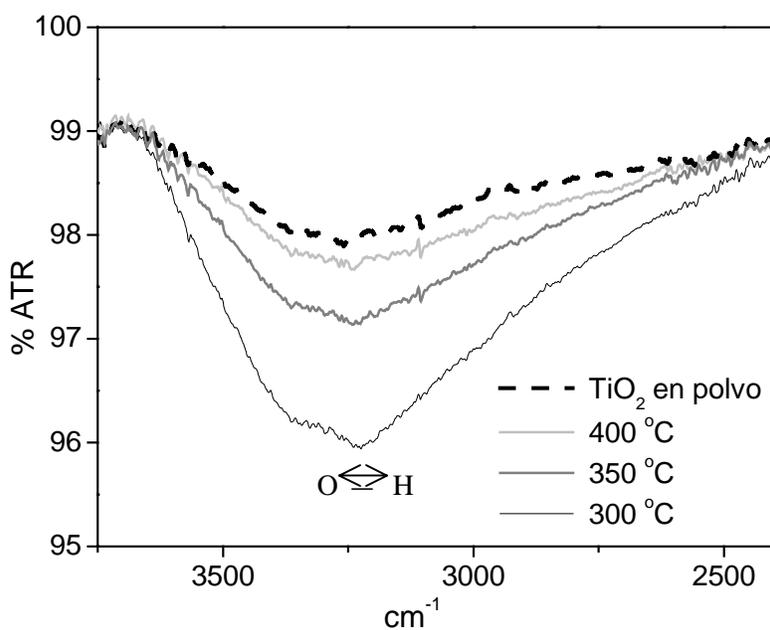
### III.1.4 Caracterización química mediante espectroscopia de Infrarrojo

#### *Reflectancia total atenuada*

La técnica de ATR se usó para confirmar que la temperatura y duración del tratamiento térmico eliminaba el propilenglicol y el tritón X-100 utilizados en la elaboración de las películas. Ambos son compuestos orgánicos muy solubles en agua, sus propiedades químicas se enlistan en la Tabla III. El análisis se realizó a películas tratadas en nitrógeno en el rango de 300-400 °C, temperaturas que se encuentra por encima de las temperaturas de ebullición e inflamación de ambos compuestos orgánicos. El análisis del espectro de ATR se centro en la región de 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$ , monitoreando el intervalo de frecuencia de 3650-3200  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo -OH, presente en ambos compuestos. La cantidad de propilenglicol añadida para el depósito, varía en función del tamaño de partícula del material, requiriéndose mayor cantidad a medida que el tamaño de partícula disminuye. La Figura 44 muestra el espectro de películas de  $\text{TiO}_2\text{ sol-gel}$ , y su respuesta a los tratamientos térmicos, así como la comparación con el material en polvo libre de orgánicos. Es clara la disminución de la señal del grupo -OH al aumentar la temperatura, por lo que se concluyó que una temperatura por encima de los 400 °C era suficiente para garantizar la eliminación de los compuestos orgánicos del proceso de depósito. Se determinó que el tratamiento térmico para las películas fuera a 420 °C.

**Tabla III.** Propiedades químicas de los compuestos dispersantes y surfactantes utilizados en las películas serigráficas.

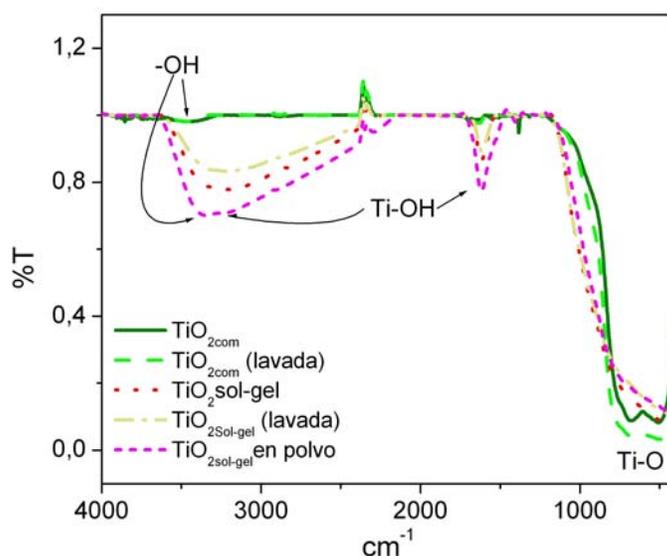
|                      | Propilenglicol  | Triton X-100   |
|----------------------|---|--|
| Estructura química   |  |  |
| Peso molecular       | 76.1 g/mol  | 624 g/mol  |
| Punto de ebullición  | 188 °C  | 200 °C   |
| Punto de inflamación | 288 °C  | 251 °C   |
| Presión de vapor     | 0.17 hPa  | 0.01 hPa   |
| Solubilidad en agua  | Muy soluble   | Muy soluble  |

**Figura 44.** Análisis de ATR en el rango de frecuencia 3650-3200, correspondiente a la vibración de estiramiento  $\nu$  del enlace O-H.

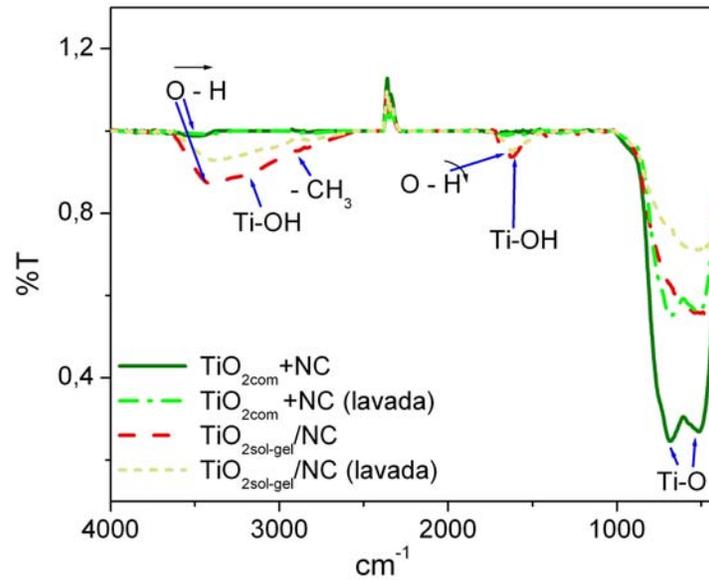
*Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier*

En la espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier, se determinaron los grupos funcionales presentes en los materiales elaborados, una vez depositados sobre acero inoxidable. En la Figura 45 se observa que la diferencia principal entre el óxido comercial y el sintetizado por sol-gel, son las bandas asignadas a los modos de vibración del hidroxilo ( $3563$ ,  $3172$  y  $1600\text{cm}^{-1}$ ). Estas bandas indican la presencia de enlaces Ti-OH, las cuales son muy intensas en el óxido de sol-gel. Así mismo, se observan diferencias en la banda situada entre  $500$ - $700\text{cm}^{-1}$  que corresponde al doble pico característico del óxido, donde el óxido comercial presenta picos de igual intensidad a  $680$  y  $517\text{cm}^{-1}$ , mientras que en el óxido sol-gel tiene el pico a  $517\text{cm}^{-1}$  más acentuado, quizá provocado por un exceso de oxígeno en la red de  $\text{TiO}_2$  [69]. En las Figura 45 y 46 se observa que la presencia de carbón disminuye notablemente la intensidad de las bandas en los materiales compuestos, en especial en el material de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$ , estos materiales presentan una mayor señal de -OH, ya que poseen una mayor capacidad de adsorber agua y grupos funcionales.

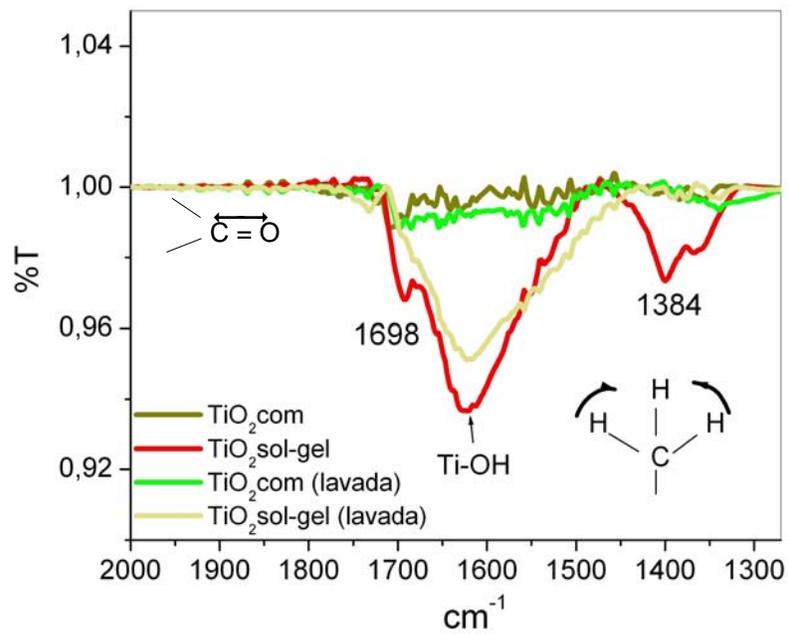
Los espectros muestran de manera clara la ausencia de compuestos orgánicos de depósito, confirmando lo obtenido por ATR y SEM, ya que las bandas típicas asociadas a la presencia de anillos aromáticos parasustituidos para el caso de Triton X-100 ( $2000$ - $1600\text{cm}^{-1}$  y  $950$ - $630\text{cm}^{-1}$ ), no se presentan en los materiales de  $\text{TiO}_{2\text{com}}$  y son confusas en los materiales de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ ; a excepción de dos pequeñas bandas ( $1698$  y  $1384\text{cm}^{-1}$ ) que se ven amplificadas en la Figura 47 las cuales sí pueden asociarse a los compuestos orgánicos, ya que desaparecen después de lavar y secar las películas.



**Figura 45.** Análisis de FTIR de las películas de los materiales de  $\text{TiO}_2$ .



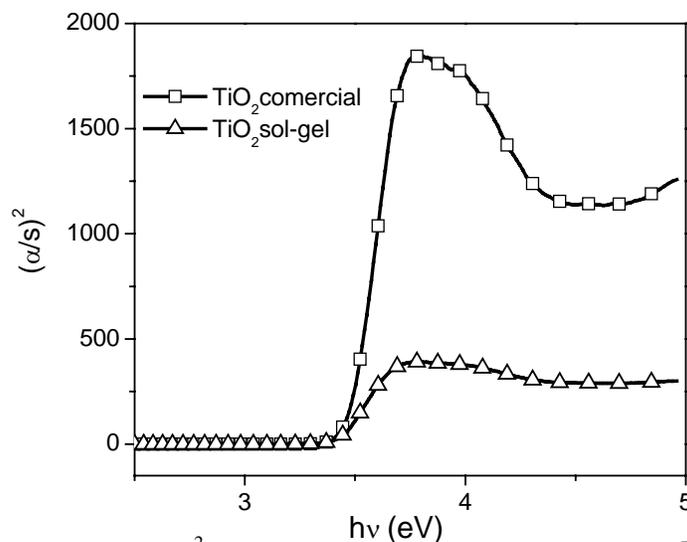
**Figura 46.** Análisis de FTIR de las películas de los materiales compuestos  $\text{TiO}_2 + \text{NC}$ .



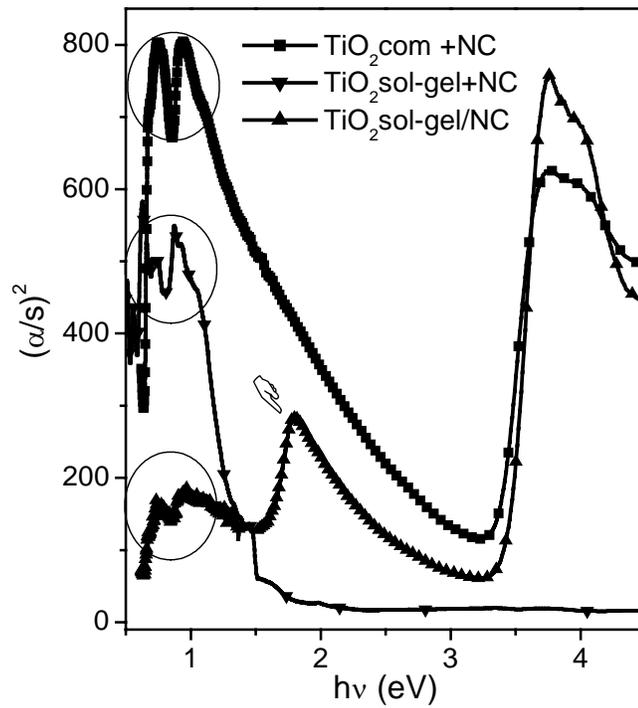
**Figura 47.** Análisis de FTIR de las películas de los materiales de  $\text{TiO}_2$ .

### III.2. Características optoelectrónicas

Las Figuras 48 y 49, muestran la determinación de la brecha entre bandas usando el modelo de transiciones directas. Esto es, las figuras muestran la dependencia del cuadrado del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) vs la energía del foton ( $h\nu$ ) y en ellas el valor de  $\alpha$  se obtiene del método de Kubelka Munk. La intercepción de la recta en el eje x da el valor del ancho entre bandas ( $E_g$ ), el cual es muy similar en los óxidos por sol-gel y comercial (Figura 48). Ambos óxidos reportan brechas de energía cercanas a la reportada en la literatura para la transición directa de la fase anatasa de 3.2 eV. A priori se esperaba que el menor tamaño de partícula del óxido de sol-gel originaría materiales con mayor  $E_g$ , de forma análoga a lo reportado en otros materiales en donde el  $E_g$  aumenta con la disminución del tamaño del cristal [70]. Como se observa en la Tabla IV, los resultados no muestran un incremento significativo en el ancho de banda prohibida. Por otro lado, la adición del carbón causa un incremento de 0.10 eV en la energía de banda-prohibida del  $\text{TiO}_2$  en los materiales de sol-gel y una disminución de 0.15 eV en el composito de  $\text{TiO}_{2\text{com}}$ . Otro punto interesante es la notoria absorción entre 1.6-2 eV que solo se observa en el composito de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel/NC}}$  obtenido de forma insitu, y que está ausente en las mezclas físicas. Esta transición puede atribuirse a la presencia de nuevos estados electrónicos entre bandas originados por la presencia del carbón; ya que las transiciones reportadas para el NC se encuentran a valores de 0.9-0.8 para la transición directa y 0.65-0.6 para la transición indirecta. De hecho, las transiciones ópticas del negro de carbón se pueden observar en la Figura 49 y fueron encerradas en un círculo. También se observa que la absorción óptica de las mezclas físicas es mucho más intensa en la zona de baja energía, mientras que en el composito de sol-gel ( $\text{TiO}_{2\text{sol-gel/NC}}$ ) tiene mayor adsorción en la zona de alta energía. Esto indica que las mezclas están dominadas del carbón, tanto que en la mezcla del óxido de sol-gel con negro de carbón, la transición del óxido no se aprecia. En contraste, la adsorción del composito  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel/NC}}$  está dominado por el óxido, validando la microestructura core-shell mencionada en la literatura [71].



**Figura 48.** Gráficas  $(\sigma/s)^2$  vs  $h\nu$  de los materiales  $\text{TiO}_2$  comercial y  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ .



**Figura 49.** Gráficas de  $(\sigma/s)^2$  vs  $h\nu$  de los materiales compuestos de  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla IV.** Valores de brecha entre bandas ( $E_g$ ) obtenidos por los métodos de Kubelka munk.

| Material                  | $E_g$ (eV)       |
|---------------------------|------------------|
| $\text{TiO}_2$ sol-gel    | 3.3              |
| $\text{TiO}_2$ sol-gel/NC | <u>1.5</u> – 3.4 |
| $\text{TiO}_2$ sol-gel+NC | 0.7-0            |
| $\text{TiO}_2$ comercial  | 3.45             |
| $\text{TiO}_2$ com +NC    | 0.6 – 3.3        |

Podemos concluir que el método de síntesis es el que determina las características ópticas de los materiales compuestos, puesto que el tratamiento térmico es equivalente ( $420\text{ }^{\circ}\text{C}$  en  $\text{N}_2/1\text{h}$ ), así como la composición del fotocatalizador (90 % de  $\text{TiO}_2$  y 10 % de NC). Ya que la sensibilización del óxido de sol-gel no se observó en las mezclas físicas, podemos eliminar el tamaño de partícula de  $\text{TiO}_2$  como el factor que causante de las diferencias. La interacción Ti–O–C, y la presencia de una base de nitrógeno ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) en el baño del sol-gel, parecen ser los factores determinantes para el dopado en analogía con lo observado en otros trabajos [72].

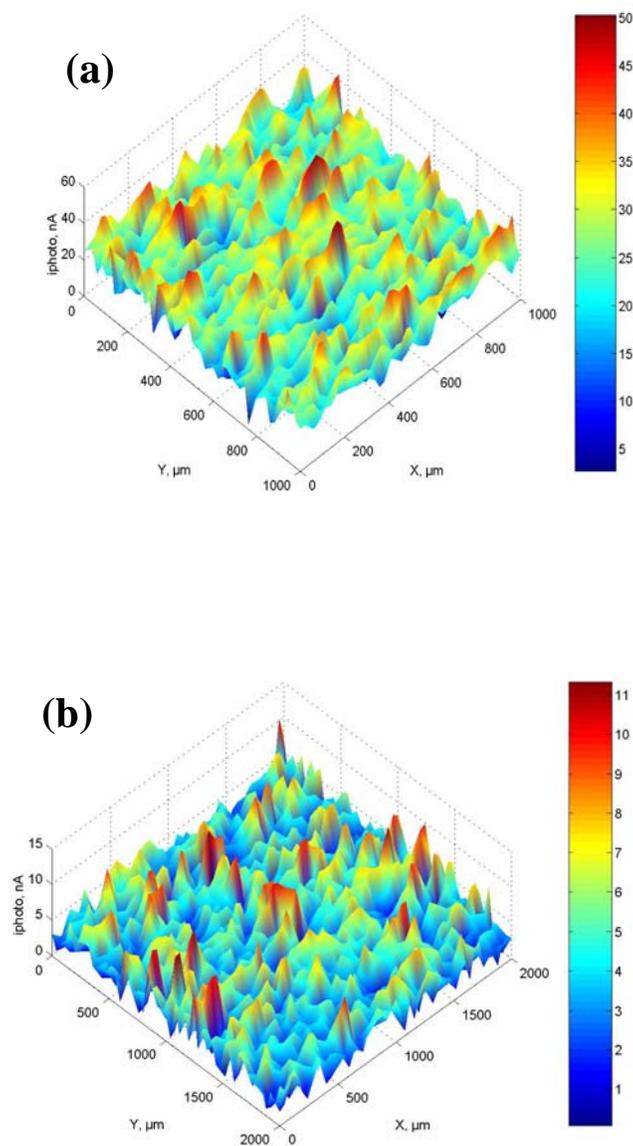
### III.3. Características fotoelectroquímicas mediante la técnica de SPECM

La caracterización fotoelectroquímica de los materiales es de particular importancia para el fenómeno de fotocatalisis. Nos permite planear y contestar preguntas tales como el efecto del carbón en la fotocorriente del electrodo, la relevancia de la sensibilización óptica o de la microestructura en la cantidad real de  $e^-/h^+$  en la superficie, la presencia de barreras energéticas en la interfaz semiconductor/electrolito, el efecto del potencial externo en la fotocorriente de materiales con diferente microestructura, entre otros.

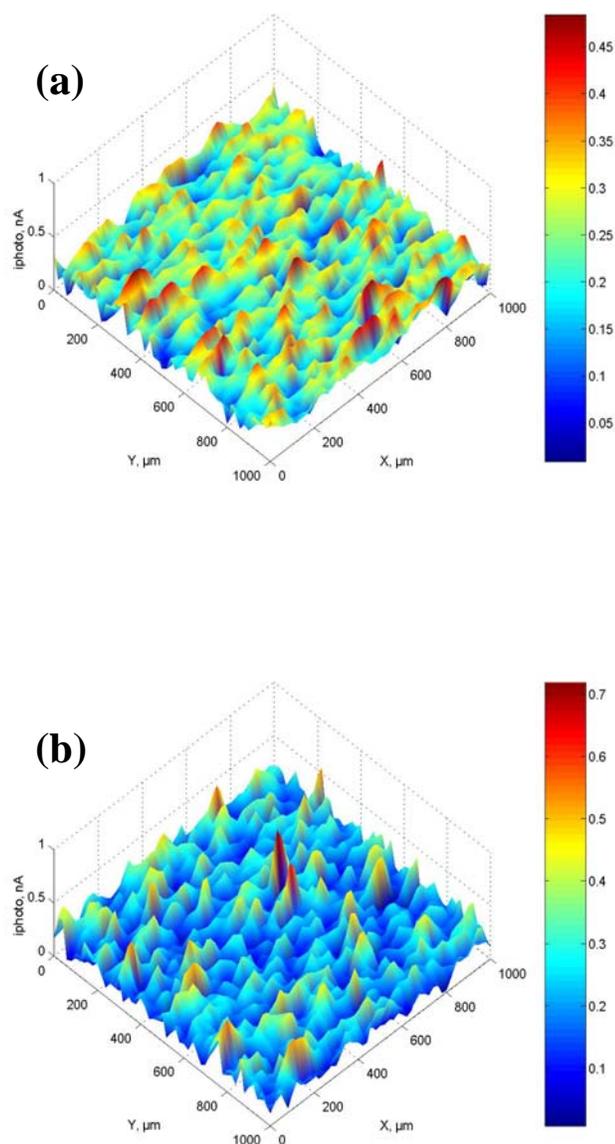
Para llevar a cabo la caracterización electroquímica de los electrodos elaborados, es necesario tomar en cuenta la reacción de interés, la producción de radicales hidroxilo, pues de esta depende que se acumulen portadores en la superficie del semiconductor, agravando el problema de recombinación o reacción inversa. Por lo que se decidió investigar el comportamiento electroquímico de los electrodos en soluciones acuosas de ácido sulfúrico.

La Figura 50 compara la respuesta fotoelectroquímica del óxido comercial ( $\text{TiO}_2\text{ com}$ ) y de su composito con NC, en esta imagen la escala de corriente indica la fotocorriente obtenida al filtrar la corriente en oscuridad. En la comparación se observa que las diferencias en fotocorriente superan el 10% esperado por el efecto de dilución del carbón. Una posible explicación es que la composición en peso del  $\text{TiO}_2/\text{NC}$  de 90/10% corresponde a casi 1 molécula de  $\text{TiO}_2$  por cada molécula de carbón. Aún así, la diferencia sugiere que el carbón además de ocupar sitios en la superficie, crea sitios de recombinación.

La fotocorriente de los óxidos y compositos de sol-gel se muestran en la Figura 51 ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{NC}$ ), en estas imágenes se puede observar que ambas fotocorrientes son muy parecidas entre si y claramente inferiores a las de su contraparte comercial (Figura 50). La similaridad de las fotocorriente del óxido y composito de sol-gel, particularmente porque este último presenta el fenómeno de sensibilización del óxido en presencia del NC, se podría explicar argumentando diferencias en el espesor de las películas (esto es, un menor espesor de las películas de sol-gel), sin embargo ambas películas tienen espesores similares. También se podría argumentar que los materiales por sol-gel presentan una superficie irregular, con bandas casi planas que no ayudan al transporte de los electrones y huecos generados hacia la superficie del electrodo. Esto es, los materiales por sol-gel carecen de campos eléctricos internos, lo que causa la recombinación de los portadores fotogenerados y en consecuencia, esta pobre fotocorriente.

