



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Síntesis, caracterización y aplicación de fotocatalizadores para la separación de agua

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área de Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Lic. Lucas Nahuel Mendioroz

Directore de Tesis: Dr. Federico Andrés Viva

Co-Directora de Tesis: Dra. Paula Cecilia dos Santos Claro

Consejero de Estudios: Dr. Leonardo Daniel Slep

Lugar de trabajo: Departamento de Física de la Materia Condensada, Gerencia de Investigaciones y Aplicaciones, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes.

Buenos Aires, 14 de agosto de 2024

Síntesis, caracterización y aplicación de fotocatalizadores para la separación de agua

Resumen

La búsqueda de fuentes de energías alternativas es uno de los principales desafíos que la humanidad enfrenta hoy en día. Fuentes de energía sustentables, como la fotovoltaica y eólica, requieren del almacenamiento y transporte de la energía generada. Entre las alternativas propuestas, la producción de hidrógeno es una de las principales. Desde que Fujishima y Honda demostraron la posibilidad de producir hidrógeno al iluminar dióxido de titanio en 1972, la producción de hidrógeno mediante fotoelectrólisis emergió como una alternativa a la electrolisis convencional.

En esta tesis doctoral se presenta el desarrollo y fabricación de celdas fotoelectroquímicas para la caracterización fotoelectroquímica de electrodos, como también la puesta a punto de los arreglos experimentales utilizándolas junto a lámpara de xenón o simulador solar y un potenciostato. Luego se expone la síntesis y caracterización fotoelectroquímica de nanotubos de dióxido de titanio para ser utilizados como fotoánodos en la lisis del agua. Utilizando los nanotubos como sustrato, se los modificó para mejorar sus características como fotoelectrodos, obteniendo “negro de Titania” mediante procesos de electroreducción, como también decorando la superficie de estos con hidróxidos dobles laminares. Adicionalmente, para corroborar la eficiencia de los fotoelectrodos, se buscó cuantificar la producción de hidrógeno generado utilizando dos arreglos experimentales, uno haciendo uso de un espectrómetro de masas, y con el uso de electrodo rotatorio de disco-anillo. Por último, se detalla el desarrollo de programas en Python para la visualización y análisis de resultados.

Palabras claves: fotólisis del agua, dióxido de titanio, nanotubos, hidrógeno, fotoelectroquímica, negro de Titania, LDH, STH, DEMS, RRDE.

Synthesis, characterization, and application of photocatalysts for water splitting

Abstract

The search for renewable energies is one of the main challenges humanity is facing nowadays. Some of the renewable energies that are proposed, like photovoltaic and wind energy, require storage of the electricity. One interesting choice for the storage of this energy is through the production of hydrogen. Since Fujishima and Honda, in 1972, found that it was possible to produce hydrogen by illuminating a TiO_2 sample in water, the hydrogen production through photoelectrolysis emerged as an alternative to conventional electrolysis.

This doctoral thesis presents the development and manufacturing of photoelectrochemical cells for the photoelectrochemical characterization of electrodes, as well as the setup of experimental arrangements using them in conjunction with a xenon lamp or solar simulator and a potentiostat. Subsequently, the synthesis and photoelectrochemical characterization of titanium dioxide nanotubes for use as photoanodes in water splitting is discussed. By using the nanotubes as a substrate, they were modified to enhance their characteristics as photoelectrodes, resulting in "black titania" through electroreduction processes, as well as decorating their surface with layered double hydroxides. Additionally, to verify the efficiency of the photoelectrodes, efforts were made to quantify the production of hydrogen generated using two experimental setups, one employing a mass spectrometer, and the other utilizing a rotating disk-ring electrode. Finally, the development of Python programs for visualization and analysis of results is detailed.

Keywords: Water splitting, Titanium dioxide, nanotubes, hydrogen, photoelectrochemistry, black titania, LDH, STH, DEMS, RRDE.