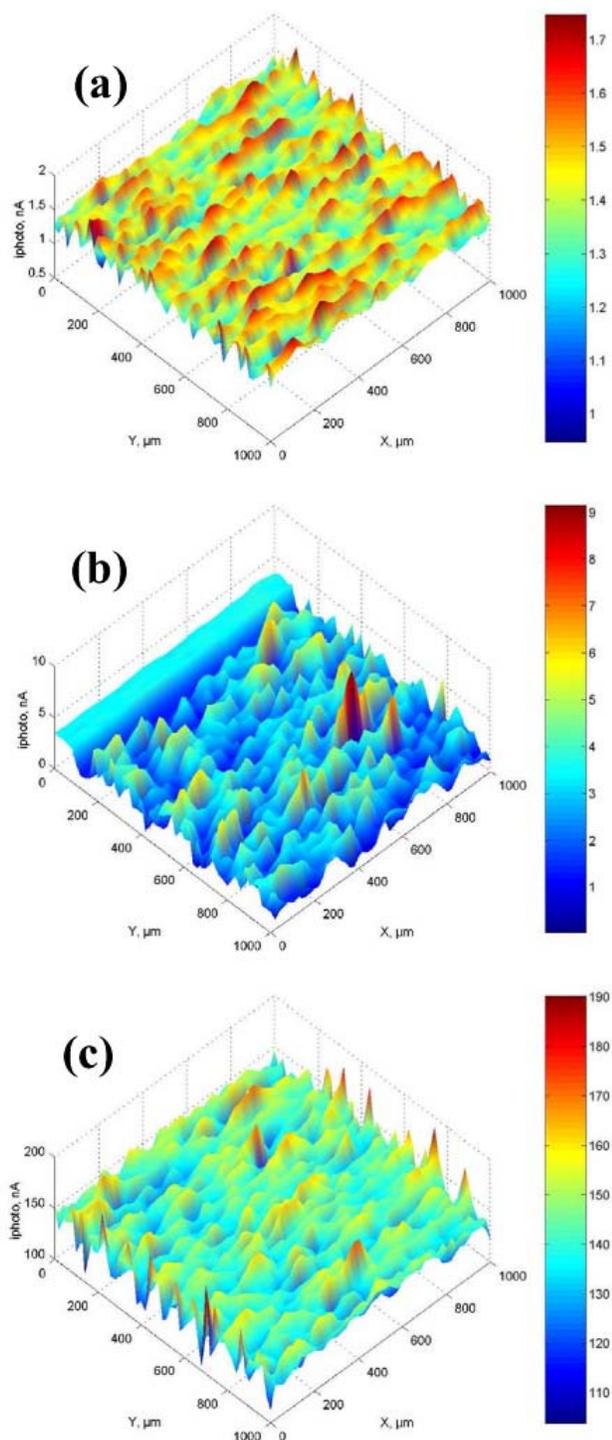


**Figura 50.** Imágenes de SPECM de electrodos elaborados con películas serigráficas del material compuesto de  $TiO_{2com}$  incorporados mecánicamente. a)  $TiO_2$  comercial ( $V_{oc} = 0.05$  V vs SCE). b)  $TiO_2$  comercial+NC ( $V_{oc} = 0.33$  V vs SCE). Fotocorriente obtenida a  $E_{appl} = 0.3$  V vs SCE. Substrato de acero inoxidable.

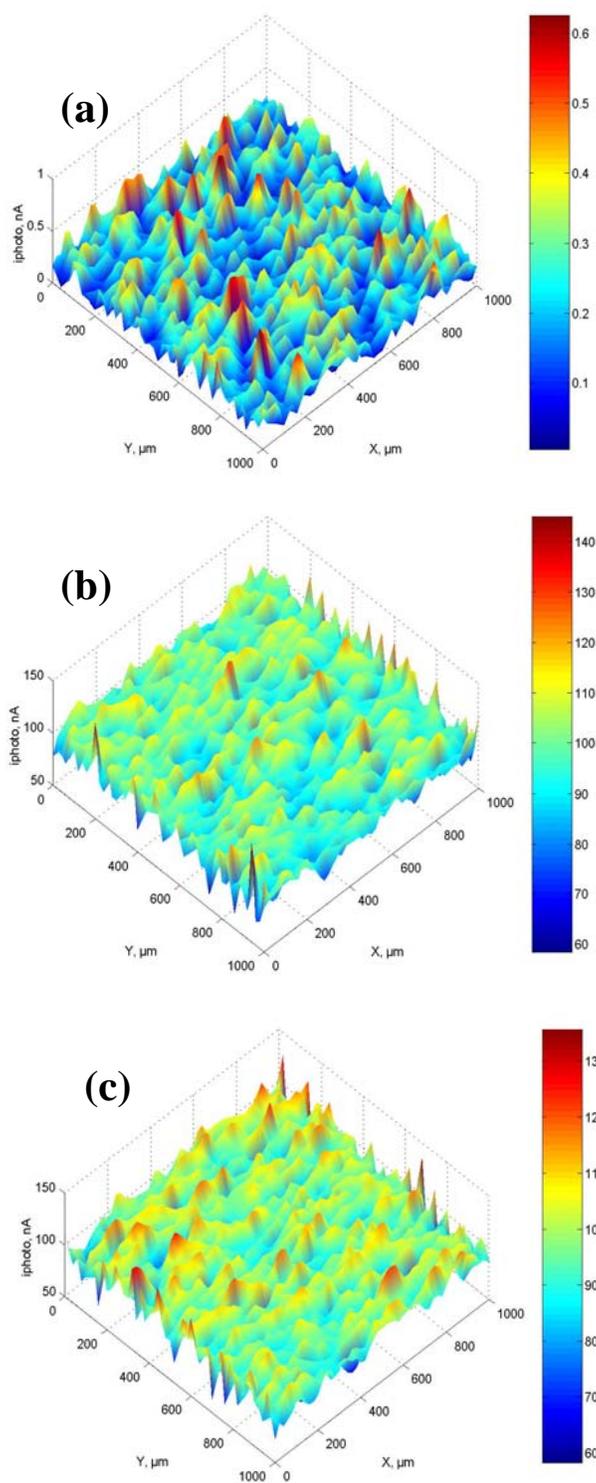


**Figura 51.** Imágenes de SPECM de electrodos elaborados con películas serigráficas del material compuesto de  $\text{TiO}_2$  sol-gel obtenidos por sol-gel. a)  $\text{TiO}_2$  sol-gel ( $V_{oc} = 0.04$  V vs SCE). b):  $\text{TiO}_2$  sol-gel /NC ( $V_{oc} = 0.11$  V vs SCE ). Fotocorriente obtenida a  $E_{appl} = V_{oc}$ . Substrato de ITO.

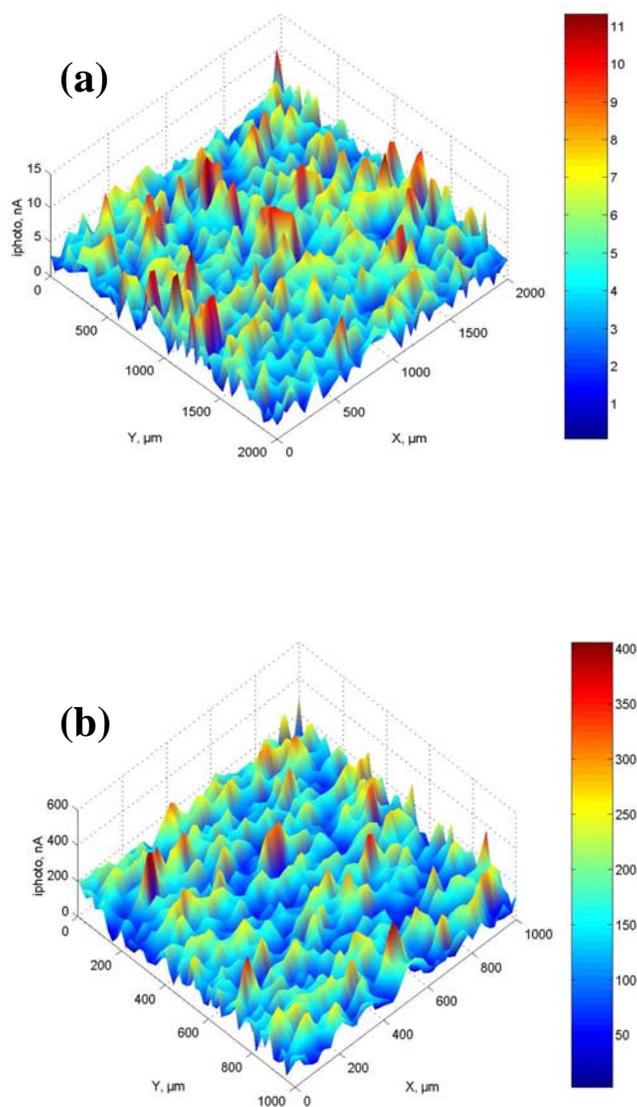




**Figura 52.** Efecto del potencial externo en la fotocorriente de la matriz de  $\text{TiO}_2$ sol-gel. a) en potencial de descanso, b) polarización catódica,  $E_{app} = 500$  mV vs SCE y b) polarización anódica,  $E_{app} = 500$  mV vs SCE.



**Figura 53.** Efecto del potencial externo en superficies iluminadas de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$ . a) sin polarizar,  $E_{app} = 0.1 \text{ V vs SCE} (= V_{oc})$ . Y después de una activación electroquímica: b) sin polarizar,  $E_{app} = 0.1 \text{ V vs SCE} (= V_{oc})$ . y c) aplicando un potencial de  $0.7 \text{ V vs SCE} (0.6 \text{ vs } V_{oc})$ .



**Figura 54.** Efecto del potencial externo en superficies activadas de  $\text{TiO}_{2\text{comercial}}/\text{NC}$ . a) sin polarizar,  $E_{\text{app}} = 0.3 \text{ V vs SCE} (= V_{\text{oc}})$ . b) polarización catódica,  $E_{\text{app}} = 0.01 \text{ V vs SCE} (-0.3 \text{ V vs } V_{\text{oc}})$ .

También es claro que el efecto sensibilizador del NC en compositos sol-gel, no contribuye a una mayor generación de portadores útiles, quizás por las condiciones de iluminación empleadas (rayo láser de He-Cd, con una longitud de onda de 351 nm y una potencia de 4.2 mW a 10 mW). Los resultados de fotocorriente se resumen en la Tabla V.

**Tabla V.** Valores de corriente y fotocorriente en los materiales y con la aplicación de un potencial vs SCE.

| Material                    | E (V <sub>oc</sub> ) | Fotocorriente (nA) | E (V <sub>oc</sub> ) | Fotocorriente asistida (nA) |
|-----------------------------|----------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------|
| TiO <sub>2</sub> com        | 0.05                 | 25-40              |                      |                             |
| TiO <sub>2</sub> com+NC     | 0.22                 | 3-7                | 0.01                 | 150-300                     |
| TiO <sub>2</sub> sol-gel    | 0.04                 | 0.2-0.35           | -0.5                 | 2-6                         |
|                             |                      |                    | +0.5                 | 140-170                     |
| TiO <sub>2</sub> sol-gel/NC | 0.11                 | 0.1-0.3            | 0.11                 | 100-120                     |
|                             |                      |                    | +0.7                 | 100-120                     |

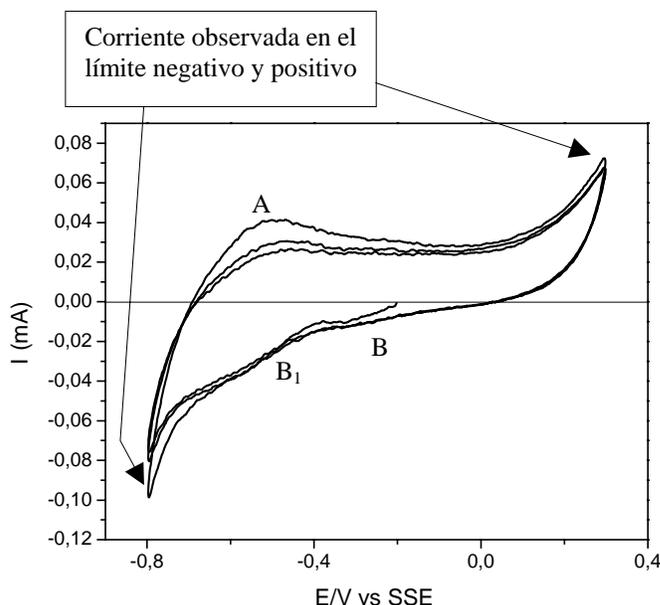
#### III.4. Características electroquímicas.

La caracterización electroquímica de los diferentes electrodos completa la caracterización fotoelectroquímica, ya que describe la actividad en condiciones de oscuridad; ya que en los experimentos de SPECM, la corriente en oscuridad se filtra mediante un lock-in amplifier en sincronía con la frecuencia de pulsación del láser.

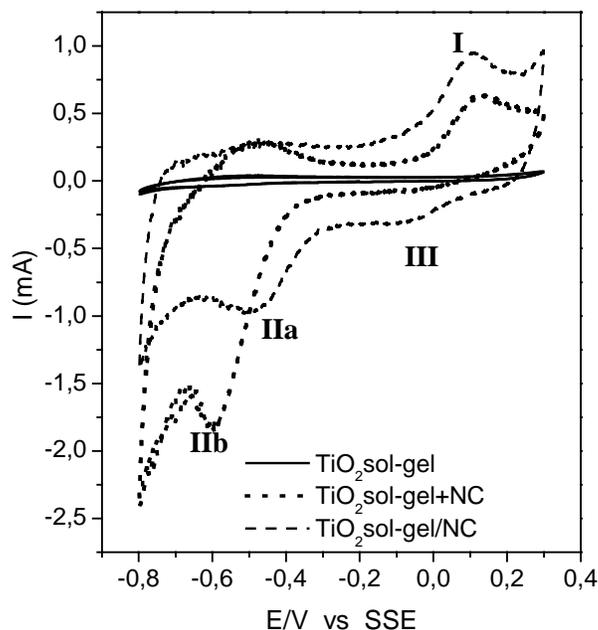
##### III.4.1 Caracterización electroquímica mediante la técnica de voltamperometría cíclica

La caracterización por voltamperometría cíclica, describe la estabilidad/inestabilidad de los electrodos elaborados en un medio 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. También indica el intervalo de potencial en el que es más conveniente aplicar el modelo Mott-Shottky en la determinación del potencial de banda plana. Adicional a esto, los voltamperogramas proporcionan información indirecta de la microestructura y funcionalidad de las superficies analizadas. En la Figura 55 se presenta el voltamperograma correspondiente a la matriz de TiO<sub>2</sub> sol-gel, el barrido de potencial se inicia en dirección negativa con respecto al potencial de reposo (OCP=-0.183V), limitando la ventana de potencial a un intervalo de -0.8 a 0.3 V vs SSE. Aquí es posible apreciar la incipiente oxidación/reducción del electrolito, así como un par redox a -0.6 y -0.5 V vs SSE, el dominio de la corriente capacitiva a potenciales mayores a -0.4 V vs SSE. El hombro de corriente positiva (A) puede estar asociada a un evento de transferencia o a la desorción de especies del electrolito en la superficie, mientras que las pequeñas inflexiones de corriente negativa (B y B<sub>1</sub>), están asociadas a posibles eventos de adsorción. Las corrientes máximas registradas en estos límites de potencial están en el rango de los 0.05/-0.05 mA, indicando poca conductividad electrónica en comparación con

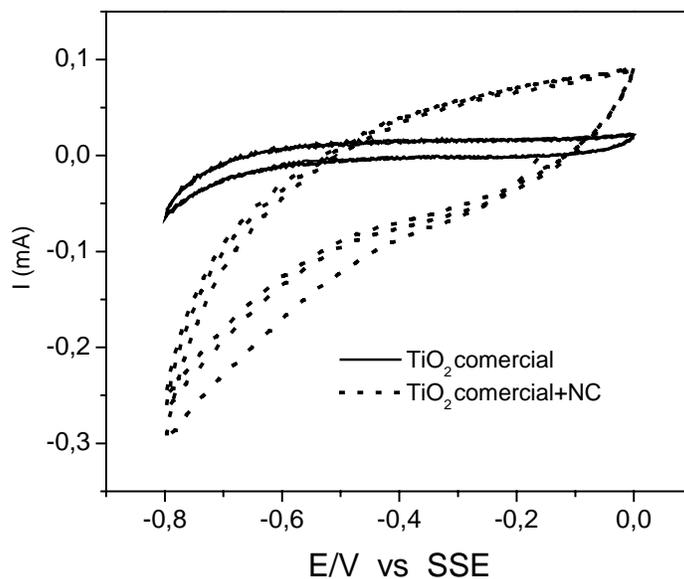
sus materiales compuestos. Los voltamperogramas de la Figura 56 corresponden a los materiales compuestos de  $\text{TiO}_2$  sol-gel y NC, donde es claro el aumento en corriente debido a la mejor conductividad electrónica del carbón, también se observan diferentes respuestas de la mezcla física y del composito obtenido de forma insitu en el baño de sol-gel. La mezcla física (OCP=-0.16V vs SSE) conserva en cierto modo las características de la matriz (esto es, poca corriente capacitiva a potenciales mas positivos que -0.4V vs SSE). Sin embargo, el pico anódico a 0.15V vs SSE (I) se relaciona mejor con la presencia del carbón ya que ocurre también en el composito de sol-gel. En ambos materiales compuestos, se observa el par redox observado de la matriz en el intervalo de -0.6 a -0.5V vs SSE (IIa y IIb), aunque es mucho más intenso y está desplazado hacia valores menos negativos en el composito de sol-gel, sugiriendo una mayor activación de esta superficie. Este material ( $\text{TiO}_2/\text{NC}$ , OCP=-0.33V vs SSE) muestra una mayor contribución de la corriente capacitiva y una menor contribución de los eventos asociados a la reducción del electrolito, así como un corrimiento negativo del pico de oxidación asociado a la funcionalidad o presencia del carbón, y la presencia de un naciente pico catódico en -0.071V vs SSE (III). En el caso del material  $\text{TiO}_{2\text{com}}$  (OCP=-0.5), el voltamperograma de la Figura 57 presenta el mismo comportamiento del material de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$  de poca conductividad electrónica, sin embargo la adición del NC (OCP=-0.17V) no genera pares redox. Esto hace suponer que mucha de la actividad faradaica del óxido de sol-gel y de sus materiales compuestos está íntimamente relacionada con la presencia de grupos hidroxilos en la superficie del óxido. Los potenciales y corrientes de pico de los electrodos analizados se resumen en la Tabla VI.



**Figura 55.** Curvas de voltamperometría cíclica de  $\text{TiO}_2$  obtenido por la técnica de sol-gel. Respuesta a 10 mV/s (OCP= -0.1832) en 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 56.** Curvas de voltamperometría cíclica de  $TiO_2$  sol-gel y de sus materiales compuestos con negro de carbón obtenidos por incorporación física ( $TiO_2$  sol-gel+NC) y química ( $TiO_2$  sol-gel/NC). Respuesta a 10 mV/s en 0.1 M  $H_2SO_4$ .



**Figura 57.** Curvas de voltamperometría cíclica de  $TiO_2$  com y de su material compuestos con negro de carbón obtenidos por incorporación física. Respuesta a 10 mV/s en 0.1 M  $H_2SO_4$ .

**Tabla VI.** Valores de potencial y corriente máximas vs SSE: Hg/Hg<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>(+0.6 V NHE)  
E<sub>pa</sub> y I<sub>pa</sub>=potencial y corriente del pico anódico, E<sub>pc</sub> y I<sub>pc</sub>=potencial y corriente del  
pico catódico.

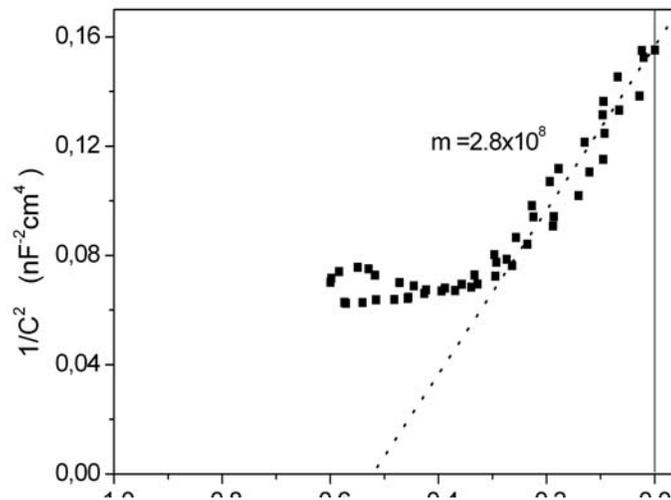
| Material                     |     | E <sub>pa</sub> (V) | I <sub>pa</sub> (mA) | E <sub>pc</sub> (V) | I <sub>pc</sub> (mA) |
|------------------------------|-----|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| TiO <sub>2sol-gel</sub>      | (a) | -0.500              | 0.0412               | -0.594              | -0.0389              |
| TiO <sub>2sol-gel</sub> + NC | (a) | -0.489              | 0.0295               | -0.590              | -1.83                |
|                              | (b) | 0.123               | 0.645                | -                   | -                    |
| TiO <sub>2sol-gel</sub> / NC | (a) | -                   | -                    | -0.481              | -0.963               |
|                              | (b) | 0.103               | 0.948                | -0.071              | -0.308               |
| TiO <sub>2com</sub>          |     | -                   | -                    | -                   | -                    |
| TiO <sub>2com</sub> + NC     |     | -                   | -                    | -                   | -                    |

#### II.4.2 Caracterización de las propiedades fotoactivas de los materiales mediante la técnica de Mott-Shottky

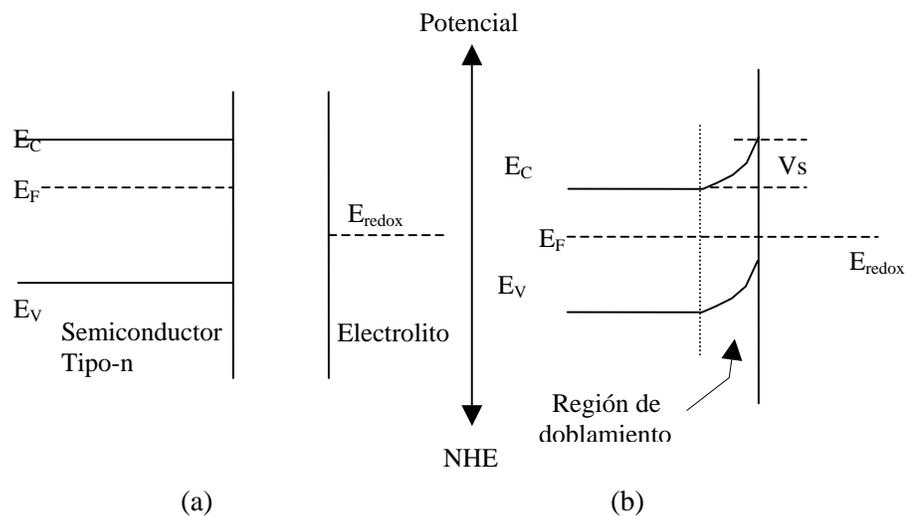
La técnica de Mott-Shottky nos proporciona información sobre la concentración de impurezas donadoras ( $N_D$ ), la región de espacio de carga ( $W$ ) y el potencial de banda plana ( $V_{fb}$ ), que con los valores obtenidos para el ancho entre bandas ( $E_g$ ) podemos posicionar las bandas de conducción y de valencia de los materiales en estudio (ver II.4.2). Las gráficas de Mott Schottky que se mostrarán se obtuvieron de los datos de capacitancia y corresponden a una rutina de software proporcionada por el sistema electroquímico utilizado. Para cada uno de los materiales elaborados, los resultados fueron obtenidos en un sistema electroquímico que consistió en una solución 0.1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, saturada con nitrógeno disuelto, en todos los casos se realizó un barrido de potencia sinusoidal de izquierda a derecha (polarización catódica), en un intervalo de potencial característico de cada sistema, este intervalo fue seleccionado considerando las respuestas voltamperométricas (sección II.4.1), en la región donde se detecto que no existe corriente faradaica importante; manteniendo una amplitud constante de 10mV vs SSE; la frecuencia también se mantiene constante. En esta rutina se asume que la impedancia compleja corresponde a un solo capacitor de manera que el análisis es una primera aproximación, ya que es posible que existan más de un capacitor dominando la respuesta de los electrodos.

En la Figuras 58 se muestra el recíproco del cuadrado de la capacitancia,  $1/C^2$ , contra el potencial aplicado, V(Volt), del electrodo del óxido comercial (TiO<sub>2com</sub>) iniciando el barrido a partir del potencial -0.6 V vs SSE, la frecuencia se mantuvo constante a 10 Hz. podemos ver que se ajustan bien al modelo de Mott Shottky, ya que muestra una conducta lineal positiva en el intervalo de potencia de 0 a -0.3 V vs SSE, confirmando un comportamiento tipo n. Al prolongar esta línea recta corta el eje de potencial en -0.5 V vs SSE, que corresponde al potencial de banda plana ( $V_{fb}= 0.1$  V vs NHE), cuando un semiconductor es puesto en contacto con un fluido, se establece un equilibrio de energías donde  $E_F = E_{redox}$  y se llega al mismo debido a una transferencia de electrones de la fase de

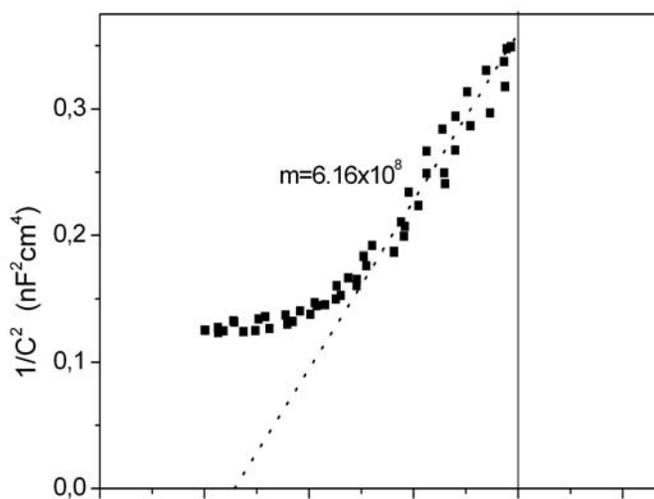
más alto potencial a la de más bajo potencial. Esta transferencia de electrones produce un campo eléctrico descrita como un doblamiento de bandas (Figura 59), el voltaje obtenido a circuito abierto (Vs) nos da la nueva posición de la banda de conducción [73-74]. La mezcla de óxido comercial y NC se representan en la Figura 60, donde el barrido de potencial se inicio a -0.6V vs SSE, a una frecuencia constante de 10 Hz. En este material el modelo M-S parecen ajustar bien, dando valores de potencial de banda plana cercanos a los obtenidos en el óxido comercial. Las diferencias se aprecian en los valores más pequeños de capacitancia y un valor mayor de la pendiente, indicativos de un menor grado de impurificación en el material compuesto, reflejado en un nivel de Fermi más positivo. El gráfico del óxido de sol-gel (Figura 61), se obtuvo iniciando la barrida de potencial en -0.57V vs SSE, a frecuencia constante de 10 Hz; aparentemente el óxido sol-gel sigue el modelo de M-S, aunque la magnitud de los capacitores encontrados sugiere que existe más de un capacitor involucrado. La dependencia de  $1/C^2$  vs V solo se espera en el capacitor que representa la zona de carga del semiconductor, de manera que el error en el potencial de banda plana es pequeño. En este electrodo el potencial de banda plana se encuentra a -0.9 V vs SSE, lo que posiciona a la banda de conducción a 0.1 V vs NHE. La pendiente de la recta indica un material muy dopado, lo que es cuestionable dada la magnitud de los capacitores y la posibilidad de que la conductividad medida sea la suma de iones y electrones. A diferencia del óxido comercial, la respuesta capacitiva del óxido de sol-gel cambia sensiblemente por la presencia del carbón. En la Figura 62 vemos el gráfico M-S de la mezcla del óxido sol-gel y NC, iniciando el barrido de potencial en -0.2V vs SSE, a la frecuencia de 1 Hz y del composito preparado de forma insitu (Figura 63) obtenido a las frecuencias de 0.01 y 372 Hz, presentan características propias de materiales con conductividad tipo-n y con conductividad tipo-p.



**Figura 58.** Diagrama Mott Schottky del material de  $\text{TiO}_2$  com, 10 Hz y 5mV/s, OCP=-0.59 vs SSE.

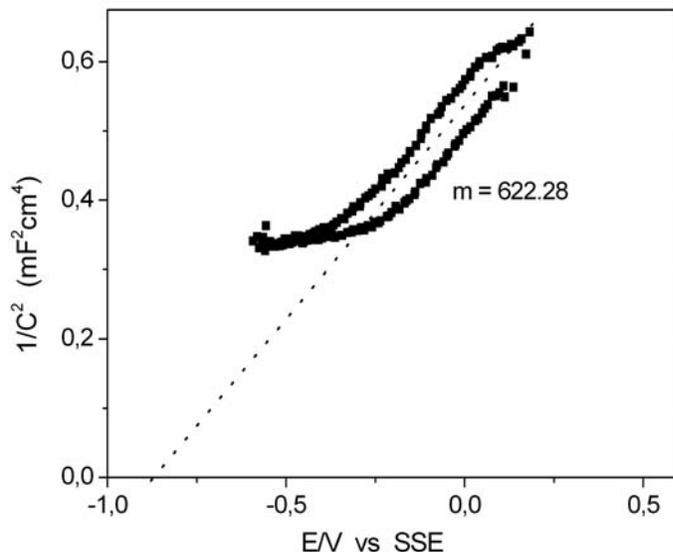


**Figura 59.** Formación de una barrera entre un semiconductor tipo-n y un electrolito: (a) antes de la unión, (b) en contacto.

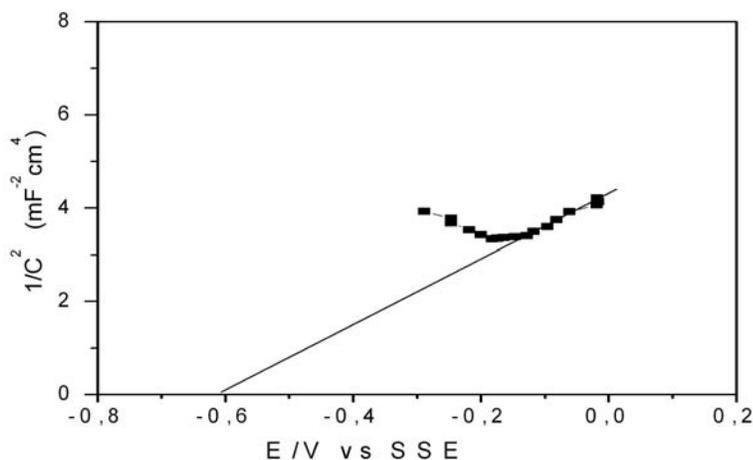


**Figura 60.** Diagrama Mott Schottky del material compuesto de  $\text{TiO}_2_{\text{com}} + \text{NC}$ , 10 Hz y 5mV/s, OCP=-0.56 vs SSE.

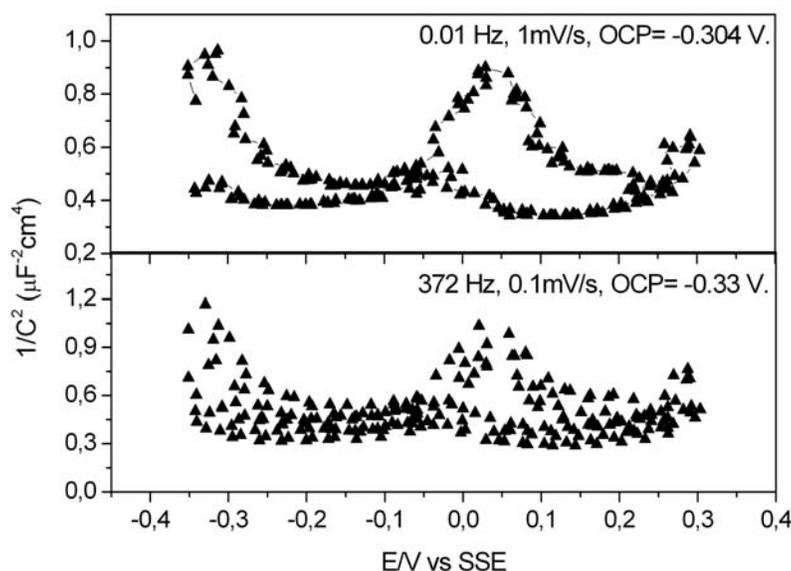
Asimismo, se observan zonas de agotamiento y acumulación de electrones y huecos cuando el carbón se incorpora de forma química. La magnitud de los capacitores en este composito es sensiblemente más pequeña que la del óxido de sol-gel, ya que la escala se presenta en microfaradios a diferencia de los milifaradios de la Figura 61. Esto hace pensar que la compleja respuesta observada en la Figura 63, se debe en efecto a fenómenos electrónicos de materiales semiconductores diferentes. En la literatura se menciona un comportamiento similar en  $\text{TiO}_2$  rutilo, donde sugieren la existencia de un gradiente de donadores y/o múltiples donadores [75-76]. En el caso del composito de sol-gel, hay que enfatizar que la zona de acumulación/agotamiento del semiconductor tipo p corresponde a una abundancia/deficiencia de huecos, mientras que la zona de acumulación/agotamiento del electrón a una abundancia/deficiencia de electrones y que en el gráfico ambas zonas aparecen en intervalos de polarización de 100-200mV. Una posible explicación es la facilidad del carbón a ceder sus electrones al  $\text{TiO}_2$  en el baño de sol-gel. Los resultados del análisis de M-S, utilizando las ecuaciones descritas en II.4.2, se resumen en la Tabla VII.



**Figura 61.** Diagrama Mott Schottky del material de  $\text{TiO}_2$  sol-gel, 10 Hz, OPC=-0.37 vs SSE.



**Figura 62.** Diagrama Mott Schottky del material compuesto de  $\text{TiO}_2$  sol-gel +NC, 1 Hz y 5mV/s, OCP=-0.14 vs SSE.



**Figura 63.** Diagramas Mott Schottky del material compuesto de  $\text{TiO}_2$  sol-gel/NC, a dos distintas frecuencias 0.01 y 372 Hz.

**Tabla VII.** Valores obtenidos para el potencial de banda plana ( $V_{fb}=V_c$ ), banda de valencia ( $V_v$ ), nivel de Fermi ( $E_f$ ) y voltaje obtenido a OPC ( $V_s$ ) vs NHE, la densidad de donadores y el espacio de carga a  $V=0$ , de cada material (tomando  $q=1.6 \times 10^{-19} \text{C}$  y  $\epsilon = 30 \text{ F/cm}$  para la anatasa).

| Material                   | Material Tipo | $V_{fb}$<br>vs<br>NHE | $V_v$<br>vs<br>NHE | $E_f$<br>vs<br>NHE | $V_s$<br>vs<br>NHE | $N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ ) | $W$ ( $\mu$ )        |
|----------------------------|---------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|----------------------|
| $\text{TiO}_2$ com         | n             | 0.1                   | 3.53               | 1.8                | 0.57               | $1.3 \times 10^{14}$       | 0.37                 |
| $\text{TiO}_2$ com+NC      | n             | 0.01                  | 3.35               | 1.6                | 0.55               | $6.0 \times 10^{13}$       | 0.5                  |
| $\text{TiO}_2$ sol-gel     | n             | -0.3                  | 3.03               | 1.0                | 0.37               | $6.3 \times 10^{19}$       | $6.7 \times 10^{-4}$ |
| $\text{TiO}_2$ sol-gel+NC  | n             | 0.0                   | 3.3                | 1.65               | 0.1                | $5.7 \times 10^7$          | 0.00035              |
| $\text{TiO}_2$ sol-gel/NC* | n             | 0.5                   | 3.85               | 2                  | 0.25               | $8.2 \times 10^{15}$       | 0.02                 |
|                            | p             | 0.8                   |                    |                    |                    | $8.1 \times 10^{15}$       | 9                    |

\*Estos son valores aproximados pues como puede verse en las gráficas, presentan un comportamiento electroquímico mas complicado debido a la presencia del NC.

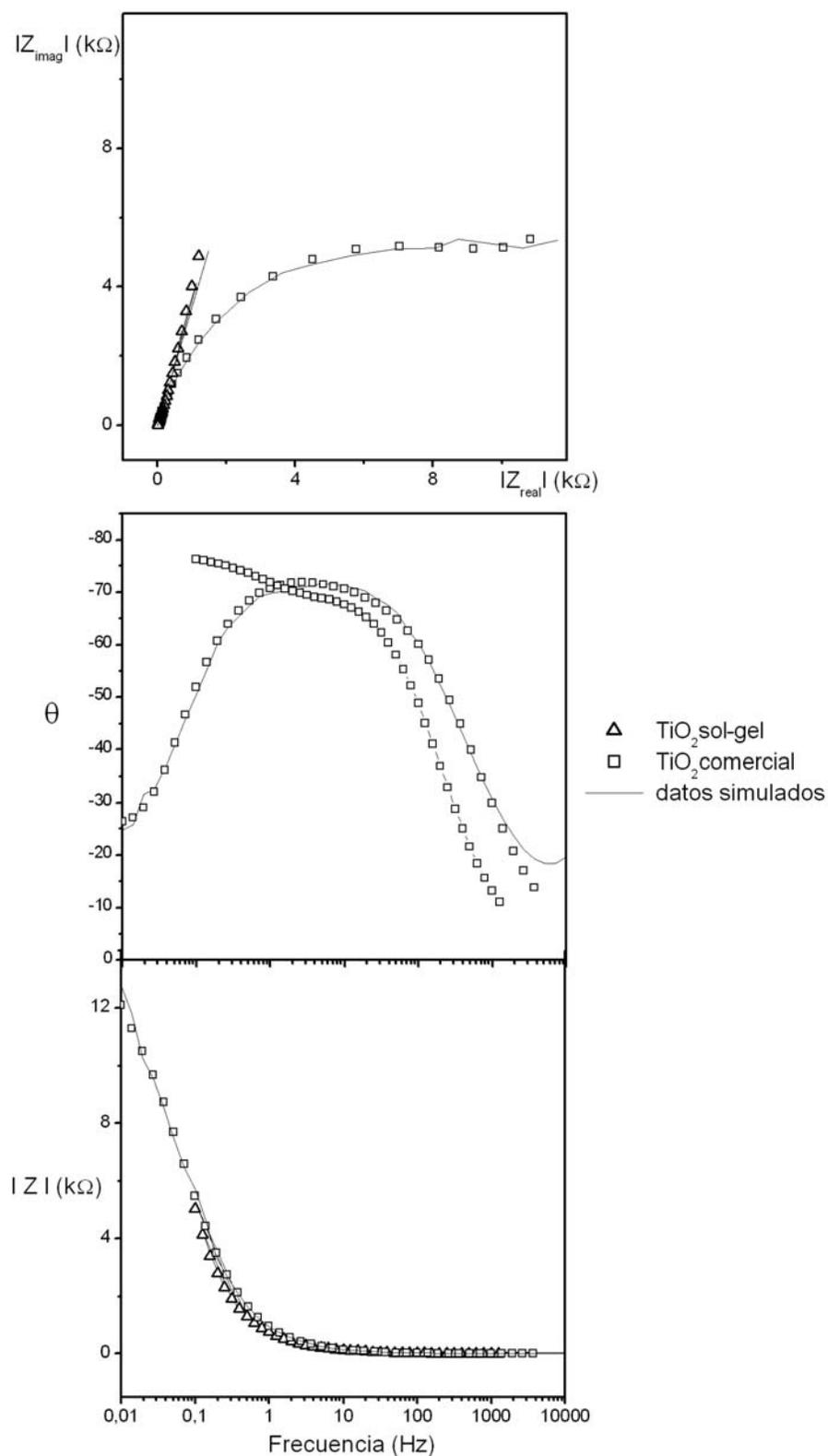
### III.4.3 Caracterización de los materiales de $\text{TiO}_2$ mediante la técnica de impedancia electroquímica

El análisis por esta técnica se consideró necesario debido a la presencia de más de un capacitor dominando el comportamiento de la interfaz. Esto es particularmente válido en los materiales compuestos elaborados con el óxido de sol-gel, donde el espectro M-S es muy complejo. A priori se espera que el área superficial y la microporosidad de los materiales sean diferentes y por ende en algunos electrodos el capacitor de la doble capa será relevante, o bien, lo serán los fenómenos difusivos dentro de los poros.

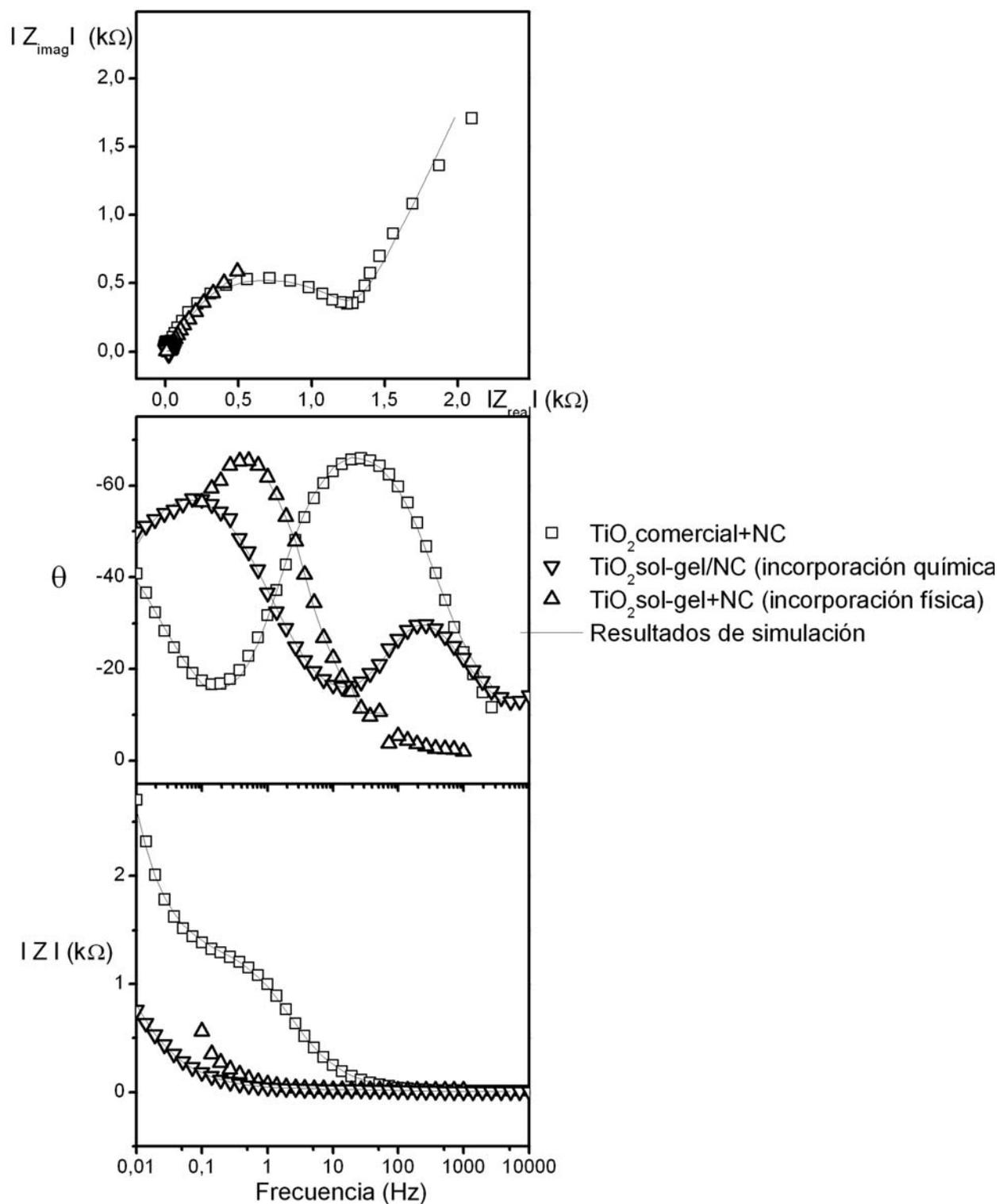
Los diagramas de Nyquist (a) y de Bode (b y c) de los materiales se presentan en las Figuras 64 y 65. En la figura 54 podemos ver que la impedancia compleja alcanza valores similares en el óxido comercial y en el de sol-gel, aunque en el primero se mantiene constante a bajas frecuencias. Más aún, la impedancia real es mucho mayor en el óxido comercial que en el sol-gel. En general, el diagrama Nyquist y Bode del óxido de sol-gel es más cercano al circuito equivalente simple de resistor y capacitor en serie que describiría la interfaz semiconductor/electrolito de electrodos planos. La caída del ángulo de Bode a bajas frecuencias en el espectro del óxido comercial sugiere mayor rugosidad en este electrodo que en el del óxido de sol-gel. Las mismas tendencias aparecen en la comparación de las curvas de los materiales compuestos presentada en la Figura 65. Los semicírculos a mediana y alta frecuencia son más claros en la mezcla física de  $\text{TiO}_{2\text{com}}+\text{NC}$ , pero aparecen también en el compuesto de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$  y en la mezcla física  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}+\text{NC}$ . En la Figura 66 se muestra una ampliación de la zona de alta frecuencia para los materiales de sol-gel, en donde se observa una pendiente más pronunciada en la matriz de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ .

En las gráficas de Bode, observamos que el material de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$  mantiene en todo el rango de baja frecuencia su comportamiento capacitivo, presentando dos crestas, la primera en el rango de 100 a 2 Hz con valor de  $70^\circ$  y la segunda a  $75^\circ$ . La incorporación del NC en forma física comprime estas crestas en una sola a  $70^\circ$ . La contribución del NC incorporado de forma química fue diametralmente opuesta, pues las dos crestas presentes en el material solo, parecen separarse y disminuir considerablemente su ángulo de fase ( $58^\circ$  a 0.01Hz y  $30^\circ$  a 372Hz). Podemos suponer entonces que el semicírculo a baja y mediana frecuencia están íntimamente relacionados con los cambios estructurales que causa la presencia del carbón (procesos limitados por transferencia de masa), mientras que la respuesta a alta frecuencia está relacionada con las características electrónicas de los materiales (procesos limitados por la transferencia electrónica). En las Gráficas de Bode observamos ángulos de fase entre  $70-75^\circ$  para los materiales de  $\text{TiO}_2$ , en un rango de frecuencia de 0.1 a 100 Hz y que la presencia del NC limita el comportamiento capacitivo a un rango menor de frecuencia, siendo más notorio en el caso del material de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ .