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a Y-TEC y al CONICET por la financiación que me permitió formarme y desarrollarme profesionalmente. A la CNEA, por brindarme un lugar para realizar mi doctorado.

A mis directores, Federico y Cecilia, por guiarme y brindarme las herramientas necesarias para realizar mi investigación, por las discusiones que surgieron y permitieron direccionar los experimentos, y, sobre todo, por darme la libertad de decidir el rumbo de mi doctorado.

A la UNSAM y a Galo, por permitirme terminar la escritura de mi tesis allí, y a todos en el INS que me hicieron sentir en casa, en especial a Pri, Michael, Gastón y Agus.

A Marcela Bavio, Daniel Mártire y Federico Williams, por tomarse el tiempo para leer y evaluar la tesis.

A Mark, por estar presente en los primeros pasos del negro de Titania por ayudarme en el comienzo del doctorado. A Paula, por su energía e impulso en la puesta a punto del DEMS y su apoyo a lo largo de todo el doctorado.

A Mer, por haberme ayudado en cada viaje a Y-TEC y siempre estar atenta a si necesitaba algo. A Alejandra, por toda la ayuda en las mediciones SEM, y a Antonela, por las mediciones de XPS.

A Pri, por compartir toda esta aventura llamada fotoelectroquímica, por esas mediciones, mates, discusiones sobre pares e^-/h^+ y por el tiempo de escritura compartido. Al CoPi, por los dolores de cabeza.

A mis compañeros de laboratorio, en especial a Vicky, Gaby, Faber y Andrés, por hacer que el tiempo en el laboratorio fuera más llevadero y por darme una mano siempre que fue necesario.

A mis compañeros de oficina, en especial a Ani y Nadia, por su amistad, por sus consejos y por empujarme a seguir adelante.

A Marti, por estar y acompañarme.

Índice

1. Introducción	1
1.1 Motivación	1
1.2 Introducción a la fotólisis del agua	2
1.2.1 De la luz solar al hidrógeno	3
1.2.2 Tipos de fotólisis del agua	6
1.3 Materiales para la fotólisis	7
1.3.1 Nanoestructuración	8
1.3.2 Dopaje del material	9
1.3.3 Decorado del material	9
1.4 Objetivos de la tesis	9
1.5 Referencias	10
2. Métodos y síntesis	12
2.1 Técnicas electroquímicas	12
2.1.1 Voltametría lineal	13
2.1.2 Voltametría cíclica	13
2.1.3 Cronoamperometría y cronopotenciometría	14
2.1.4 Electrodo rotatorio de Disco-Anillo	15
2.1.5 Electrodo de referencia	17
2.2 Técnicas foto electroquímicas	18
2.2.1 Principios de la foto electroquímica	18
2.2.2 Voltametría lineal con luz	20
2.2.3 Cronoamperometría con y sin luz	21
2.2.4 Fotocorriente obtenida en función de la longitud de onda (respuesta espectral)	22
2.2.5 Montaje experimental para las mediciones fotoelectroquímicas	23
2.2.6 Observaciones del set-up experimental	25
2.2.7 Caracterización fotoelectroquímica	26
2.3 Caracterización de los productos	27
2.3.1 Espectrómetro de masas	27
2.3.2 Montaje experimental para utilizar el espectrómetro de masas	28
2.3.3 Observaciones	30
2.4 Caracterización estructural	31

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy)	31
2.4.2 Espectroscopía UV-Vis y diagramas de Tauc.....	32
2.4.3 Espectroscopía Raman.....	33
2.4.4 Difracción de rayos X (DRX).....	35
2.4.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	36
2.5 Síntesis de materiales.....	37
2.5.1 Síntesis de los nanotubos.....	37
2.5.2 Síntesis de películas delgadas mesoporosas de TiO ₂	41
2.5.3 Síntesis del negro de Titania	41
2.5.4 Síntesis de hidróxidos dobles laminares.....	42
2.6 Referencias.....	43
3. Celdas fotoelectroquímicas	45
3.1 Antecedente.....	45
3.2 Versiones preliminares de PECs	47
3.3 La primera PEC funcional	48
3.4 Variaciones de la PEC	50
3.4.1 PEC para la recolección de gases.....	50
3.4.2 PEC para utilizar junto con el electrodo rotatorio.....	52
3.5 Conclusiones	54
3.6 Referencias.....	55
4. Nanotubos de TiO₂ para la fotólisis del agua	56
4.1 Introducción	56
4.2 Caracterización de nanotubos de dióxido de titanio (NTs).....	57
4.2.1 Primeros intentos de síntesis de NTs	57
4.2.2 Comparación de métodos de síntesis.....	65
4.2.2.1 Tratamiento ácido.....	65
4.2.2.2 Dos instancias de anodización	67
4.2.2.3 Tiempo de anodización.....	69
4.2.2.4 Comparación del potencial de anodización	71
4.2.2.5 Aumento del área superficial	73
4.2.3 Envejecimiento de solución	74
4.2.4 Observaciones de la síntesis de los NTs	79

4.2.4.6 Influencia del solvente en el lavado	79
4.2.4.7 Remoción de los NTs para múltiples instancias de anodización	80
4.3 Conclusiones	80
4.4 Referencias	81
5. Modificación de TiO₂ para optimizar la fotólisis del agua	84
5.1 Introducción	84
5.2 Negro de Titania	85
5.2.1 Comparación del sustrato en la estabilidad del negro de Titania.....	85
5.2.2 Efecto del potencial final en la electroreducción	89
5.2.3 Efecto de la síntesis de los NTs en el negro de Titania	94
5.2.4 Negro de Titania sobre TiO ₂ Mesoporosos.....	95
5.2.5 Observaciones del estudio de negro de Titania.....	99
5.2.5.8 Cambio de la solución de NaCl por Na ₂ SO ₄ en las realizaciones del negro de Titania.....	99
5.2.5.9 Reducción de los NTs previo al tratamiento térmico y tratados a 200 grados	100
5.2.5.10 Desprendimiento de los NTs al realizar la electroreducción	103
5.2.5.11 Producción de negro de Titania durante la medición electroquímica: la importancia de la elección del rango de potencial.....	104
5.2.6 Conclusiones	104
5.3 Decorado superficial	106
5.3.1 Decorado con hidróxidos dobles laminares (LDH).....	106
5.3.2 Utilización de precursores de los LDH durante la anodización de los NTs	114
5.3.3 Decorado con nanopartículas de carbono	116
5.3.4 Conclusiones	118
5.4 Referencias.....	118
6. Determinación de la relación sol-a-hidrógeno.....	122
6.1 La importancia de detectar el hidrógeno	122
6.2 Detección mediante espectrometría de masas.....	122
6.2.1 Validación del método propuesto.....	123
6.2.2 Puesta a punto del arreglo experimental	127
6.2.3 Calibración de la respuesta	130

6.2.4 Conclusión parcial	133
6.3 Detección mediante RRDE	133
6.3.1 Validación del método propuesto.....	134
6.3.2 Puesta a punto del arreglo experimental	137
6.3.3 Calibración de la respuesta	143
6.3.4 Conclusiones parciales	150
6.4 Conclusiones	150
6.5 Referencias.....	150
7. Conclusiones y perspectivas	151
7.1 Conclusiones	151
7.2 Perspectivas	154

Apéndice

A. Desarrollo de una aplicación para el análisis de datos.....	155
A.1 Armado de la base de datos para las muestras	156
A.2 Interfaz para la visualización de mediciones electroquímicas	158
A.2.1 Gráfico para el seguimiento de la evolución de las muestras.....	161
A.3 Procesamiento de datos	162
A.3.1 Cálculo del área geometría de la muestra.....	162
A.3.2 Obtención de curva corriente-longitud de onda.....	164
A.3.3 Cálculo del Band Gap de la muestra	166
A.4 Referencias	167

1. Introducción

1.1 Motivación

La sociedad moderna depende en gran medida de la energía eléctrica para realizar las actividades cotidianas. Con el crecimiento de la población y el aumento de la demanda energética per cápita, el consumo global de energía incrementa de manera constante [1]. Hoy en día, gran parte de esta demanda se satisface con combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y gas natural, mientras que sólo el 8 % provino de energías renovables en el 2022 [2] (Figura 1.1).