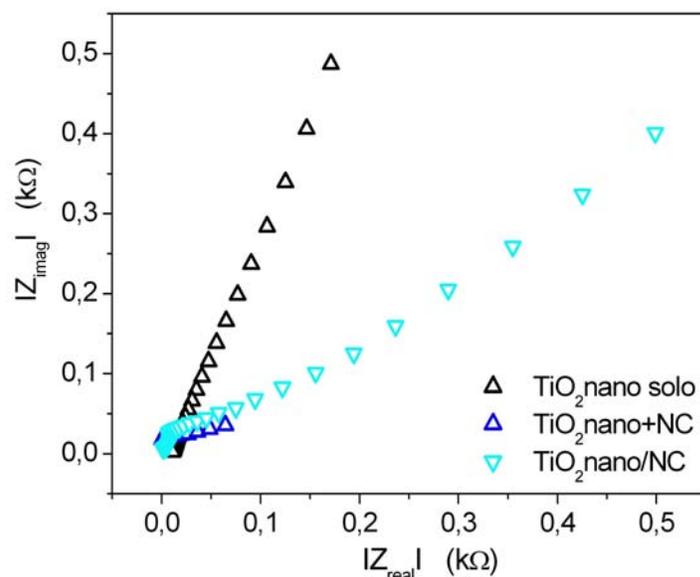
El análisis cualitativo de los espectros de impedancia se completaron con ajustes hechos utilizando el programa Equivalent Circuit Version 4.51 (1993) desarrollado por Bernard A. Boukamp. Los ajustes (con valores de  $\lambda$  y  $\chi^2$  de  $10^{-4}$ ) están incluidos en las Figuras 64-65 y con ellos se construyeron circuitos eléctricos representativos del comportamiento de la interfaz. Los elementos principales se relacionaron con los fenómenos físicos de transporte



**Figura 64** . EIS del material  $TiO_2$ , en  $H_2SO_4$  0.1N:  $TiO_{2com}$ (OPC=-0.54V vs SCE) y  $TiO_{2sol-gel}$ (OPC=-0.187V vs SCE).



**Figura 65.** EIS de los materiales compuestos de  $TiO_2$  con NC, en  $H_2SO_4$  0.1N:  $TiO_{2com}+NC$  (OPC=-0.191V vs SCE) y  $TiO_{2sol-gel}/NC$  (OPC=-0.217V vs SCE),  $TiO_{2sol-gel}+NC$  (OPC=-0.046V vs SCE)..



**Figura 66.** EIS de materiales compuestos de  $\text{TiO}_2$  sol-gel, a) por incorporación física y b) por incorporación química.

**Tabla VIII.** Parámetros para los elementos evaluados por el software de Boukamp para los circuitos equivalentes de los materiales de  $\text{TiO}_2$  en una solución  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

| Material                               | Circuito Eléctrico | $R_s$ (ohm) | $R_1$ (ohm)        | $\text{CPE}_1/n$ ( $\mu\text{F}$ ) | $R_2$ (ohm) | $\text{CPE}_2/n$ ( $\mu\text{F}$ ) | $\text{CPE}_3 \times 10^{-4} (\text{S})^n *$ |
|--|--------------------|-------------|--------------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|--|
| $\text{TiO}_2\text{com}$               | R(RQ)Q             | 4.9         | $9.46 \times 10^3$ | 125/0.87                           |             |                                    | 14.80/0.66                                   |
| $\text{TiO}_2\text{com}+\text{NC}$     | R(RQ)Q             | 10.87       | 1230               | 26/0.84                            |             |                                    | 41.60/0.74                                   |
| $\text{TiO}_2\text{sol-gel}$           | R(RQ)Q             | 10.50       | 96.8               | 110/0.77                           |             |                                    | 2.98/0.86                                    |
| $\text{TiO}_2\text{sol-gel}+\text{NC}$ | RQ                 | 19.32       |                    |                                    |             |                                    | 31.70/0.86                                   |
| $\text{TiO}_2\text{sol-gel}/\text{NC}$ | (RQ)(RQ)Q          |             | 16.40              | 30/0.84                            | 2160        | 1600/0.76                          | 885/0.65                                     |

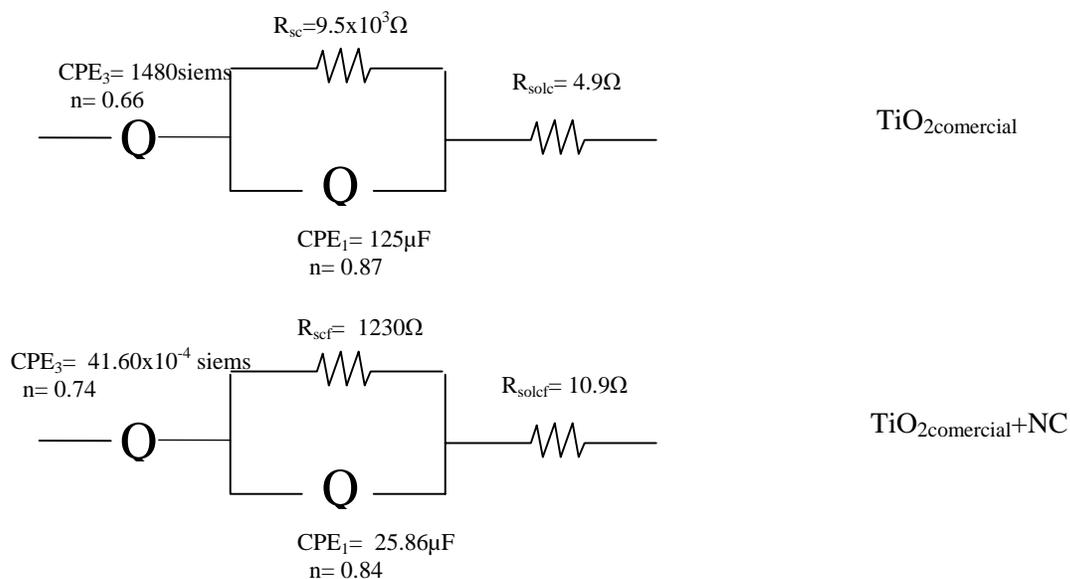
- En el anexo 3 se explica la conversión de las unidades de CPE.

y transferencia de carga. En la Tabla VIII se enlistan los valores para los elementos evaluados por el software de Boukamp a partir de los datos obtenidos de EIS y en las Figuras 67-69 se muestran los circuitos equivalentes. Aunque los ajustes no son únicos, y se requiere más experimentación para hacer una asignación inequívoca de los fenómenos electroquímicos asociados, si se pueden extraer tendencias útiles que permitan entender el comportamiento de las interfaces en relación con su microestructura y el método de síntesis.

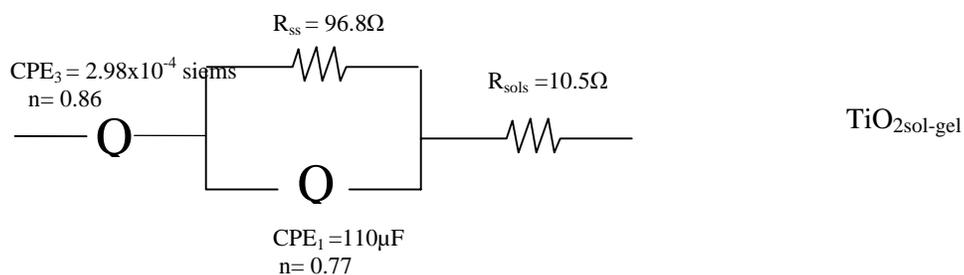
La Figura 67 presenta el circuito eléctrico que describe al óxido comercial y a su mezcla física con NC. Aquí,  $R_s$  es la resistencia de la solución y aumenta con la presencia del NC debido al comportamiento hidrofóbico del mismo. También observamos un arreglo en paralelo de un resistor ( $R_1$ ) y una pseudocapacitancia ( $CPE_1$ =elemento de fase constante) resultado de la región de espacio de carga del semiconductor. En el caso del  $TiO_{2com}$  solo observamos un valor de  $R_1$  en el rango de los  $k\Omega$ , que se asocia a fenómenos de transferencia de carga, mientras que valores menores, como es el caso de su material compuesto, pueden asignarse a la resistencia del semiconductor. El valor de  $CPE_1$  en el  $TiO_{2com}$  es muy superior al valor de su composito que presenta un valor cercano al esperado ( $<20\mu F/cm^2$ ) para un capacitor eléctrico. La rugosidad del electrodo da origen a capacitores en serie con el capacitor electrónico ( $CPE_3$ ), con valores de  $10^{-4}$  siems, que es muy probable que se deba a fenómenos difusivos por los valores de  $n$  encontrados. Esta capacitancia disminuye con la presencia de carbón y seguramente está relacionada con el almacenamiento de carga en la doble capa.

En la Figura 68 observamos el caso del material de  $TiO_{2sol-gel}$ . El óxido de sol-gel tiene una resistencia  $R_s$  y la pseudocapacitancia  $CPE_1$  del loop en paralelo parecen deberse a la alta hidroxilación de la superficie del óxido, el valor de este capacitor es ligeramente inferior al de óxido comercial ( $110\mu F$  vs  $125\mu F$ ) y desaparece completamente en la mezcla física con NC (Figura 69). La pseudocapacitancia  $CPE_3$  de la matriz sol-gel se debe a la carga de su doble capa y es inferior a la pseudocapacitancia de la mezcla física de carbón.

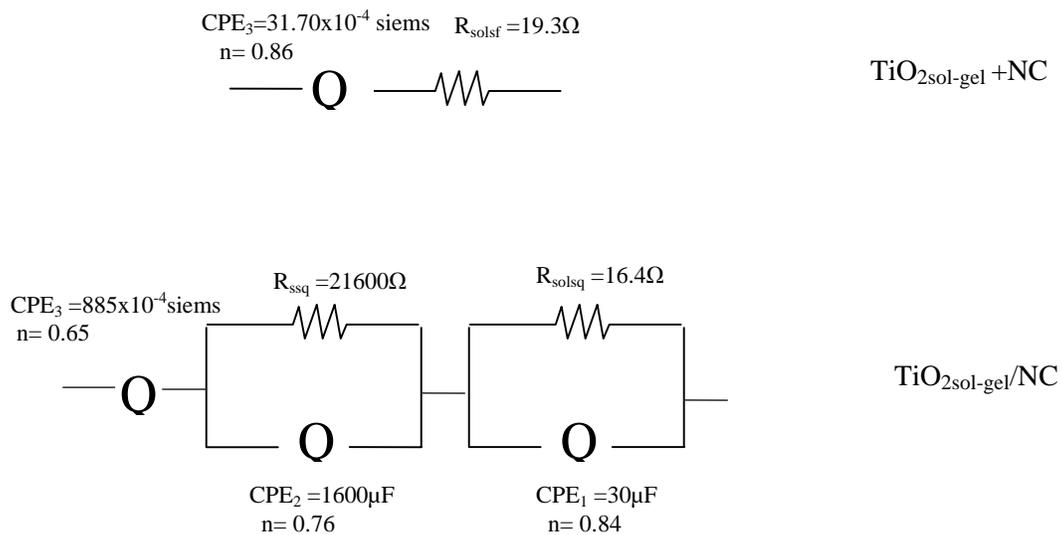
El circuito del composito en donde el NC se incorpora de forma química, tiene un loop más. El loop que está más a la derecha es el que se identifica con el capacitor electrónico, mientras que el arreglo en paralelo ( $R_2CPE_2$ ), y la pseudocapacitancia ( $CPE_3$ ) se relacionan con fenómenos difusivos o de doble capa dentro del electrodo poroso, así como posibles reacciones faradaicas.



**Figura 67.** Esquemas de circuitos eléctricos equivalentes para los materiales de TiO<sub>2</sub>com.



**Figura 68.** Esquemas de circuitos eléctricos equivalentes para TiO<sub>2</sub>sol-gel.



**Figura 69.** Esquemas de circuitos eléctricos equivalentes para los materiales compuestos de TiO<sub>2sol-gel</sub>.

## CAPÍTULO IV

### *APLICACIÓN FOTOCATALITICA*

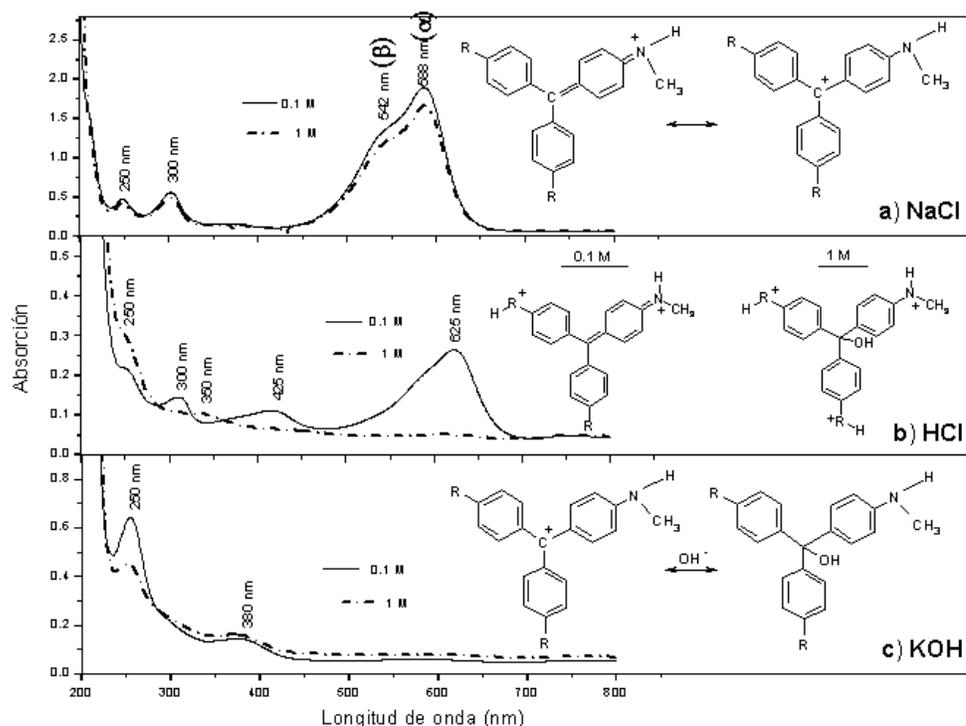
#### **IV. 1 Contaminante modelo MV-8**

En este trabajo se optó por utilizar como contaminante modelo al Metil Violeta B (MV-8), un colorante de la familia de los trifenilmetanos, el cual tiene un grupo amino asociado al anillo aromático que le confiere un carácter básico. La elección se fundamentó en la necesidad de utilizar un método de monitoreo sencillo, específicamente un método colorimétrico por espectrofotometría UV-Vis. Sin embargo, se ha reportado que la fotoquímica y fotofísica de los compuestos de trifenilmetanos es sensible a factores tales como: concentración del tinte, presencia de sales, pH, entre otros. El correcto monitoreo de la degradación fotocatalítica por espectroscopia UV-VIS, obligaba entonces a tomar en cuenta los cambios en la respuesta espectrofotométrica causados por cambios en el entorno químico del colorante, así como la contribución de la fotólisis del mismo. En esta parte del trabajo se estudió la respuesta electroquímica y espectrofotométrica de soluciones acuosas de metil violeta (MV-8) en función del pH utilizando tres electrolitos soporte: HCl, NaCl y KOH, a concentraciones de 0.1 y 1 M. Se reportan los cambios observados después de someter las soluciones a la acción de la luz ultravioleta, y se discuten las posibles interferencias (o sinergias) en el proceso de evaluación de los fotocatalizadores.

La respuesta espectrofotométrica de soluciones acuosas de metil violeta en medios de diferente pH se reporta en la Figura 70. La respuesta observada a pH neutro es típica de la familia de los trifenilmetanos (transiciones de poca intensidad a 250, 300 y 370 nm; transiciones dominantes a 540 y 588 nm). El pico en el visible tiene las transiciones  $\alpha$  y  $\beta$  reportadas para moléculas planas con simetría  $C_2$ . Estas transiciones también han sido asociadas a diferentes estados de agregación del MV, con la transición  $\alpha$  correspondiendo a la forma monomérica y la  $\beta$  a la presencia de dímeros [77]. Se observa que el pico a 370 nm crece con la concentración del tinte, por lo que lo asociamos a agregados mayores. Como se puede observar en la Figura 70a, las soluciones con pH neutro son sensibles a la presencia de sales. Concentraciones de NaCl 0.1 M reportan respuestas más intensas que soluciones con concentraciones de NaCl 1 M. Por otro lado, la decoloración del tinte en

soluciones ácidas y alcalinas es clara en las Figuras 70b y 70c, respectivamente. En soluciones ácidas, la pérdida del carácter donador de los grupos amino puede asociarse con la pérdida en intensidad del pico en el visible, así como con la separación de las transiciones  $\alpha$  y  $\beta$ . En soluciones poco ácidas (0.1 M HCl), el espectro corresponde a la forma diprotonada (dicación) con picos a 625/425 nm. A concentraciones más altas de HCl, el espectro muestra una disminución significativa de la intensidad en el visible y un pico de poca intensidad a 350 nm. Esto corresponde al producto de reacción del tricación con agua, ya que la pérdida de formas resonantes con mayor densidad electrónica alrededor del carbón central hace a la molécula muy inestable en medios acuosos. Así, la disminución de los picos en el rango del visible puede ser debida al bloqueo de los grupos auxóchromos, pero también a la pérdida del sistema conjugado por el ataque nucleofílico del carbón central. Algo similar ocurre con la respuesta espectral del MV-8 en soluciones alcalinas. El pico en el visible desaparece debido al ataque nucleofílico de los iones  $\text{OH}^-$  sobre el carbón central  $\text{C}^+$ , dando como resultado el espectro de la forma leuco-carbinol del tinte. El espectro presenta la absorción del alcohol terciario a 250 nm, además de un pico ancho entre 300 y 400 nm. El análisis en detalle del pico ancho muestra que es la suma de los picos observados a 300 y 370 nm en soluciones con pH neutro, más un nuevo pico a 380 nm. Esta respuesta la asociamos con el equilibrio del carbinol y su forma disociada, además de la absorción del complejo de transferencia de carga ( $\text{C-OH} \leftrightarrow \text{C}^+ \dots \text{OH}^- \leftrightarrow \text{C}^+ + \text{OH}^-$ ).

Es conveniente comentar que en el rango de pH analizados, no fue posible encontrar la presencia de puntos isobéuticos en la respuesta espectral del MV-8. Esto es, un punto de monitoreo proporcional a la concentración del tinte, pero insensible a los cambios de pH.

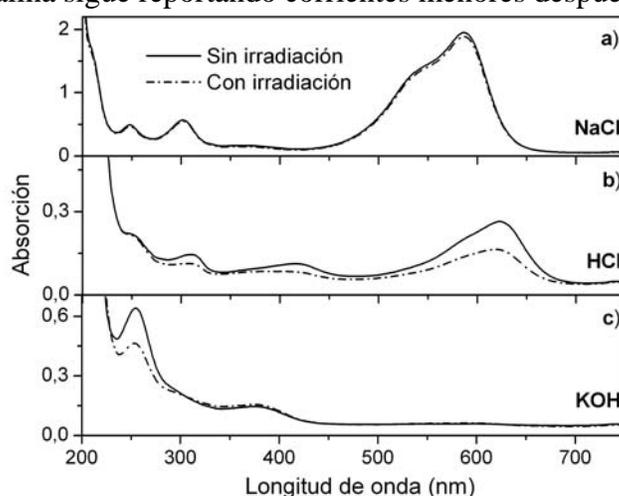


**Figura 70.** Respuesta espectrofotométrica de soluciones acuosas de metil violeta en medios de diferente pH.

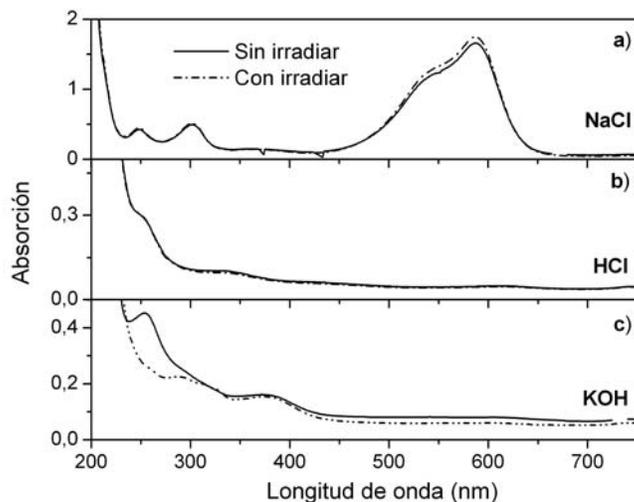
Aunque muchos autores reportan que las soluciones acuosas de MV-8 no contienen la forma monomérica del tinte, sino que éste existe en forma agregada o apareado con los contraiones de la solución (ion-pairing), no hay un consenso en que el efecto del contraión sea lo suficientemente fuerte como para alterar sensiblemente los estados electrónicos del tinte. Así, la tendencia es asumir que los contraiones tienden a estabilizar alguna de las formas resonantes del tinte (ya sea la carga positiva en el grupo amino, o bien, en el carbón central), y esto a su vez determina la forma de agregación de las moléculas. De cualquier forma, es claro que los estados electrónicos dependen del entorno químico y, por lo mismo, también es de esperar que la resistencia de la molécula a la degradación fotolítica esté determinada por el medio.

Las Figuras 71 y 72 presentan la comparación de la respuesta espectral del MV-8 antes y después de la fotólisis en medios con diferente pH. A concentraciones 0.1 M de NaCl, HCl y KOH, los cambios en la respuesta espectral del tinte debido a la fotólisis se aprecian en todos los electrolitos, aunque el decremento en intensidad es mayor en los picos de las soluciones básicas y ácidas. A mayor concentración de contraiones (Figura 72), la respuesta espectrofotométrica no registra cambio después de la fotólisis en las soluciones neutras y ácidas, sólo la solución alcalina es sensible al efecto fotolítico. Esto concuerda con lo reportado en la literatura [77], en donde la fotooxidación del MV es mayor a medida que se aumenta el pH de la solución. Parece ser que la forma excitada del leuco-carbinol se transforma en radicales más eficientemente que la forma excitada del catión de la tinta.

Ahora bien, las respuestas electroquímicas de las formas neutra, ácida y alcalina del MV-8 registran diferencias importantes después de la fotólisis en función de la concentración de los contraiones en solución. Mientras que en las Figuras 73a y 73b se puede observar una disminución en la corriente después de la fotólisis, esta reducción es más clara en soluciones alcalinas, concordando con la respuesta espectrofotométrica de la Figura 70. En el caso de concentraciones más altas de contraiones, la Figura 74 muestra tendencias inversas en las soluciones ácidas y neutras (mayores corrientes después de la fotólisis) y sólo la solución alcalina sigue reportando corrientes menores después del proceso fotolítico.