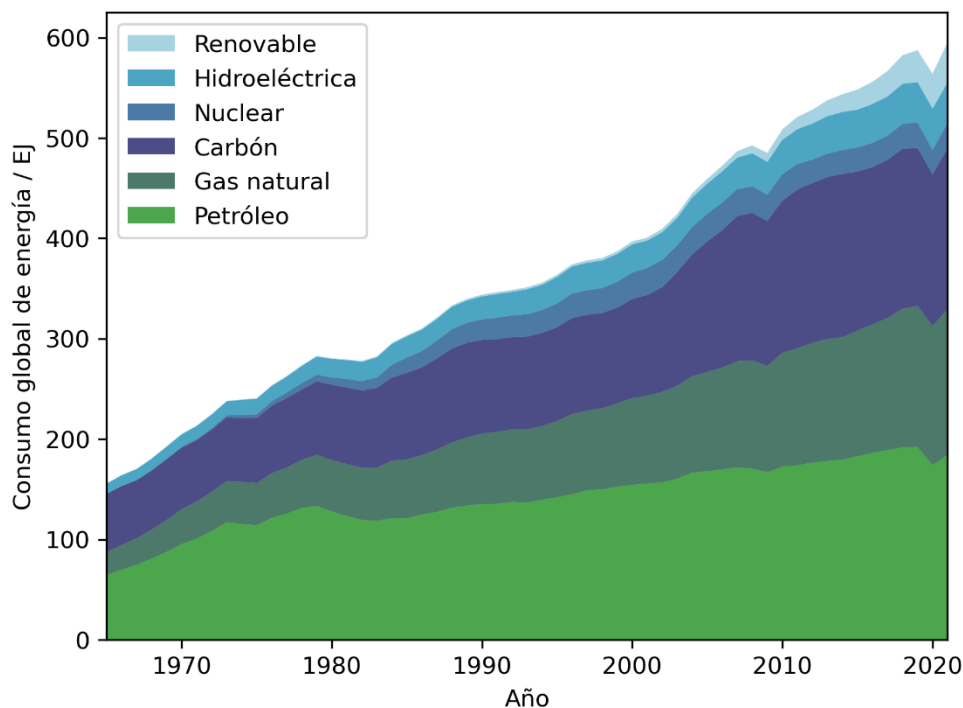


Figura 1.1 Consumo global de energía desglosado por su fuente a lo largo de los años. Datos obtenidos del informe anual 2022 de BP [2]

Se están realizando grandes esfuerzos para reemplazar los combustibles fósiles, ya que se consumen más rápido de lo que la Tierra puede reponerlos [3], y tienen efectos negativos sobre el medio ambiente y el ecosistema [4]. Algunas de las tecnologías que han surgido a lo largo de los años para reemplazar a los combustibles fósiles son la energía nuclear, solar, eólica, geotérmica, de biomasa e hídrica [1] y en la actualidad ha comenzado a cobrar importancia la energía proveniente del hidrógeno. En 1971, John Bockris utilizó por primera vez el término “economía del hidrógeno”, planteando al hidrógeno como un vector energético [5]. Su idea era una sociedad en la que el hidrógeno reemplazara a los combustibles fósiles en las industrias. En su concepción, el hidrógeno sería producido a partir de la electrólisis del agua. Actualmente existen diversas rutas para su obtención. Para facilitar la distinción de los métodos de producción de hidrógeno, se diseñó un esquema de

colores para su rápida categorización [6] (Figura 1.2). El hidrógeno gris, azul y turquesa provienen de fuentes fósiles. Además, el hidrógeno azul implica un proceso adicional de captura de CO₂, mientras que el hidrógeno turquesa se obtiene mediante la pirólisis del gas natural, generando carbón sólido como subproducto. El hidrógeno amarillo es aquel que se produce mediante la electrólisis del agua utilizando la electricidad de la red eléctrica. Para distinguir la fuente de la energía, también se definieron el hidrógeno verde (para energías renovables) y el rosa (para energía nuclear). En la actualidad, el 96 % del hidrógeno producido es gris, mientras que el 4 % restante es amarillo [7]. Para consolidar el hidrógeno verde en la economía, la *European Energy Exchange* (EEX) lanzó en mayo de 2023 el primer índice global de mercado del hidrógeno, denominado HYDRIX [8].

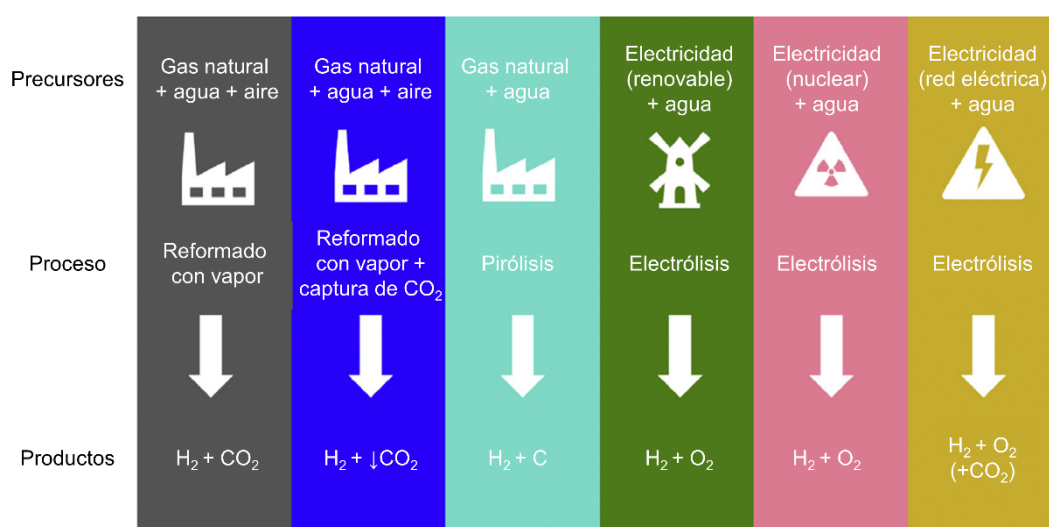


Figura 1.2. Clasificación por colores según la forma de obtención del hidrógeno.

Una alternativa para la producción de hidrógeno que surgió en 1972 gracias al trabajo de Fujishima y Honda [9], fue la posibilidad de realizar la lisis del agua al iluminar un semiconductor sumergido en una solución acuosa. Esta ruta para la producción de hidrógeno permite la conversión directa de la radiación solar y el agua en hidrógeno, generando oxígeno como único subproducto. Este descubrimiento abrió un amplio campo de investigación en la fotoelectrólisis del agua, y es en lo que se centrará esta tesis.

1.2 Introducción a la fotólisis del agua

El proceso de fotoelectrólisis del agua se presenta resumido en la Figura 1.3. En ella, se muestra como fotones que inciden en un semiconductor generan una separación de cargas en este, lo que permite la evolución de oxígeno en uno de los electrodos e hidrógeno en el otro. A continuación, se desglosará la información presentada en la Figura 1.3 y se proporcionará una breve explicación de cómo es posible generar hidrógeno a partir del agua utilizando la radiación solar.