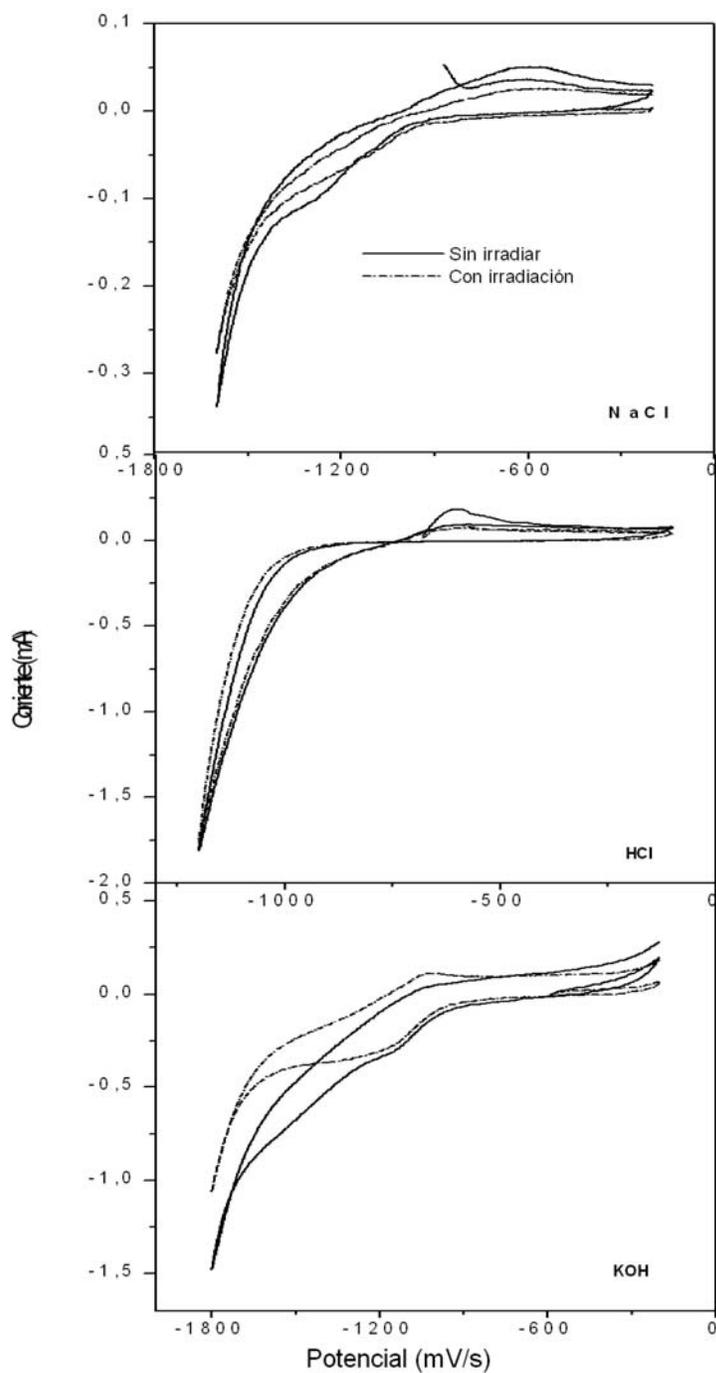
**Figura 71.** Comparación de la respuesta espectral antes y después de la fotólisis en medios con diferente pH. A concentraciones 0.1 M de NaCl, HCl y KOH.



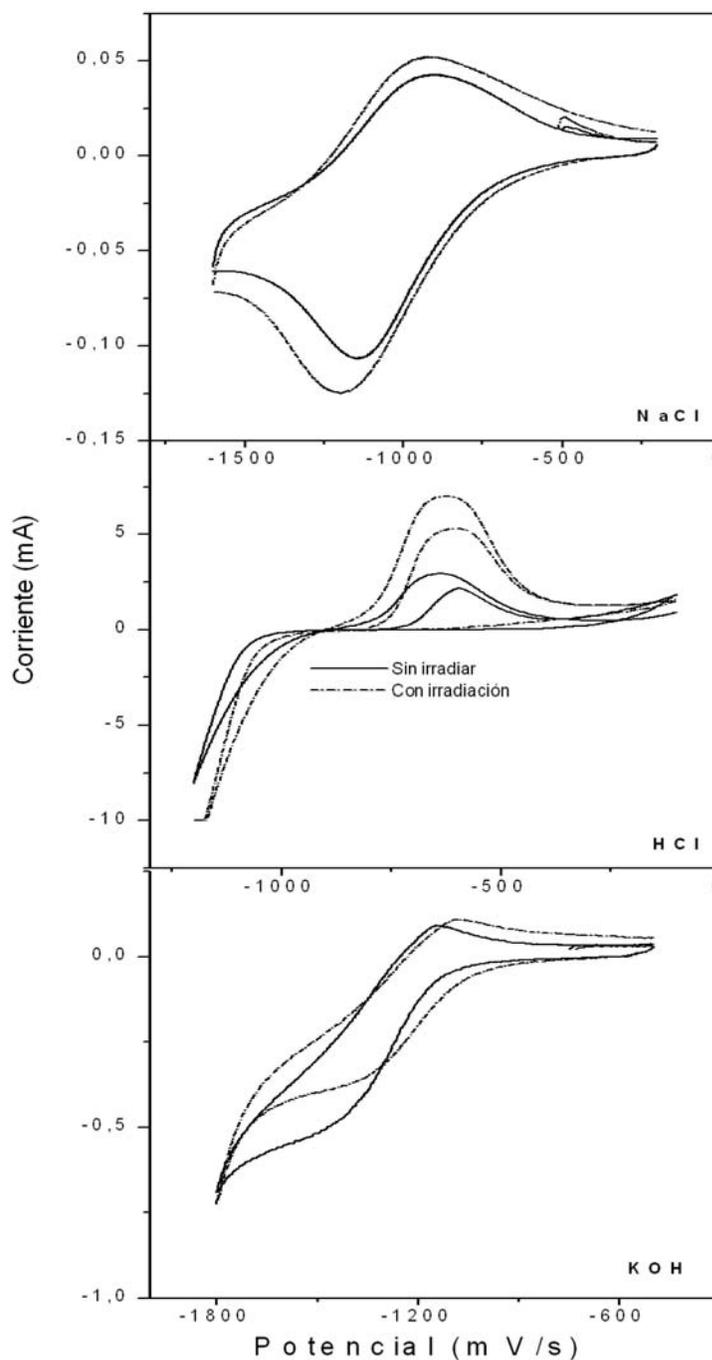
**Figura 72.** Comparación de la respuesta espectral antes y después de la fotólisis en medios con diferente pH. A concentraciones 1 M de NaCl, HCl y KOH.

Por espectrofotometría se había observado algo parecido, un ligero incremento en la señal de soluciones neutras después de la irradiación UV, pero se consideró que era debido a error experimental. Basados en la respuesta espectrofotométrica, se concluyó que la mayor concentración de  $\text{Cl}^-$  estabilizaba la molécula hacia la degradación fotolítica. Los cambios observados en las Figuras 74a y 74b, junto con el ligero corrimiento de los potenciales pico, nos hacen pensar que efectivamente tal es el caso. Es decir, la molécula sufre modificaciones durante la fotólisis, pero la presencia de contraiones evita que conduzcan a la formación de radicales y degradación del tinte. Esto concuerda con los reportes de que el aumento de la fuerza iónica de la solución estabiliza a los complejos de transferencia de carga [78], puesto que la disociación de estos es necesaria en muchas de las rutas de degradación fotolítica.

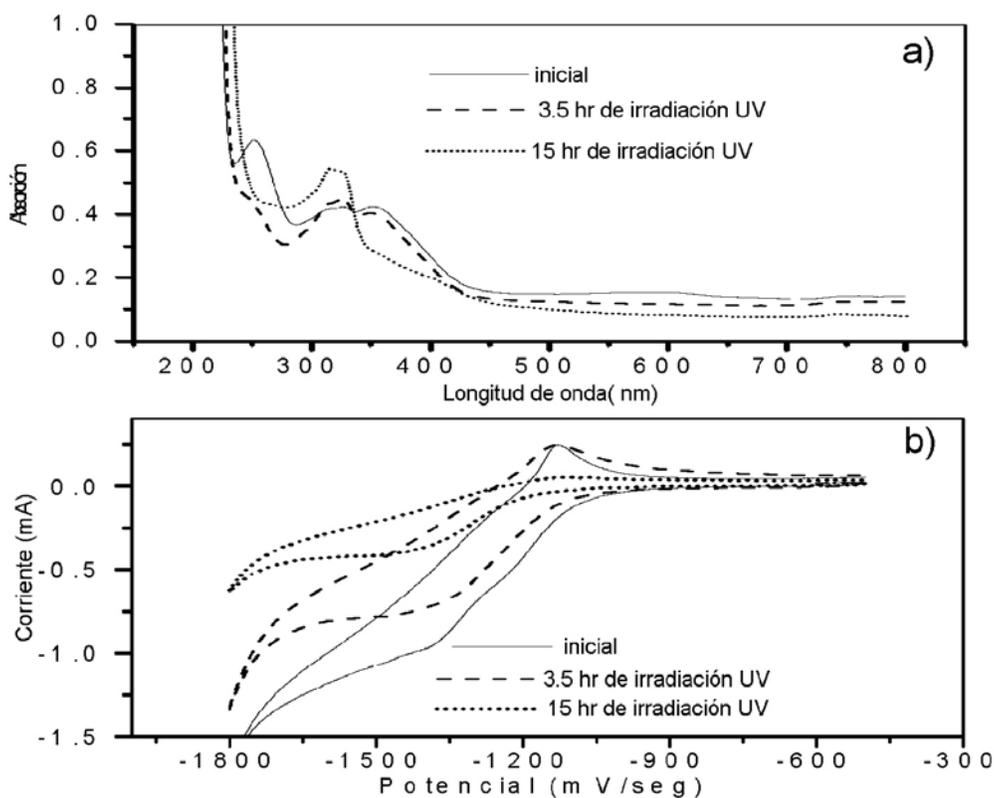
Para futuros estudios sugerimos investigar el grado de modificación del Metil Violeta B y el por qué es más fácil oxidarlo o reducirlo en función del pH y concentraciones de iones, donde quizás se podrían proponer estudios fotocatalíticos en soluciones neutras o ácidas, con gran concentración de contraiones, ya que bajo estas condiciones el efecto fotolítico es mínimo. Por otro lado, también podría estudiarse el efecto sinérgico de la fotólisis y fotocatalisis en soluciones alcalinas del tinte. Esto se ilustra en la Figura 75, donde se reporta la respuesta espectrofotométrica y electroquímica de soluciones alcalinas de MV-8, sometidas a la acción fotolítica y fotocatalítica con uno de los electrodos de  $\text{TiO}_2$ /negro de carbón elaborados. La respuesta ante los cambios de pH en el MV-8 es muy compleja, debido a esto se tomó la opción de limitar esta área en el trabajo de investigación, utilizando una solución buffereada (pH 7) como diluyente para fijar la variable del pH en la evaluación de los materiales fotocatalizadores. Aunque es muy común encontrar residuos orgánicos no deseados en este tipo de soluciones comerciales y que disminuye un poco la intensidad de los picos en el análisis espectrofotométrico (Figura 76), no se considero necesario elaborar una solución buffer de mayor pureza, ya que se utilizó la misma solución en todos los materiales, por lo que la interferencia sería la misma en todos los casos, es decir, consideramos fija esta variable para todos los materiales fotocatalizadores.



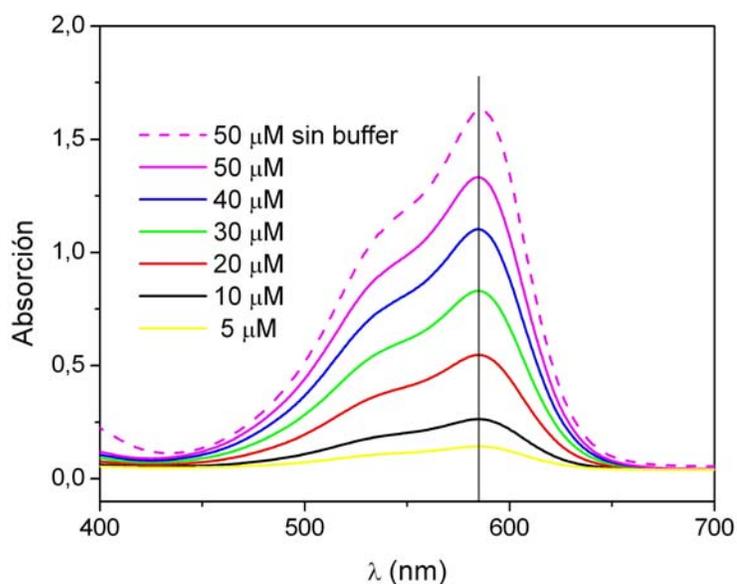
**Figura 73.** Respuestas electroquímicas de las formas neutra, ácida y alcalina del MV-8. Concentración del electrolito 0.1 M.



**Figura 74.** Respuestas electroquímicas de las formas neutra, ácida y alcalina del MV-8. Concentración del electrolito 1 M.



**Figura 75.** Respuesta espectrofotométrica (a) y electroquímica (b) de soluciones alcalinas de MV-8, sometidas a la acción fotolítica y fotocatalítica con electrodo de  $\text{TiO}_2$ /Negro de Carbón.



**Figura 76.** Patrón de absorción del Metil Violeta-B en solución buffer.

## IV.2. Características fisicoquímicas de los procesos superficiales: material/MV-8

A bajas concentraciones de contaminante, el transporte por difusión y las consiguientes colisiones con la superficie del fotocatalizador son deficientes, lo que trae por consecuencia una velocidad de descomposición muy lenta. La presencia de un agente adsorbente, como carbón activado, sílice, grafito, reporta una mejora en la eficiencia de degradación de ciertos contaminantes orgánicos. Por lo mismo, el diseño de nuevos fotocatalizadores requiere de un entendimiento mayor del fenómeno de adsorción en materiales compuestos.

En este trabajo se estudiaron los procesos de adsorción del Metil Violeta en las cinco interfaces de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/negro de carbón, los resultados obtenidos permitieron evaluar el tipo de interacción y la cinética de adsorción de cada material en función del tamaño de grano del TiO<sub>2</sub>, la presencia del negro de carbón (NC) y el método de síntesis del material compuesto.

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico de gran importancia, en particular en los procesos químicos que son acelerados por la presencia de catalizadores cuyo estado de agregación es distinto al de los reactivos. Existen diferentes modelos para caracterizar la adsorción de un fluido sobre una superficie sólida [79-81]. El modelo más simple es el de Langmuir, el cual hace las siguientes consideraciones:

1. Las moléculas adsorbidas forman una monocapa sobre la superficie.
2. Todos los sitios de la superficie son equivalentes.
3. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas, esto quiere decir que la cantidad adsorbida no tiene efecto en la velocidad de adsorción.
4. Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.

La isoterma de adsorción de Langmuir está dada por la siguiente ecuación:

$$\theta = \beta C / (1 + \beta C) \quad (15)$$

en donde  $\theta$ =grado de recubrimiento,  $\beta$  =constante de equilibrio de adsorción,  $C$ =concentración del adsorbato en el equilibrio.

La forma linealizada de esta ecuación , está dada por:

$$C/N = C/N_m + 1/\beta N_m \quad (16)$$

en donde  $\theta = N/N_m$ ,  $N$  = cantidad adsorbida por gramo de material, y  $N_m$ = máxima cantidad adsorbida por gramo de material en una monocapa. Si el sistema sigue el comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir, los datos generan una línea recta con pendiente  $1/N_m$ .

Por otro lado, existen varios modelos de isotermas de adsorción que toman en cuenta una posible interacción entre moléculas adsorbidas. Entre estas podemos mencionar los

modelos de Frumkin, Hill-de Boer y Parson [81], que consideran una constante de interacción “a” entre partículas adsorbidas. La interacción bidimensional entre partículas adsorbidas pueden ser de atracción ( $a > 0$ ) o repulsiva ( $a < 0$ ). Las ecuaciones que describen estos modelos se enlistan a continuación, siendo importante enfatizar que el modelo de Frumkin es el más apropiado para tratar los datos experimentales.

$$\text{Isoterma de Frumkin: } \beta C = [\theta/1-\theta] \exp(-2a\theta) \quad (17)$$

$$\text{Isoterma de Hill de Boer: } \beta C = [\theta/1-\theta] \exp(\theta/1-\theta) \exp(-2a\theta) \quad (18)$$

$$\text{Isoterma de Parsons: } \beta C = [\theta/1-\theta] \exp [2-\theta/(1-\theta)^2] \exp(-2a\theta) \quad (19)$$

Los modelos dados por las ecuaciones 17-19 se pueden describir de la siguiente manera:

$$\beta C = f(\theta) = F(\theta) \exp(-2a\theta) \quad (20)$$

Donde  $F(\theta)$  es una función de  $\theta$ , independiente de la constante de interacción ( $a$ ). Aplicando logaritmos y diferenciando obtenemos:

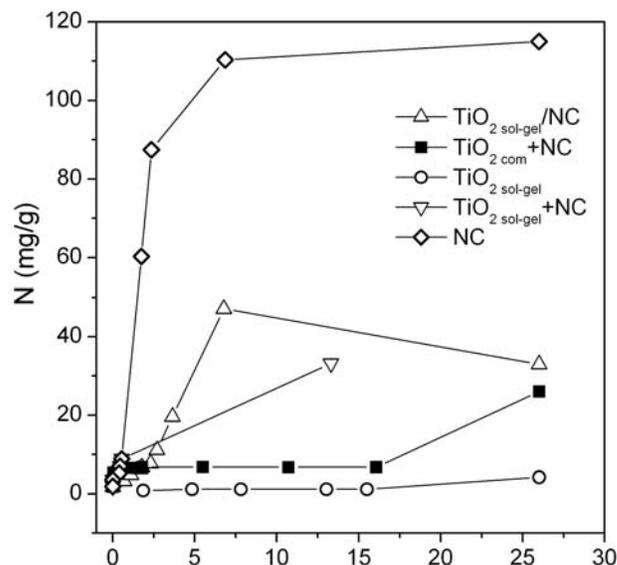
$$(\delta \ln C / \delta \theta) = \delta \ln f(\theta) / \delta \theta = \delta \ln F(\theta) / \delta \theta - 2a \quad (21)$$

Cuando  $\theta$  toma un valor crítico ( $\theta = \theta^*$ ), la curva  $(\delta \ln C / \delta \theta)$  vs  $\theta$  pasa a través de un valor mínimo, cuya posición se determina solamente por  $F(\theta)$  y es independiente de “a”. Los valores de  $\theta^*$  para estas ecuaciones permiten diferenciar el modelo adecuado para un grupo de datos experimentales. Para el modelo de Frumkin  $\theta^* = 0.5$ , para el de Hill de Boer  $\theta^* = 0.33$  y para el de Parsons  $\theta^* = 0.21$ .

Para la construcción de las isotermas de adsorción se utilizó 0.1 gr. de cada material, y 6 diferentes puntos de concentración del MV-8: 1, 2, 3, 4, 4.3 y  $5 \times 10^{-5}$  M en solución buffer pH 7 (en el caso de los materiales compuestos del  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$  y el NC solo, también se utilizó una cantidad menor de material, debido a que presentaban un gran poder adsorbente).

Los recipientes donde se desarrollaron los procesos de adsorción se mantuvieron a temperatura constante, fuerte agitación, tapados y en oscuridad durante 24 horas para llegar al equilibrio. El monitoreo de la adsorción del tinte se realizó por colorimetría ( $\lambda = 584.8$  nm) en un espectrofotómetro UV-1601 UV-Vis Shimadzu, tomando alícuotas translúcidas obtenidas por centrifugación. Para estudiar la **cinética de adsorción** se sumergieron las películas de cada material en una solución  $1.7 \times 10^{-5}$  M del tinte diluido en solución buffer pH 7. La concentración se monitoreó a intervalos de tiempo de 0.5, 1, 2, 3, 9 y 24 horas.

Las isotermas de adsorción de cuatro de los cinco materiales estudiados se observan en la gráfica N vs C (Figura 77). El  $\text{TiO}_2$  comercial no reportó resultados significativos de adsorción, por lo que no es considerado (en el recuadro se puede observar además la gráfica correspondiente al comportamiento de adsorción del negro de carbón solo). En las curvas presentadas se muestra un ajuste al modelo sigmoidal, típico de la isoterma de Langmuir, en los materiales  $\text{TiO}_{2\text{com}}/\text{NC}$  y  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ . Esto indica la formación de una monocapa de tinte en la superficie de los materiales y energías de adsorción independientes del grado de



**Figura 77.** Resultados experimentales de la isoterma de adsorción del Metil Violeta sobre tres diferentes materiales fotocatalizadores.

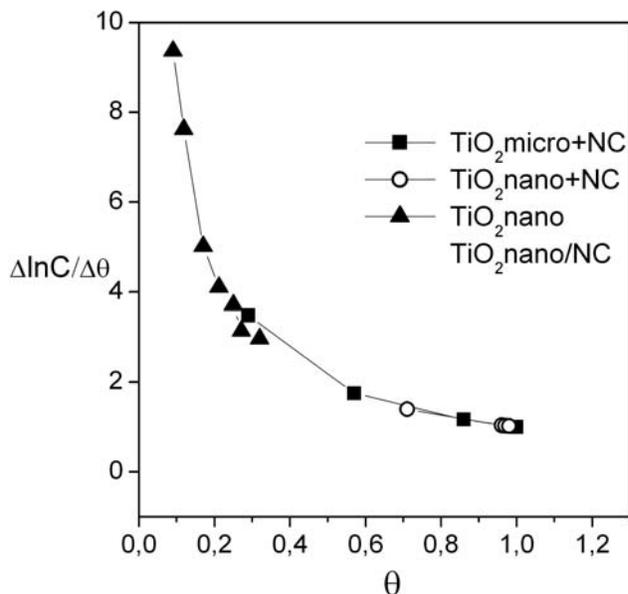
recubrimiento. En contraste, las isoterma de adsorción de los materiales compuestos de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$  presenta un “corrimiento” en el rango de concentración de 0-7mg/l ( $C_e < 5 \times 10^{-6}$  M), sugiriendo la interacción entre moléculas adsorbidas y energías de adsorción que varían con el grado de cobertura ( $\theta$ ).

Utilizando la ecuación (21) se generó la gráfica  $\delta \ln C / \delta \theta$  vs  $\theta$  con los datos experimentales (Figura 78) para obtener los valores del grado de cobertura crítico ( $\theta^*$ ), que nos indicaría el modelo que mejor representase a estos datos. Sin embargo, las curvas no presentaron ningún mínimo claro, por lo que se optó por no utilizar el modelo de Langmuir, y considerar estos corrimientos en las isotermas de forma cualitativa, como una resistencia inicial a la adsorción debido a la presencia del NC; de hecho, el mismo NC presenta un corrimiento a concentraciones muy diluidas del tinte y se beneficia de moléculas de tinte ya adsorbidas.

El cambio en la energía libre de Gibbs se calculó a partir de la constante de equilibrio de adsorción mediante la ecuación (22), donde  $R=8.314$  J/mol-K,  $T=298$  K y  $C_0=55.5$  M. Los resultados de las energías libre de Gibbs se presentan en la Tabla IX, donde es claro que la adsorción del tinte en todos los materiales es un proceso espontáneo, pues todos los valores de  $\Delta G$  son menores de cero.

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\theta} = -RT \ln(C_0 \beta) \quad (22)$$

Es interesante observar que en los materiales compuestos, la energía libre de Gibbs es más negativa para la mezcla el  $\text{TiO}_{2\text{com}}+\text{NC}$ , que para los materiales de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$ . Esto es



**Figura 78.** Dependencia de  $\delta \ln C / \delta \theta$  sobre la superficie cubierta  $\theta$ .

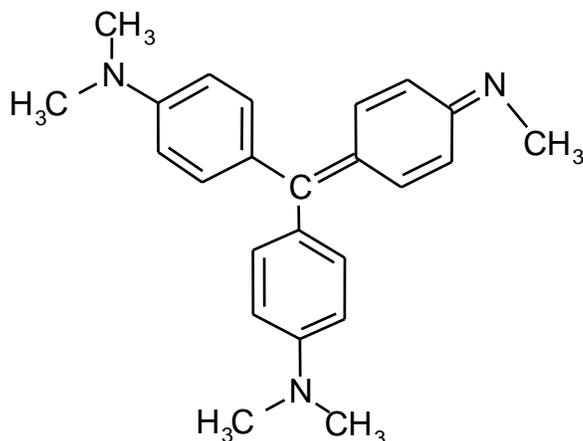
**Tabla IX.** Valores de  $\beta$  y  $\Delta G$  para los materiales fotocatalizadores en estudio.

| Material                   | $\beta \times 10^6 (M^{-1})$ | $\Delta G_{ads} (KJmol^{-1})$ |
|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| TiO <sub>2sol-gel</sub>    | 4.65                         | -48                           |
| TiO <sub>2sol-gel/NC</sub> | 1.04                         | -44                           |
| TiO <sub>2sol-gel+NC</sub> | 0.84                         | -44                           |
| TiO <sub>2com+NC</sub>     | 21.32                        | -52                           |

consecuencia de la microestructura de los materiales compuestos, ya que en el TiO<sub>2</sub><sub>com+NC</sub>, el carbón está expuesto en la superficie, mientras que en los materiales de TiO<sub>2sol-gel</sub> compuestos, el óxido de titanio es el predominante en la superficie. Por otro lado, a pesar de la menor constante de adsorción del composito/mezcla de sol-gel, las isothermas de adsorción reportan mayor remoción del tinte en estos materiales que en la mezcla del óxido comercial. Esto puede ser consecuencia de una mejor dispersión del carbón (la fase adsorbente) en el medio acuoso, o bien, una mayor área de los materiales de sol-gel.

El área superficial activa de cada material (Tabla X), se obtiene de la ecuación (23), donde  $\sigma$  = área por molécula, la cual es calculada considerando una molécula plana y circular ( $\sigma = \pi d^2/4$ ). El esquema de la Figura 79 proporciona un estimado del área del Metil Violeta  $\sigma \approx 223.1 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ .

$$A(m^2/g) = Nm (\text{moles/g}) \times N_{Av0} (\text{molécula/moles}) \times \sigma (\text{\AA}^2/\text{molécula}) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{\AA}^2 \quad (23)$$



**Figura 79.** Diámetro de la molécula de Metil Violeta-8.

**Tabla X.** Resultados de área superficial obtenidas a partir del modelo de Langmuir

| <i>Material</i>             | $Nm \times 10^{-5}$ (moles/g) | $m^2/g$ |
|-----------------------------|-------------------------------|---------|
| TiO <sub>2</sub> comercial  | ~ 0                           | -       |
| TiO <sub>2</sub> sol-gel    | 0.336                         | 4.49    |
| TiO <sub>2</sub> sol-gel/NC | 5.45                          | 72.98   |
| TiO <sub>2</sub> sol-gel+NC | 5.36                          | 71.72   |
| TiO <sub>2</sub> com+NC     | 1.74                          | 23.27   |

La Tabla IX también reporta la cantidad de tinte adsorbida en una monocapa (Nm), donde se observa que los valores de Nm son más sensibles a la presencia del agente adsorbente (NC) y a las características de la matriz de TiO<sub>2</sub>, que a la microestructura impuesta por el método físico o químico de incorporación. Así, la comparación de las mezclas de NC con óxido de titanio comercial y NC con óxido de sol-gel, sugiere que es la superficie hidroxilada del carbón en el medio acuoso. Por otro lado, la comparación de la mezcla y composito de sol-gel muestran valores de Nm muy parecidos. Es necesario aclarar que el área reportada en la Tabla X no necesariamente guardará una correspondencia con el área BET, pues el tamaño, carga y reactividad del tinte son muy diferentes a la molécula de nitrógeno utilizada en las isotermas de BET. Es muy factible que la carga superficial y el tamaño de los microporos no permita el acceso de la molécula de MV-8 a mucha de la superficie de los materiales.

En lo relativo a la cinética de adsorción, el modelo de Langmuir considera que en un sistema de una superficie sólida y un fluido, las moléculas del fluido chocarán

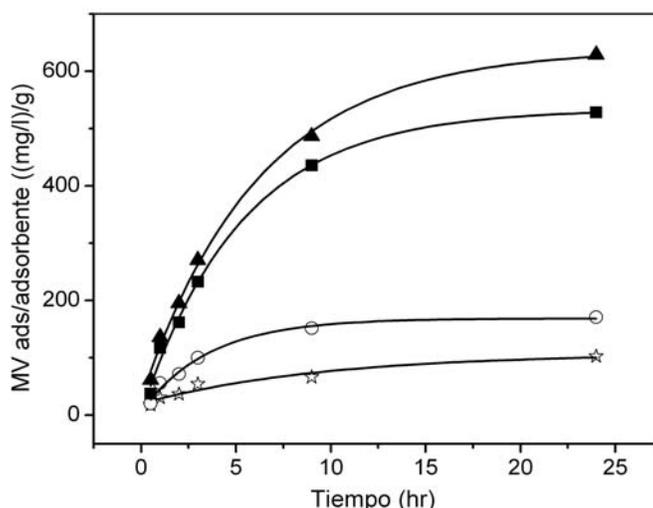
continuamente con la superficie, y una fracción de ellas quedaría adherida al catalizador. La velocidad de adsorción, a la cual las moléculas golpean la superficie y permanecen en ella por una cantidad apreciable de tiempo, será igual al número de colisiones,  $n_c$ , de las moléculas del fluido con la superficie por segundo, multiplicada por un factor  $F$  que representa la fracción de las moléculas que chocan y que se adhieren. A una temperatura fija, el número de colisiones será proporcional a la concentración del líquido ( $C$ ), y la fracción  $F$  será constante. Por lo tanto, la velocidad de adsorción por unidad de superficie limpia será  $n_c F$ . Esta es igual a  $kC$ , donde  $k$  es una constante que involucra a la fracción  $F$  y a la proporcionalidad entre  $n_c$  y  $C$ . Puesto que la adsorción se limita a capas monomoleculares, la superficie puede dividirse en dos partes: la fracción cubierta  $\theta$  y la fracción descubierta  $(1-\theta)$ . Ya que solamente las moléculas que golpean la superficie no cubierta del material pueden ser adsorbidas, la velocidad de adsorción por superficie total unitaria será proporcional a  $(1-\theta)$ , esto es,

$$r_a = dC/dt = kC(1-\theta) \quad (24)$$

En la Figura 80 se muestra la disminución en función del tiempo, de la concentración del tinte por gramos del adsorbente ( $\text{mg/L}\cdot\text{g}$ ), Para los materiales fotocatalizadores inmobilizados en forma de películas sobre acero inoxidable. Para el cálculo de las constantes de velocidad de adsorción, consideramos la velocidad inicial donde  $k^* = k(1-\theta)$ , por lo tanto la ecuación para la velocidad de adsorción queda:

$$dC/dt = k^*C \quad (25)$$

Aplicando esta ecuación a los datos experimentales, obtenemos las constantes de velocidad inicial de adsorción, las cuales se presentan en la Tabla XI.



**Figura 80.** Cinética de adsorción del contaminante para películas serigráficas de:

$\star$   $\text{TiO}_2$  comercial,  $\circ$   $\text{TiO}_2$  sol-gel,  $\blacksquare$   $\text{TiO}_2$  com/NC, y  $\blacktriangle$   $\text{TiO}_2$  sol-gel/NC.

**Tabla XI.** Constante cinética de adsorción para los materiales fotocatalizadores depositados en acero inoxidable y tratado térmicamente a 400 °C/1hr.

| <i>Material</i>             | <i>k (10<sup>-4</sup>) (s<sup>-1</sup>)</i> |
|-----------------------------|---|
| TiO <sub>2</sub> comercial  | 1.52  |
| TiO <sub>2</sub> com/NC     | 0.60  |
| TiO <sub>2</sub> sol-gel    | 1.14  |
| TiO <sub>2</sub> sol-gel/NC | 0.46  |

Para el cálculo de la constante de velocidad de adsorción se tomaron en cuenta los primeros cuatro puntos de monitoreo, pues podemos asumir que en este intervalo (1-θ) es casi constante, mientras que a tiempos mayores a 5 horas, la superficie de los materiales empieza a saturarse, mientras que a tiempos mayores a 5 horas, la superficie de los materiales empieza a saturarse. De las constantes de velocidad se observa que de nuevo la presencia del NC domina la cinética del proceso de adsorción. La mayor área superficial del NC parece ser a expensas de microporos con mayores problemas de difusión y por ende tiempos más largos para lograr la saturación de la superficie. Más aún, la constante disminuye un 20% en compositos donde el carbón tiene depositada una capa porosa de óxido en su superficie.

En esta parte del análisis se concluyó que la presencia del agente adsorbente, aún en concentraciones de 10% en peso, es crítica para aumentar la cantidad de contaminante adsorbido. El uso de matrices nanoporosas de óxido de titanio promueve una mejor dispersión del agente adsorbente, además de que contribuye al proceso de adsorción con una mayor área superficial. Se encontró también que los mecanismos de adsorción son diferentes en los compositos elaborados, y correlacionan más con la composición química del fotocatalizador que con el método de síntesis. Por último, la mayor adsorción de los materiales de TiO<sub>2sol-gel</sub> requiere de tiempos mayores ya que la cinética de adsorción es superior en las mezclas del óxido comercial.

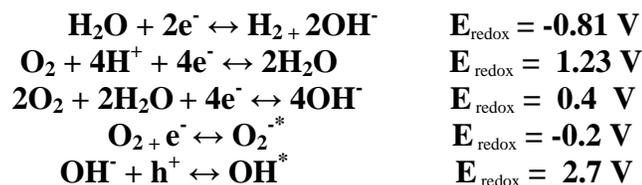
### **IV.3. Capacidades Fotocatalíticas de materiales compositos de TiO<sub>2</sub>/Negro de Carbón**

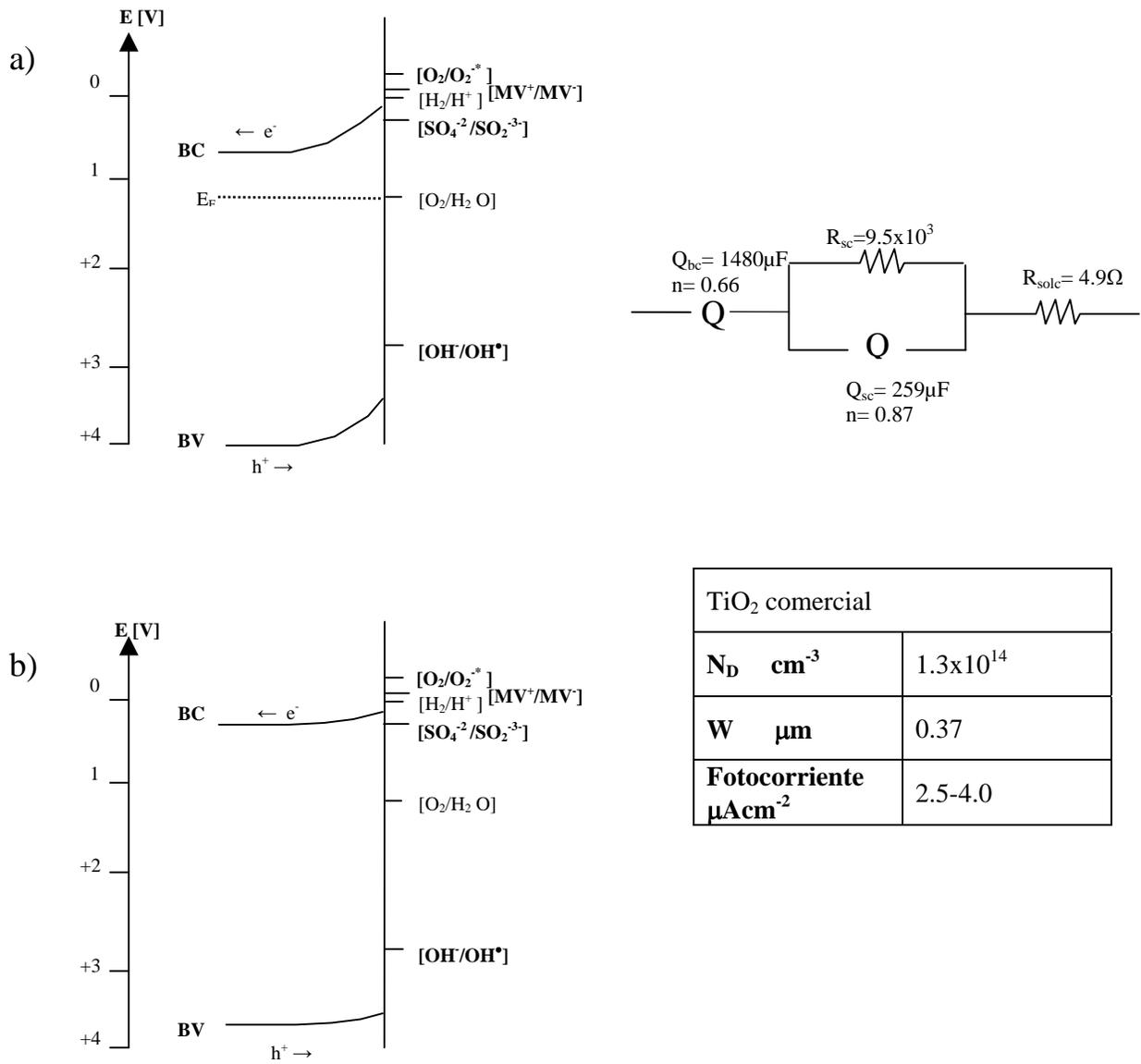
La evaluación de las capacidades fotocatalíticas empleando los resultados de la caracterización (SPECM, EIS, FTIR, VC, etc), proporciona una evaluación primaria del comportamiento fotocatalítico de los materiales sin limitarse a un solo contaminante y considerando la aplicación de un potencial externo. Por lo mismo, la última parte de este trabajo, muestra la evaluación de los materiales en el proceso de fotocátalisis de MV-8, y predice su aplicabilidad en la fotocátalisis electroquímicamente asistida de otros contaminantes.

Recordemos que cuando un semiconductor no esta en contacto con un metal o una solución, presenta una condición de bandas planas, donde no existe un campo eléctrico que genere una separación de cargas, en la oscuridad y en contacto con una solución los niveles de Fermi (del semiconductor y el potencial redox de la solución) tienden a equilibrarse a un mismo potencial, por lo que se espera provocar un doblamiento de bandas y su correspondiente flujo de cargas en algunos electrodos (Figuras 81a, 82a, 83a, 84a, 85a). En iluminación, la fotoproducción y subsiguiente separación de cargas en la región de espacio de carga causan que el nivel de Fermi en el semiconductor tienda a volver a su estado aislado de bandas planas. Bajo condiciones de circuito abierto entre un electrodo semiconductor iluminado y un metal como contraelectrodo, el fotovoltaje producido entre los electrodos es una buena aproximación a la diferencia entre el nivel de Fermi en el semiconductor y el potencial redox del electrolito [8]. Finalmente, se espera que los portadores minoritarios fotogenerados en el semiconductor sean arrastrados a la superficie donde después son inyectados a la solución para llevar a cabo una reacción redox.

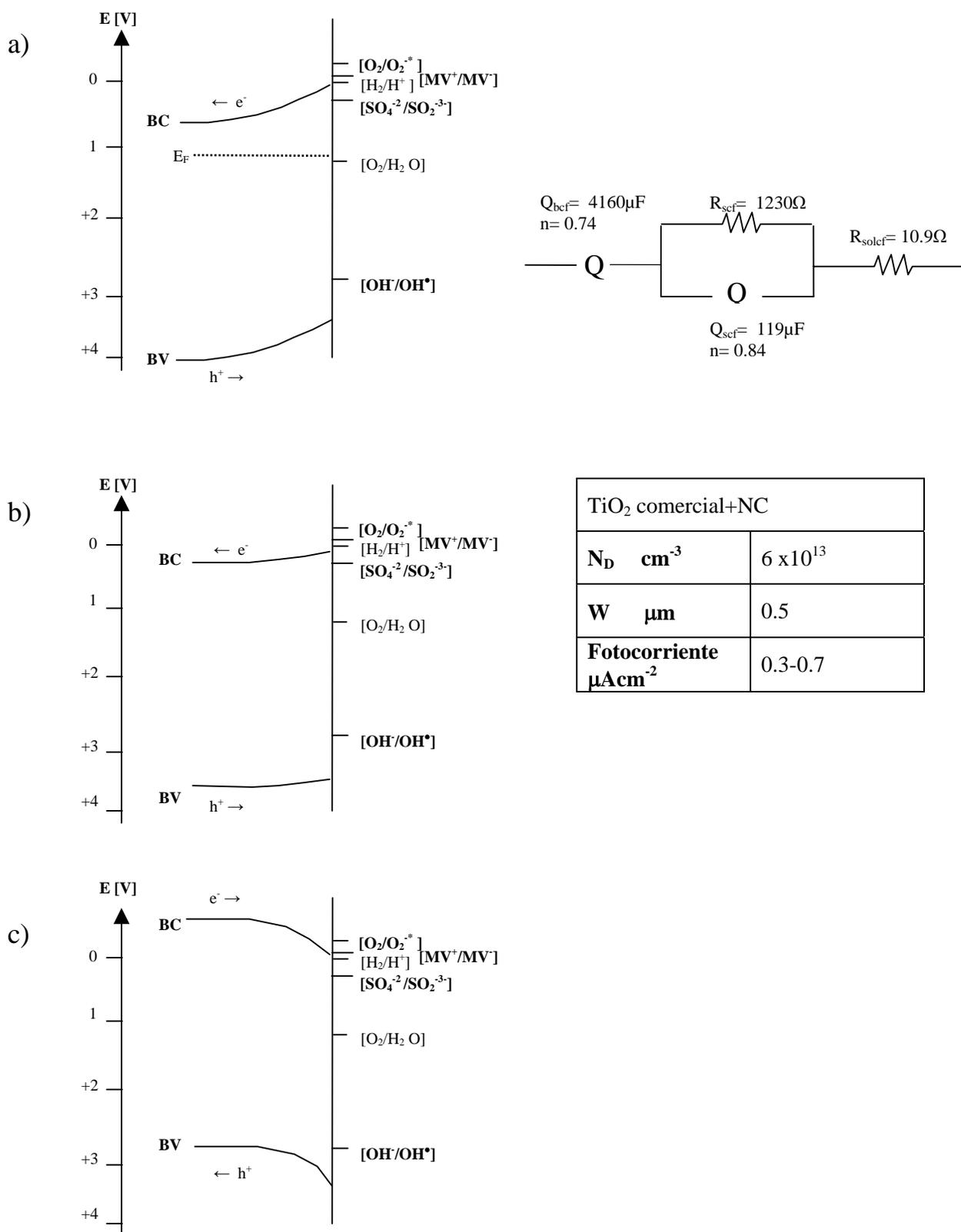
Como ya se mencionó con anterioridad, no todos los materiales siguen el modelo clásico explicado en el párrafo anterior. La abundancia de estados superficiales (asociados con la reactividad química), la baja concentración de impurezas donantes, y la dimensión nanométrica de las partículas, son factores que usualmente desvían el comportamiento de la interfaz semiconductor/electrolito del modelo M-S. En este estudio encontramos que todos los materiales de TiO<sub>2</sub> presentan valores de E<sub>g</sub> cercanos al reportado en la literatura para el TiO<sub>2</sub> (3.2 eV), y que no fue aparente el fenómeno de apertura de bandas (mayor E<sub>g</sub>) en los materiales con menor tamaño de cristalitas. Por otro lado, la caracterización electroquímica (Mott Schottky), dentro de las limitaciones ya comentadas, proporcionó una primera aproximación del posicionamiento de las bandas de valencia y conducción, de la densidad de portadores mayoritarios (en este caso equivalente a la concentración de la impureza donante) y del ancho de la zona de agotamiento en todos los materiales. Las Figuras 81-85, muestran los esquemas de bandas de los materiales construidos con los datos expuestos en el capítulo III.

Como se observa en estos esquemas, la principal reacción redox activada por las cargas liberadas del semiconductor es la del agua para producir, en los distintos casos:

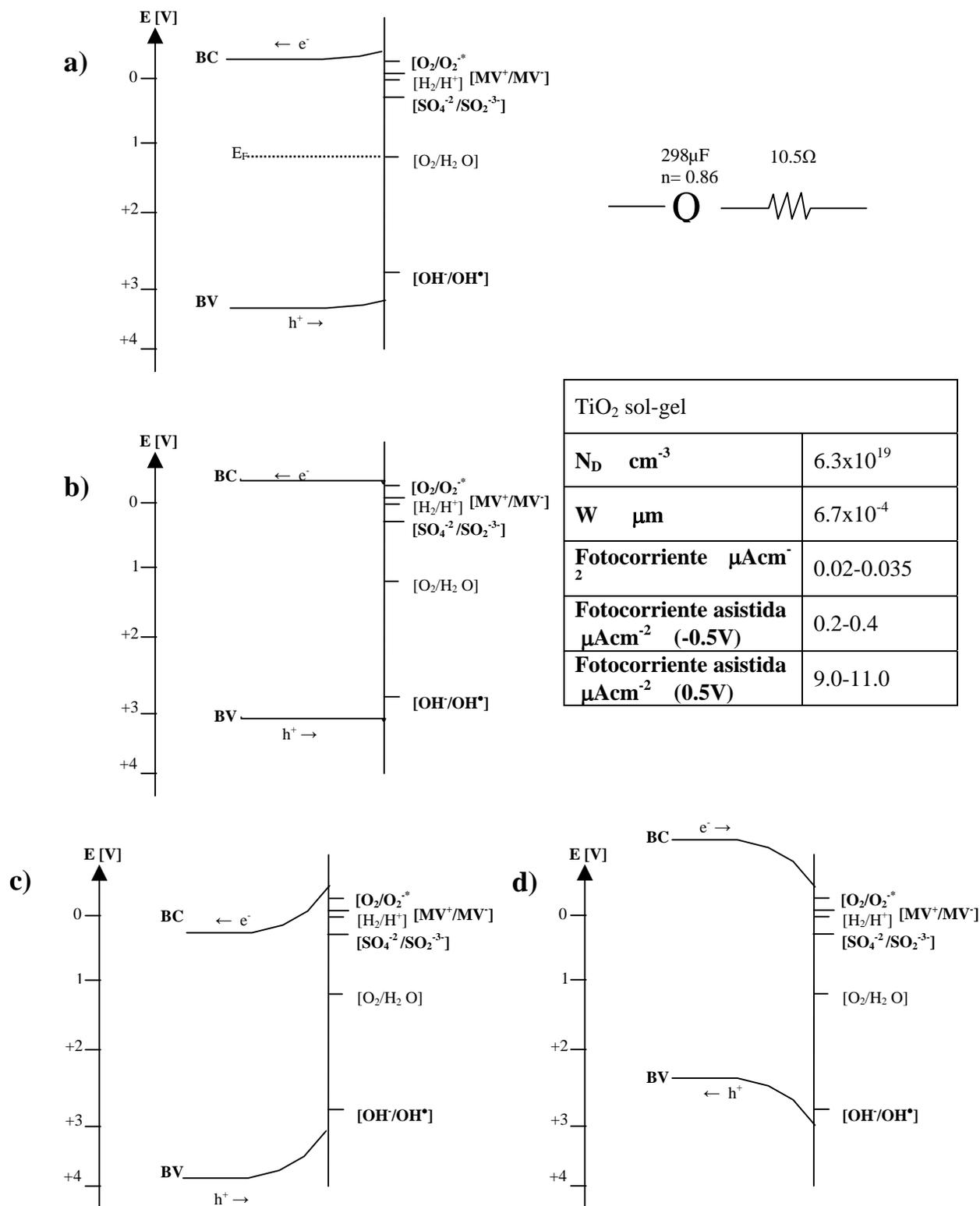




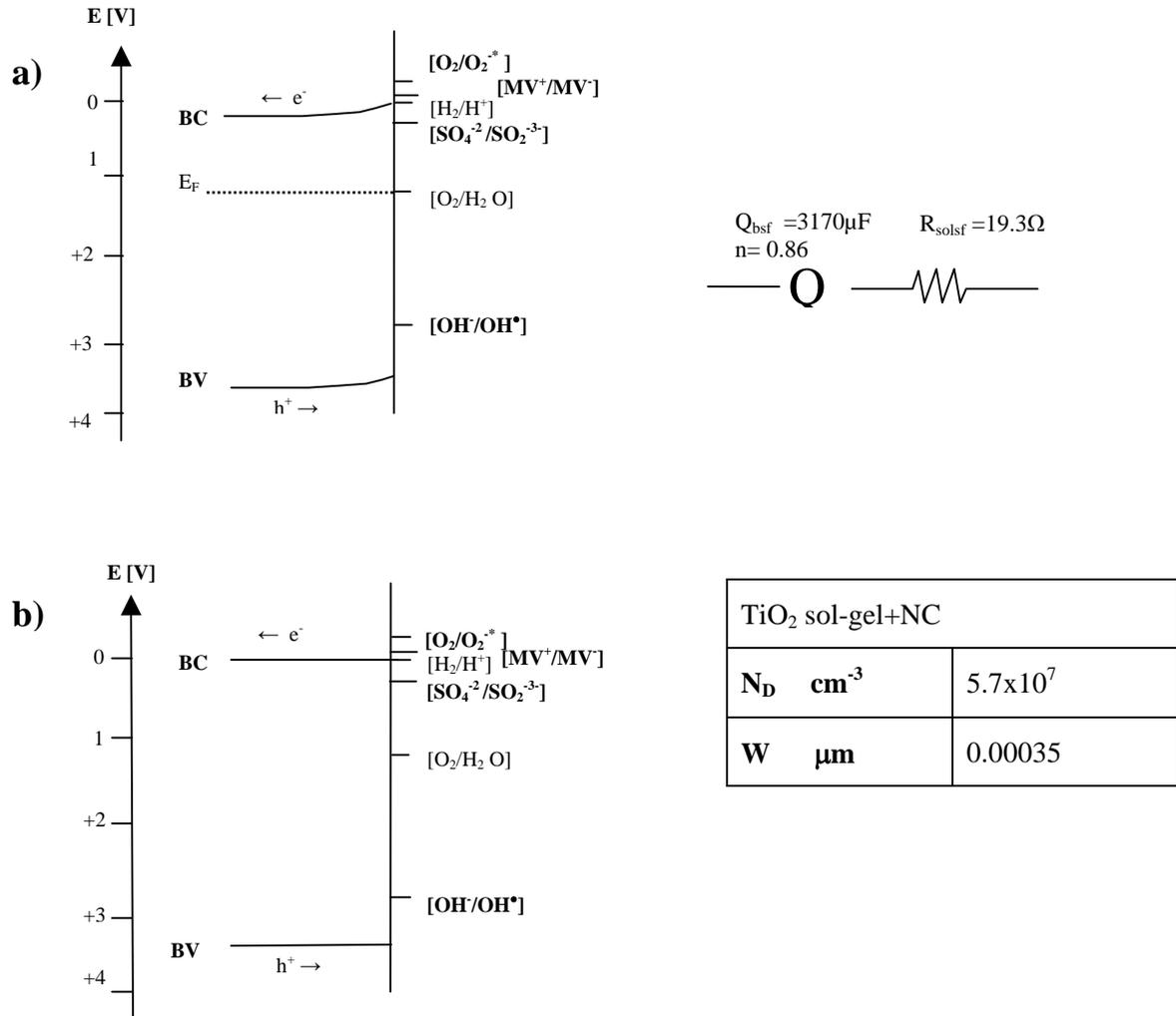
**Figura 81.** Esquemas de bandas para el material TiO<sub>2</sub>comercial,, a) en contacto con la solución y b) iluminado.



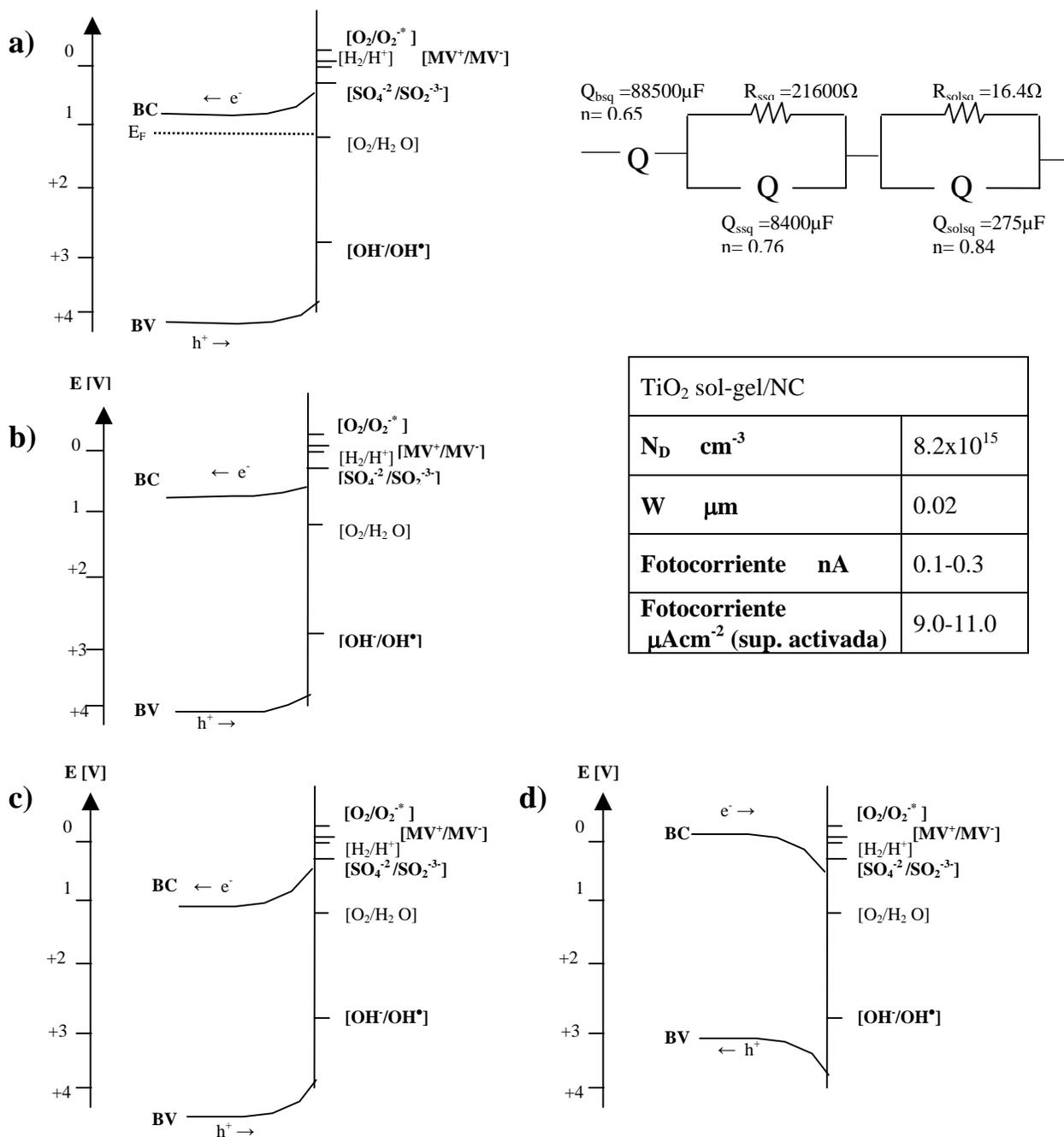
**Figura 82.** Esquemas de bandas para el material TiO<sub>2</sub>comercial+NC, a) en contacto con la solución, b) iluminado y c) aplicando un potencial catódico.



**Figura 83.** Esquemas de bandas para el material TiO<sub>2</sub>sol-gel, a) en contacto con la solución, b) iluminado, c) aplicando un potencial anódico y d) aplicando un potencial catódico.



**Figura 84.** Esquemas de bandas para el material TiO<sub>2</sub>sol-gel+NC, a) en contacto con la solución y b) bajo iluminación.



| TiO <sub>2</sub> sol-gel/NC                             |                      |
|---|----------------------|
| <b>N<sub>D</sub></b> cm <sup>-3</sup>                   | 8.2x10 <sup>15</sup> |
| <b>W</b> μm   | 0.02                 |
| <b>Fotocorriente</b> nA                                 | 0.1-0.3              |
| <b>Fotocorriente</b> μAcm <sup>-2</sup> (sup. activada) | 9.0-11.0             |

**Figura 85.** Esquemas de bandas para el material TiO<sub>2</sub>sol-gel/NC, a) en contacto con la solución b) iluminado, c) aplicando un potencial anódico y d) aplicando un potencial catódico.

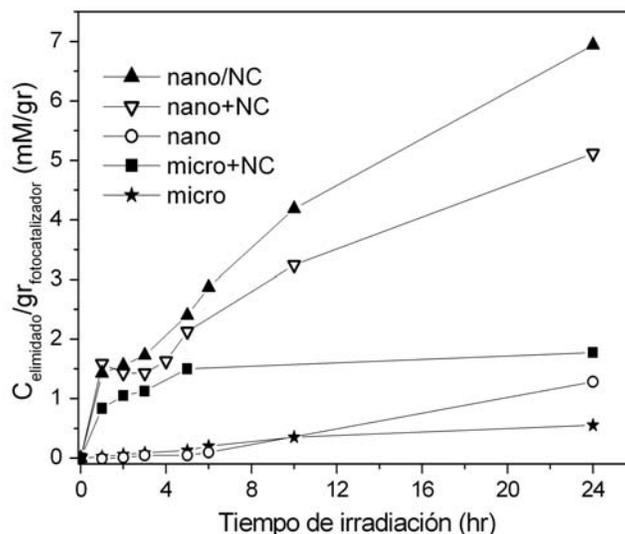
### IV.3.1 Degradación fotocatalítica de MV-8

En la evaluación de la actividad fotocatalítica se utilizó el método tradicional que consiste en sumergir el material fotocatalizador (depositado sobre un sustrato) en una solución acuosa del contaminante modelo (MV-8), aplicando irradiación de luz ultravioleta para activar el proceso.

Los estudios de degradación fotocatalítica se reportan en la Figura 86 y en la Tabla XII. En esta gráfica podemos ver la respuesta en tiempo de cada material en el proceso de degradación fotocatalítica del MV-8 y tratar de explicarlas en función de las propiedades caracterizadas a lo largo de este trabajo.

Es claro que las curvas en la Figura 89 siguen muy de cerca el comportamiento de las curvas de cinética de adsorción (Figura 83), sugiriendo que la etapa de preconcentración del contaminante en la superficie del electrodo es muy importante. Por otro lado, mientras que los materiales compuestos de óxido comercial y sol-gel no muestran cinéticas de adsorción muy diferentes, sus curvas de degradación fotocatalítica difieren apreciablemente. En la Figura 89 se puede observar que la pobre interacción entre el óxido comercial y el MV-8 ocasiona que la primera hora de irradiación, la desorción domine el proceso y aparezca como una ligera disminución de la curva fotocatalítica. Después de la segunda hora lentamente aumenta la cantidad de contaminante eliminado hasta llegar a un equilibrio (9 horas de irradiación), a partir de entonces ya no se sigue eliminando contaminante. Algo similar ocurre con la curva de degradación de la mezcla física de óxido comercial con negro de carbón, donde la degradación para a las 5 horas.

Para tratar de entender este comportamiento, recurrimos a los resultados de microscopia fotoelectroquímica de barrido. Aquí se observó que cuando el  $\text{TiO}_2$  comercial es activado por una fuente de iluminación consistente en un rayo láser de He-Cd, con una longitud de onda de 351 nm y una potencia de 4.2 mW a 10 mW, produce una muy modesta fotocorriente de  $350 \mu\text{Acm}^{-2}$  ( $20 \text{mAcm}^{-2}$  es una fotocorriente típica en un semiconductor con  $E_g$  de 1.1 a 1.7 eV, bajo una iluminación tipo solar de  $100 \text{mWcm}^{-2}$  [75]). Esta fotocorriente describe la reacción de oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$  por la reacción con los huecos fotogenerados por medio de la iluminación de la banda de valencia del semiconductor (Figuras 81a y 81b), los cuales se difunden y migran a la superficie del  $\text{TiO}_2$  por efecto del campo eléctrico en la zona de carga del semiconductor. El flujo de estos portadores libres (los huecos fotogenerados) tienen la capacidad de reducir al ion  $\text{OH}^-$  para producir el radical hidroxilo, poderoso oxidante en los procesos de degradación. Sin embargo, las reacciones que consumen al electrón fotogenerado no pueden llevarse a cabo a menos que se aplique un pequeño potencial catódico, ya que quedan más negativas que la banda de conducción. Esto trae como consecuencia que la acumulación de electrones aumente la probabilidad de que se recombinen con los huecos fotogenerados. Por otro lado, se observó también que la presencia del NC en este material produce una disminución de la fotocorriente (Figuras 83a y 83b), que no puede ser justificada en términos de la dilución del óxido fotosensible. Proponemos que el NC crea sitios de recombinación, particularmente si responde como material fotosensible tipo p. Esto es, si durante la



**Figura 86.** Gráfica de Concentración del Contaminante degradado vs tiempo de exposición a la luz.

iluminación se comporta como fotoánodo y genera electrones que contrarrestan la fotogeneración de huecos del óxido. Estos resultados explican el porqué la degradación fotocatalítica se detiene con el tiempo. Ahora bien, por SPECM se observó también que el fotoelectrodo elaborado con la mezcla de óxido comercial y NC se beneficia de potenciales catódicos, lo que se puede explicar en términos energéticos o porque se minimiza la recombinación. Esto sugiere que pequeños potenciales catódicos auxiliarán a que este fotoelectrodo siga activo durante más tiempo.

En la referente a los materiales sol-gel, la figura 89 muestra las mejores degradaciones fotocatalíticas, particularmente para el compuesto  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}/\text{NC}$  elaborado en forma insitu. Analizando la respuesta fotoelectroquímica del  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$  (Figura 86) observamos que el posicionamiento energético de sus bandas permite la ruta peróxido ( $\text{O}_2 + e^- \leftrightarrow \text{O}_2^{*-}$ ), otro oxidante muy poderoso, además abarca la ruta hidroxilo ( $\text{OH}^- + h^+ \leftrightarrow \text{OH}^*$ ). Sin embargo, los resultados de SPECM sugieren que hay muchos problemas de recombinación en este material, evidenciados en una pobre fotocorriente. Estos resultados se reflejan en el proceso de degradación del MV-8, en donde, al igual que el  $\text{TiO}_{2\text{com}}$ , también presenta una resistencia en las primeras dos horas del proceso de irradiación, en las siguientes 10 horas parece tener una eficiencia de eliminación del MV-8 similar al  $\text{TiO}_{2\text{com}}$ , sin embargo al término de las 24 horas casi logra igualar la cantidad de contaminante eliminada por la mezcla de  $\text{TiO}_{2\text{com}}+\text{NC}$ , debido a que en esta última las reacciones químicas que consumen al electrón fotogenerado, no son energéticamente posibles sin la ayuda de un potencial externo.

**Tabla XII.** Porcentaje de Metil Violeta eliminada por fotocátalisis.

| Material                    | Fotocatálisis<br>% de tinte degradado |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| TiO <sub>2</sub> com        | 6                                     |
| TiO <sub>2</sub> sol-gel    | 21                                    |
| TiO <sub>2</sub> com+NC     | 32                                    |
| TiO <sub>2</sub> sol-gel+NC | 65                                    |
| TiO <sub>2</sub> sol-gel/NC | 88                                    |

Contrario a lo recomendado para la operación de fotoelectrodos de óxido comercial con negro de carbón, en fotoelectrodos de óxido de sol-gel se recomienda la aplicación de un potencial externo POSITIVO que ayude a generar un campo eléctrico que separa los  $e^-/h^+$  en el semiconductor, con lo cual obtendríamos mayor fotocorriente y por ende mayor eficiencia en la degradación fotocatalítica.

Es claro que la cantidad de contaminante eliminado por el TiO<sub>2solgel</sub> es muy inferior a la obtenida por cualquiera de sus fotocatalizadores compuestos debido a la preconcentración del contaminante en el carbón. En las mezclas y compositos de sol-gel los datos preliminares de MS sugieren un corrimiento de las bandas hacia potenciales más positivos, aún más positivos que los óxidos comerciales. En especial el composito preparado en forma insitu en el baño de sol-gel presenta corrimientos que harían suponer barreras energéticas para el electrón fotogenerado, ya que su única vía de consumo es la reducción de oxígeno en el medio protonado. Este efecto se vio reflejado en los resultados de la microscopía fotoelectroquímica de barrido, donde se mencionaba la posibilidad de que el NC al ser un material tipo p influyera fuertemente en la generación y transporte de portadores. En este composito podemos concluir que es el transporte de huecos más que la generación de pares lo que es determinante, por lo que la presencia del carbón es el equivalente a aplicar un pequeño potencial anódico que redundaría en una mayor actividad fotocatalítica a través de la ruta del radical hidroxilo. Se esperaba, que el efecto sensibilizador del NC en el composito de sol-gel se reflejaría en la mayor adsorción de luz blanca difusa, siendo otro de los factores de la mayor respuesta fotocatalítica.

En resumen podemos decir que el efecto que la presencia del NC ocasiona en la actividad fotocatalítica de óxidos semiconductores es muy sensible al método de síntesis. Cuando la incorporación es física, no existe un efecto sensibilizador en la respuesta óptica y la mezcla parece beneficiarse más de las propiedades adsorbentes del NC que de los cambios optoelectrónicos que trae consigo.

Para el material compuesto de TiO<sub>2</sub> sol-gel/NC, el NC impacta de manera clara las propiedades optoelectrónicas y microestructurales del óxido semiconductor, de manera que sólo hay un pequeño detrimento en la cinética de adsorción pero una ganancia clara en la

actividad fotocatalítica. La porosidad y presencia de abundantes grupos funcionales en la superficie del material, detectados por EIS y FTIR, parecen tener un efecto compensatorio, ya que por un lado aumenta sustancialmente el área de la interfaz, pero por otro lado aumenta sustancialmente el área de la interfaz, pero por otro dificultan la transferencia y transporte de carga en el proceso fotocatalítico, ya que crean abundantes puntos de recombinación. La aplicación de un potencial externo parece ser la opción adecuada para operar estos electrodos. La activación electroquímica de la superficie también mejora considerablemente la fotocorriente generada por el material, ya sea porque pasiva sitios de recombinación, o porque crea una mayor rugosidad en los electrodos.

## CONCLUSIONES

El Desarrollo de materiales fotocatalizadores se enfrenta al desafío de vencer las limitaciones de recombinaciones de portadores libres en el semiconductor y de radicales en la solución; eficiencia cuántica, etc. En este trabajo, se logro caracterizar ampliamente materiales de  $\text{TiO}_2$  y su desempeño en la degradación fotocatalitica de contaminantes, en función de su tamaño de partícula, incorporación de un agente adsorbente (negro de carbón) y por tipo de incorporación (insitu o química y exsitu o física); logrando dar respuesta a algunas incógnitas que se presentaban en la aplicación de este tipo de materiales en la degradación fotocatalítica de contaminantes.

Con la técnica de síntesis de el método de sol-gel utilizada en este trabajo, logramos materiales nanométricos (5nm) sin la desventaja de un aumento en su ancho de banda, que a pesar de presentar una estructura de bandas planas (lo que provoca recombinaciones); su posicionamiento de bandas, la presencia de grupos  $-\text{OH}$  en su superficie y su área superficial, propicio un buen desempeño en la degradación fotocatalitica del contaminante modelo MV-8 (21% de eliminación). Esta eficiencia puede verse mejorada si se aplica un potencial externo que provoque un doblamiento de bandas que mejore la separación de los portadores libres, y por lo tanto disminuya las recombinaciones. Su contraparte comercial con tamaño de partícula mayor, presento un desempeño mucho menor a pesar de reportar una mayor fotocorriente en SPEMC (6%).

En los materiales compuestos es donde se dan los resultados más interesantes. La presencia del negro de carbón provoca cambios en el semiconductor en función de la forma en que se hace la incorporación. En el  $\text{TiO}_2$  comercial, la presencia del NC tiene el efecto sinérgico que se menciona en la literatura, logrando un porcentaje de eliminación mayor al logrado con el semiconductor (32%), a pesar que la caracterización fotoelectroquímica muestra que el negro de carbón dificulta la fotocorriente del semiconductor, la acción adsorbente del NC es suficiente para mejorar hasta 5 veces mas la eficiencia de eliminación.

El material compuesto de  $\text{TiO}_2$  sol-gel +NC (incorporación física) mejoro 3 veces más la eficiencia de eliminación, es posible que la microestructura de encapsulado que presentan los materiales compuestos exsitu, obstruya en mayor grado al  $\text{TiO}_2$  de menor tamaño. O bien, es muestra de la diferencia en el desempeño fotocatalítico de las matrices comercial y sol-gel

---

---

En el material compuesto de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}+\text{NC}$  incorporado exsitu, observamos que se modifica el posicionamiento de sus bandas hacia potenciales más positivos, aunque también aumenta el doblamiento de bandas. La presencia del NC mejora la eficiencia del semiconductor en la eliminación del contaminante modelo (65%).

En el composito  $\text{TiO}_{2\text{ sol-gel}}/\text{NC}$  se observan varios cambios en las características del semiconductor y su desempeño del fotocatalizador, empezando por un efecto de dispersión del semiconductor, que no se presenta en el  $\text{TiO}_2$  comercial, y es menor en el  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}+\text{NC}$ . El resultado más relevante en este material ( $\text{TiO}_{2\text{ sol-gel}}/\text{NC}$ ) es el efecto de sensibilización que produce el NC, que lo presenta como un material muy dopado, por lo que aumenta considerablemente el doblamiento de bandas, que se encuentran a potenciales aún más positivos.

El estudio de FTIR muestra que el  $\text{TiO}_{2\text{ sol-gel}}/\text{NC}$  tiene una mayor capacidad de adsorber agua y grupos funcionales, los cuales podrían dificultar la transferencia de carga al crear una barrera. En la caracterización de fotocorriente se realizó una activación de la superficie, mediante un barrido de potencial que logró un aumento de fotocorriente de 0.3 a 110 nA, sin la necesidad de aplicar un potencial, como en el caso del  $\text{TiO}_2$  solo. Se sugiere que esta activación eliminó la barrera creada por estos grupos potenciales.

Aun sin este tratamiento, el desempeño del material en la eliminación del contaminante modelo fue el mejor de todos con una eficiencia de 88%, es obvio que esta eficiencia se puede mejorar considerablemente si se activa al material previo al proceso fotocatalítico.

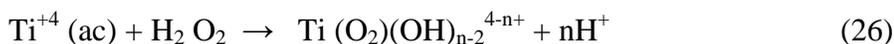
La técnica de síntesis utilizada para la obtención de este material en especial, puede ser de utilidad para otras aplicaciones como para capacitores, compositos de polímeros, etc. ya que con esta técnica pueden obtenerse materiales compuestos de  $\text{TiO}_{2\text{sol-gel}}$  con un tratamiento térmico de temperaturas menores a  $400^\circ\text{C}$  (ya se utilizó esta técnica en materiales compuestos de  $\text{TiO}_2$  y nanotubos de carbón). Estos compositos podrían ser parte de la continuación de este trabajo, así como aplicación en la degradación fotocatalíticas de otros tipos de contaminantes, con y sin activación superficial.

## Anexo 1

### Determinación colorimétrica de $Ti^{4+}$

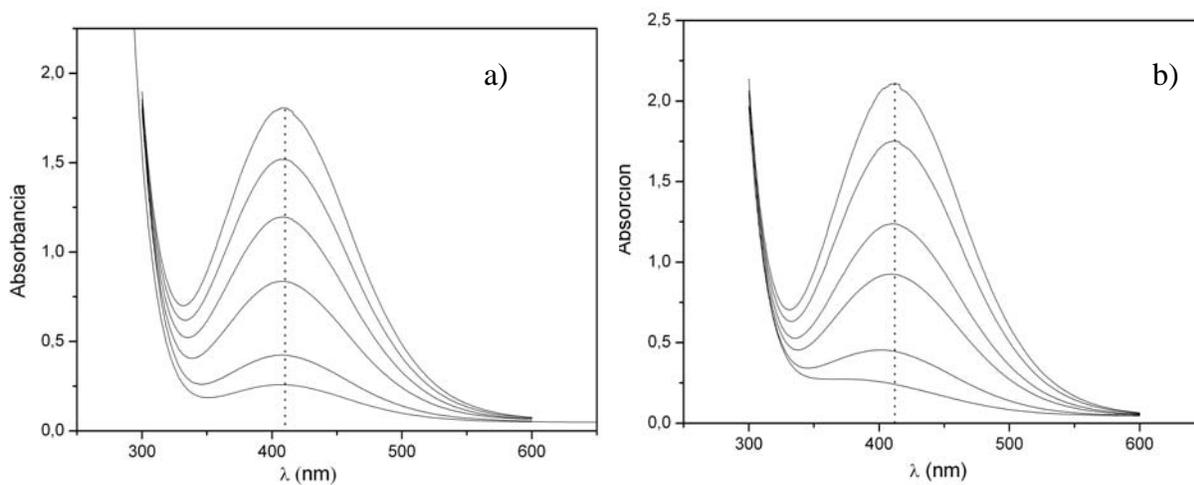
La aplicación de un método de cuantificación del Ti (IV), aplicable en polvos y soluciones, es útil en el sentido de que permite conocer el coeficiente de partición del Ti en la solución de sol-gel y en los precipitados. El método escogido se basa en la determinación colorimétrica de Ti (IV), mediante la digestión ácida de los polvos y la formación de complejos de peróxidos de titanio [82-84].

La disociación de compuestos de titanio por medios fuertemente ácidos, para la formación de complejos de peroxotitanio (Ec.26), es un método ampliamente estudiado en la literatura (la referencia más antigua data de 1870), la presencia de un color naranja intenso al añadir peróxido de hidrógeno a una solución ácida de Ti (IV), permite la aplicación de la determinación espectrofotométrica del titanio.

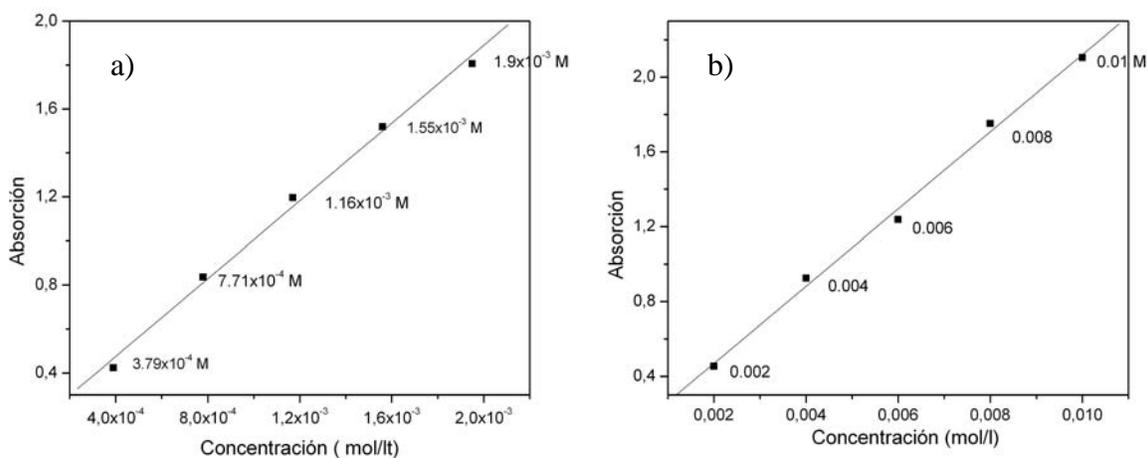


Donde  $n$  es el número de iones hidrógeno los cuales son liberados cuando se produce el complejo peroxotitanio.

La aplicación del método colorimétrico se realizó de manera muy sencilla, obteniendo primero las curvas de absorbancia (Figura 87) y absorbancia – concentración (Figura 88), para el  $TiO_2$  comercial y para el precursor  $TiCl_4$ , realizando diluciones acuosas. En el caso de el  $TiO_2$  sólido, primero es disuelto en ácido sulfúrico concentrado caliente ( $150^\circ C$ ) en presencia de sulfato de amonio (8mg de  $TiO_2$  en 50 ml de  $H_2SO_4$  concentrado, con 8mg de Sulfato de amonio).



**Figura 87.** Patrones de absorbancia para: (a)  $TiO_2$  comercial y (b)  $TiCl_4$ .



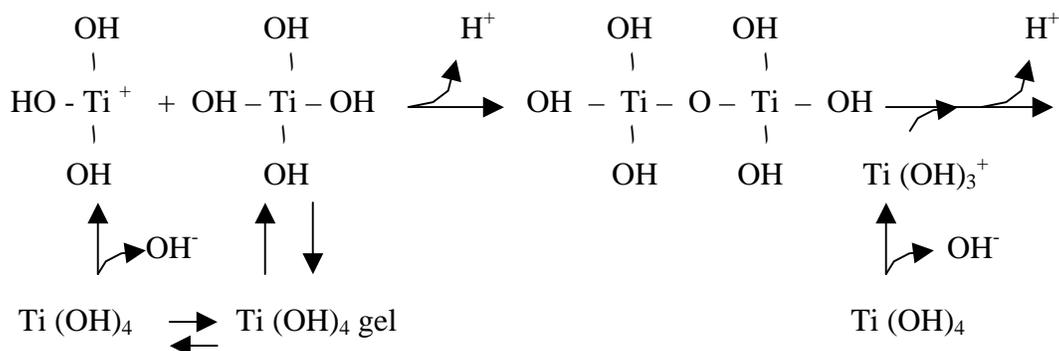
**Figura 89.** Curvas de calibración del complejo peroxotitanio formado con: (a)  $\text{TiO}_2$  comercial (408 nm); (b)  $\text{TiCl}_4$  ( $\approx 412$  nm).

Una vez creadas las curvas de calibración se procedió a determinar la concentración de Ti(IV) de la solución de sol-gel en el precipitado y en el sobrenadante. El precipitado se disolvió primero en HCl 1 M y  $\text{NaSO}_4$ . A 1 ml de esta disolución se agregó 3 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%, lo mismo se hace a 1 ml del sobrenadante. Esta mezcla provoca una reacción muy violenta exotérmica, resultando un coloide de color amarillo- naranja, los cuales se analizan por espectrofotometría, generando su curva de absorción-longitud de onda, el máximo de absorción en el rango de 408-412 nm, indica en las curvas de calibración la concentración del Ti(IV) en la fase correspondiente.

## Anexo 2

Relación de la hidrólisis del  $\text{TiCl}_4$  con el pH.

Según Sugimoto T. la producción de  $\text{TiO}_2$  es una función del pH y reporta que después de agitar por 24 hr a  $100^\circ\text{C}$ , la producción es de 100% para pH por debajo de 7, del 70% a pH de 9, 0% para pH=11, y máxima a pH=3. En esas condiciones el complejo  $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$  es el componente principal, por lo que sugiere que esta especie es el complejo precursor intermedio para  $\text{TiO}_2$  anatase en un sistema sol-gel con isopropoxide como reactivo (Figura 90).



**Figura 90.** Esquema de la formación sugerida por Sugimoto T. para la formación del complejo precursor de  $\text{TiO}_2$ , con el titanio isopropoxide como precursor.

### Anexo 3

#### Unidades de CPE

Si el valor de  $n$  es cercano a 1.0, el comportamiento del elemento de fase constante (CPE) es similar al de una capacitancia. Muchos investigadores asignan a la capacitancia el valor de  $Q^\circ$  del CPE. La semejanza de las ecuaciones lo propicia.

$$\text{CPE} \quad 1/Z = Q = Y^\circ \cdot (j)^n$$

$$\text{Condensador} \quad 1/Z = Q = Y^\circ \cdot (j)^1 = C \cdot (j)$$

donde el valor numérico de  $Y^\circ$  es igual a la capacitancia cuando  $\omega = 1$  rad/s. Un análisis de las unidades de muestra que no pueden ser iguales ( $C$  (faradio) y  $Y^\circ$  (Siems))

Para el caso de un semicírculo relacionado a un CPE en paralelo a una resistencia, se ha dado la siguiente ecuación para calcular la verdadera capacitancia,  $C$ :

$$C = Q^\circ (\omega_{\text{Máximo}})^{n-1}$$

En esta ecuación,  $\omega_{\text{el máximo}}$  representa la frecuencia en la cual el componente imaginario alcanza un máximo (Figura 91).

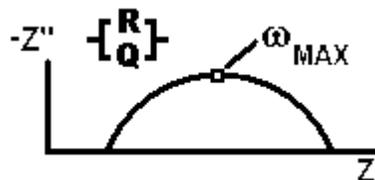


Figura 91. Gráfico de Nyquist

---

---

**Bibliografía**

1. K. V. Subba Rao, B. Lavédrine, P. Boule, "Influence of metallic species on TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic degradation of dyes and dye intermediates", **154**, 189–193 (2003)
2. Y. Zhang, G. Xiong and N. Yao, "Preparation of titania- based catalysts for formaldehyde photocatalytic oxidation from TiCl<sub>4</sub> by the sol-gel", *Catalysis Today*, **68**, 89-95 (2001).
3. A. Fuerte, M.D. Hernández-Alonso , A. J. Maira, A. Martínez-Arias, M. Fernandez-García, J.C. Conesa, J. Soria and G. Munuera, "Nanosize Ti-W oxides: Effect of doping level in the photocatalytic degradation of toluene sunlight-type excitation", *J. of Catalysis*, **212**, 1-9 (2002)
4. G.R.R.A Kumara, F.M. Sultanbawa, V.P.S. Perera, I.R.M. Kottegoda and K. Tennakone, "Continuous flows photochemical reactor for solar decontamination of water using immobilized TiO<sub>2</sub>", *Solar energy Materials & Solar Cells*, **58**, 167-171 (1999).
5. P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, "Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis", *Catalysis today*, **63**, 363-369 (2000).
6. K. J. Buechler, T. M. Zawistowski, R. D. Noble and C.A. Koval, "Investigación of the mechanism for the controlled periodic illumination effect in TiO<sub>2</sub> photocatalysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1097-1102 (2001)
7. P. Fernandez-Ibañez, S. Malato and O. Enea, "Photoelectrochemical reactors for the solar decontamination of water", *Catalysis Today*, **54**, 329-339 (1999)
8. J. Rodriguez, M. Gómez, E. Lindquist and G. Granqvist, "Photo-electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol over sputter deposited Ti oxide films", *Thin Solid Films*, **360**, 250-255 (2000).
9. P. Mandelbaum, S. A. bilmes, A. E. Regazzoni and M. A. Blesa, "The influence of applied bias potential on the photooxidation of methanol and salicylate on titanium dioxide films", *Solar Energy*, **65**, 75-80 (1999).
10. M. Takahashi, K. Tsukigi, T. Uchino and T. Yoko, "Enhanced photocurrent in thin film TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by sol-gel method", **388**, 231-236 (2001).
11. M. Sadeghi, W Liu, T.G. Zhang, P. Stavropoulos and B. Levy, "Role of photoinduced charge carrier separation distance in heterogeneous photocatalysis: oxidative degradation of CH<sub>3</sub>OH vapor in contact with Pt/TiO<sub>2</sub> and cofumed", *J. Phys. Chem.*, **100**, 19466-19474 (1996).
12. K. Vinodgopal, S. Hotchandani and P. V. Kamat, "Electrochemically Assisted Photocatalysis. TiO<sub>2</sub> Particulate Film Electrodes for Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol", *J. Phys. Chem.*, **97**, 9040-9044 (1993)
13. C. Wen, K. Ishikawa, M. Kishima and K. Yamada. "Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> thin films". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **61**, 339-351 (2000)
14. G. Smestad, C. Bignozzi, R. Argazzi. "Testing of dye sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells I: Experimental photocurrent output and conversion efficiencies". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **32**, 259-272 (1994)

15. Miguel A. Blesa. "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea: Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas". Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G. (2001).
16. C.J. Brinker, G. W. Scherer. "Sol-gel Science", Academic Press, INC.
17. Takahashi M. Tsukigi K. Uchino T. And Yoko T. "Enhanced photocurrent in thin film TiO<sub>2</sub> electrodes prepared by sol-gel method". *Thin Solid Films*, **388**, 231-236 (2001).
18. Kumara G.R.R.A. Sultanbawa F.M., Perera V.P.S., Kottegoda I.R.M. And Tennakone K. "Continuous flows photochemical reactor for solar decontamination of water using immobilized TiO<sub>2</sub>". *Solar energy Materials & Solar Cells*; **58**, 167-171 (1999).
19. G. Dagan, S. Sampath and O. Lev. "preparation and utilization of organically modified silica-titania photocatalysts for decontamination of aquatic environments"; *Chem. Mater*; **7**, 446-453 (1995).
20. Yu J. Zhao X. And Zhao Q. "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method"; *Thin Solid Films*; **379**, 7-14 (2000).
21. Shimizu K., Imai H., Hirashima H., and Tsukuma K. "Low- temperature synthesis of anatase thin films on glass and organic substrates by direct deposition from aqueous solutions"; *Thin Solid Films*; **351**, 220-224 (1999)
22. Zhang Y. Xiong G. And Yao N. "Preparation of titania- based catalysts for formaldehyde photocatalytic oxidation from TiCl<sub>4</sub> by the sol-gel". *Catalysis Today*; **68**,89-95 (2001)
23. Xiao Z., Gu J. Lu Z. And Wei Y. "The deposition of TiO<sub>2</sub> thin films on self-assembly monolayers studied by X-ray photoelectron spectroscopy"; *Applied Surface Science*; **125**, 85-92 (1998)
24. E. Traversa, M.L.D. Vona, P. Nunziante, S. Licoccia, T. Sasaki and N. Koshizaki, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 733 (2000).
25. J. H. Moon, H. Takagi, Y. Fujishiro and M. Awano, "Preparation and characterization of the Sb-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts", *J. Mater. Sci.*, **36**, 949 (2001).
26. D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr and M.A. Malati, "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts" *Appl. Catal. B: Environ.*, **37**, 91-105 (2002).
27. D. H. Kim, H. S. Hong, S. J. Kim, J. S. Song and K. S. Lee, "'Photocatalytic behaviors and structural characterization of nanocrystalline Fe-doped TiO<sub>2</sub> synthesized by mechanical alloying" *J. Alloys and Compounds*, **375**, 259-264 (2004).
28. K. Venkata, S. Rao, B. Lavédrine and P. Boule, "Influence of metallic species on TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic degradation of dyes and dye intermediates" *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **154** , 189 (2003).
29. B. Wang, J. Zhao, X. Wang, B. Bai, G. Sheng, P. Peng and J. Fu, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO<sub>2</sub> coupled photocatalysts" *Appl. Catal. B: Environ.* **39**, 269 (2002).
30. S. Sakthivel and H. Kisch, "Daylight photocatalysis by carbon modified titanium dioxide", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4908-4911 (2003).
31. H. Nishikawa, Y. Takahara, "Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub> bead", **172**, 247-251 (2001)
32. K. Y. Jung, S. B. Park, "Anatase-phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene", *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **127**, 117-122 (1999)

33. H. Uchida, S. Itoh, H. Yoneyama, "Photocatalytic decomposition of propylamide using TiO<sub>2</sub> supported on activated carbon", *Chemistry Letters*, 1995-1998 (1993).
34. N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, S. Kuwabata, and H. Yoneyama, "Effect of inert support for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde", *J. phys Chem.* **99**, 9986-9991 (1995)
35. N. Takeda, M. Ohtani, T. Torimoto, S. Kuwabata, and H. Yoneyama, "Evaluation of diffusibility of adsorbed propionaldehyde on titanium dioxide-loaded adsorbent photocatalyst films from its photodescomposition rate" *J. Phys. Chem B*, **101**, 2644-2649 (1997)
36. T. Torimoto, S. Ito, S. Kuwabata, H. Yoneyama, "Effect of absorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide", *Environmental Science & Technology*, **30**, 1275-1281 (1996).
37. T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda, H. Yoneyama, "Effect of activated carbon content in TiO<sub>2</sub> loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane", *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **103**, 153-157 (1997).
38. J. Matos, J. Laine and J-M. Herrmann, "Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon", *Applied catalysis B*, **18**, 281-191 (1998).
39. J-M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, Ch. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco, "Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension", *Catalysis Today*, **54**, 255-265 (1999).
40. J. Matos, Laine and J-M. Herrmann, "Effect of the type of activated carbon on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania", *Journal Of Catalysis*, **200**, 10-20 (2001).
41. J.M. Araña J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello, C. Garriga, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, "TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as support: Part I surface characterization and decantability study", *Applied catalysis B*, **44**, 161-172 (2003).
42. J.M. Araña J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello, C. Garriga, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, "TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as support: Part II photoreactivity and FTIR study", *Applied catalysis B*, **44**, 153-160 (2003).
43. J.M. Araña J.M. Doña-Rodríguez, C. Garriga, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, "FTIR study of gas-phase alcohols photocatalytic degradation with TiO<sub>2</sub> and AC-TiO<sub>2</sub>", *Applied catalysis B*, **53**, 221-232 (2004).
44. G. Colón, M.C. Hidalgo, M. Macías, J.A. Navío, J.M. Doña, "Influence of residual carbon on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/C samples for phenol oxidation" *Applied catalysis B*, **43**, 163-173 (2003).
45. G. Colón, M.C. Hidalgo, M. Macías, J.A. Navío, "Enhancement of TiO<sub>2</sub>/C photocatalytic activity by sulfate promotion" *Applied catalysis A*, **259**, 235-243 (2004)
46. "Indoor air purification by photocatalyst TiO<sub>2</sub> immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner"
47. C.H. Ao, S.C. Lee, "Combination effect of activated carbon with TiO<sub>2</sub> for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level", *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **161**, 131-140 (2004)

48. L. Li, W. Zhu, P. Zhang, Z. Chen and W. Han, "Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black modified nano TiO<sub>2</sub> thin films supported on Al sheet", *Water Research*, **37**, 3646-3651 (2003).
49. "Preparation of a carbon-TiO<sub>2</sub> photocatalyst by carbonization of n-hexane deposited on TiO<sub>2</sub>"
50. León Parrilla, Marina E. Rincón, "Degradación fotoelectroquímica y electroquímica de anilina mediante electrodos compuestos de TiO<sub>2</sub> / negro de carbon", SIBAE 2000.
51. Dowell, M.B., Howard R. A. "Carbon", (1986).
52. H. Shin, R.J. Collins, A. H. De Guire and Heuer, C.N. Sukenik, "Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films on organic self assembled monolayers: Part I. Film formation from aqueous solutions". *J. Mater Res*, **10** 692-698 (1995).
53. Colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 2003.
54. Tesis de Maestría de David Molina Torres, "Síntesis y caracterización de nanocomposites de carbón y su uso como películas absorbedoras a baja y alta temperatura", Universidad Nacional Autónoma de México, Junio 2003.
55. Cox P. A. "The electronic structure and chemistry of solid". Ed Oxford science publications, 1987.
56. Tesis de Maestría "Microscopía fotoelectroquímica de barrido de alta resolución en superficies de titanio policristalino" Jorge Avalos, (2003).
57. S. Yuan, S. Hu, "Characterization and electrochemical studies of Nafion/TiO<sub>2</sub> film modified electrodes", *Electrochimica Acta*, **49**, 4287-4293 (2004).
58. K.W. Leitner, B. Gollas, M. Winter, J.O. Besenhard, "Combination of redox capacity and double layer capacitance in composite electrodes through immobilization of an organic redox couple on carbon black", *Electrochim. Acta*, **50**, 199-204 (2004)
59. A. J. Nozik, R. Memming, "Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces", *J. Phys. Chem.* **100**, 13061-13078 (1996).
60. A. Kumar, W. Christian A. Wilisch and N.S. Lewis, "The electrical properties of semiconductor/metal, semiconductor/liquid, and semiconductor/conducting polymer contacts", **18**, 327-353 (1993).
61. P-J. Boddy, "Oxygen evolution on semiconducting TiO<sub>2</sub>", *J. Electrochem. Soc.* **115**, 199-203 (1968)
62. E. Van Gheem, R. Pintelon, J. Vereecken, J. Schoukens, A. Hubin, P. Verboven and O. Blajiev, "Electrochemical impedance spectroscopy in the presence of non-linear distortions and non-stationary behaviour. Part I: Theory and validation", *Electrochim. Acta*, **49**, 4753-4762 (2004)..
63. N.T.C. Oliveira, S.R. Biaggio, S. Piazza, C. Sunseri, F. Di Quarto, "Photoelectrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys", *Electrochim. Acta*, **49**, 4563-4576 (2004).
64. R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, "Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions", *Electrochim. Acta*, **47**, 4213-4225 (2002).
65. M. Dolata, P. Kedzierzawski and J. Augustynski, "Comparative impedance spectroscopy study of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> film electrodes", *Electrochim. Acta*, **41**, 1287-1293 (1996).
66. H. Shin, T.Ch. Lo, "Electrochemical impedance spectroscopy for battery research and development, Technical report 31", Solartron Instruments (1996).

67. Daria Vladikova, "The technique of the differential impedance analysis, Part I: basics of the impedance spectroscopy", Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing", Sofia, Bulgaria (2004).
68. Yu J. Zhao X. And Zhao Q. "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method"; *Thin Solid Films*; **379**, 7-14 (2000).
69. Z. Ding, G. Q. Lu, and P. F. Greenfield, "Role of the Crystallite Phase of TiO<sub>2</sub> in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water" *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4815-4820 (2000)
70. Sirimanne P. M., Takahashi K, Sonoyama N., Sataka T. "Photocurrent enhancement of wide bandgap Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> over layers". *Solar Energy Materials & Solar Cell*, **73**, 175-187, (2002).
71. P. Vincent, A. Brioude, C Journet, S Rabaste, ST Purcell, J Le Brusq and J.C. Plenet, *J. Non-Cryst Solids*, 311 (2002) 130.
72. S. Sakthivel and H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 4908.
73. E. H. Rhoderick, R.H. Williams, "Metal-Semiconductor contacts", Ed. Oxford science publications, New York, 1988.
74. Serpone N., Pelizzeti E. "Photocatalysis: Fundamentals and applications", Ed. John Wiley and sons, New York, 1989.
75. R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, "Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions", *Electrochim. Acta*, **47**, 4213-4225 (2002).
76. M. Dolata, P. Kedzierzawski and J. Augustynski, "Comparative impedance spectroscopy study of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> film electrodes", *Electrochim. Acta*, **41**, 1287-1293 (1996).
77. R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, "Modeling and interpretation of electrica D.F. Duxbury, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 381.
78. S. Abbruzzetti, M. Carcelli, P. Pelagatti, D. Rogolino, C. Viappiani, *Chemical Physics Letters*, **344** (2001) 387.
79. I. Tubert, V. Talanquer, *Educación Química, Facultad de Química, UNAM*, **8** (1997) 186.
80. J. Vic, D. Suznjevic, M. Erceg, *J. Electroanalytical Chemistry*, **452** (1998) 151.
81. B.B. Damaskin, O.A. Petri, V.V. Batrackov, *Adhesion of Organic compounds on electrodes*, ed. 1968, Nauka (Moskow).
82. J. Muhlebach, K. Muller, G. Schwarzenbach, "The peroxo complexes of titanium", *Inorganic Chemistry*, **9**, 2381-2390 (1970).
83. P. Harvey, "Determination of hydroperoxides in hydrocarbon by conversion to hydrogen peroxide and measurement by titanium complexing". *Analytical Chemistry*, **33**, 1423-1426 (1961)
84. K. Kosaka, H. Yamada, S. Matsui, S. Echigo and K. Shishida, " comparison amog the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate advanced oxidation processes". *Environmental science and technology*, **32**, 3821-3824 (1998).