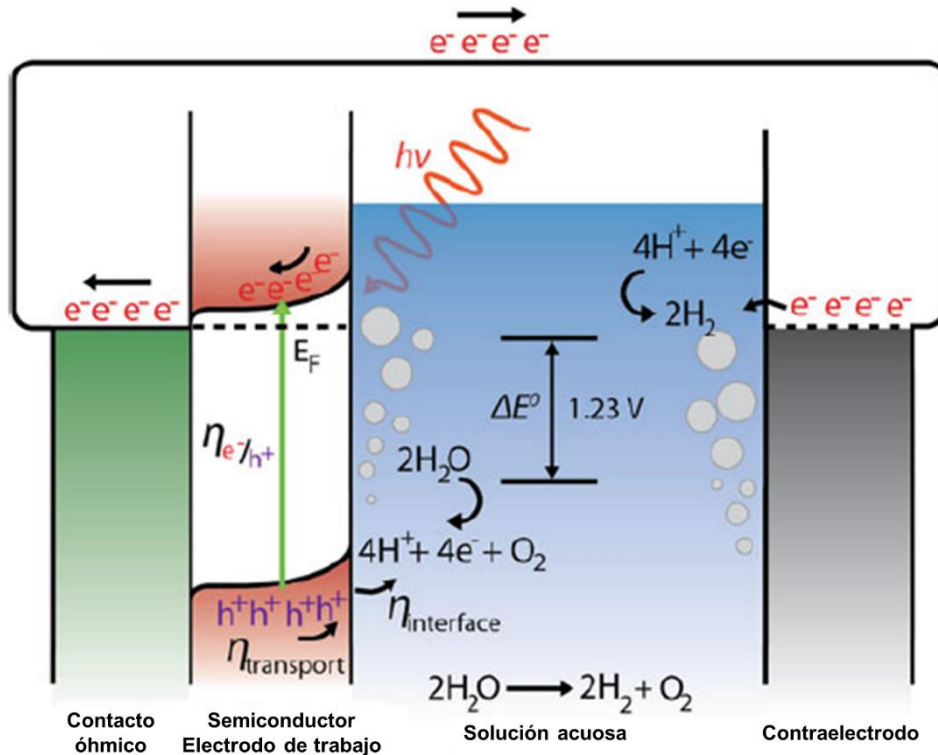


Figura 1.3. Representación esquemática de los procesos involucrados para la obtención de oxígeno e hidrógeno a partir de la fotoelectrólisis del agua [10].

1.2.1 De la luz solar al hidrógeno

La radiación solar se puede describir por la radiación de un cuerpo negro según la ley de Planck. Esta establece que la distribución de la radiación electromagnética emitida por un cuerpo negro está dada solamente por la temperatura de este. Debido a que el sol tiene una temperatura de 5772 K [11], el pico de la radiación que emite se encuentra dentro del rango de luz visible (380-750 nm).

La radiación solar por unidad de área (mW/cm^2) que llega a la Tierra se considera constante. Esta constante se denomina *Air Mass* (AM) y su valor varía según la ubicación en la Tierra, ya que la radiación que llega fuera de la atmósfera no será la misma que la que llega a los polos. Para definir en qué situación se está informando el valor de AM, este se acompaña con un número. AM0 corresponde a la radiación que llega fuera de la atmósfera terrestre, mientras que AM1 corresponde a la radiación que llega sobre la superficie terrestre, ambos en línea recta hacia al sol. Dependiendo de cuán alejado uno se encuentre de la radiación directa, la intensidad de luz que llega será menor. Para reflejarlo, el valor que acompaña a AM se da por la ecuación 1.1, donde θ es el ángulo entre la ubicación de interés y la incidencia directa del sol.

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1.1)$$

Para realizar comparaciones de mediciones, se adoptó el espectro de AM1.5 como estándar, el cual representa un ángulo (θ) de 48.2° y una radiación de 100 mW/cm^2 . Debido a la presencia de la atmósfera, no sólo disminuye la intensidad de la luz al llegar a la superficie terrestre, sino que el espectro de radiación del AM1.5 difiere al AM0 debido a la absorción de la irradiación en ciertas regiones del espectro (Figura 1.4).

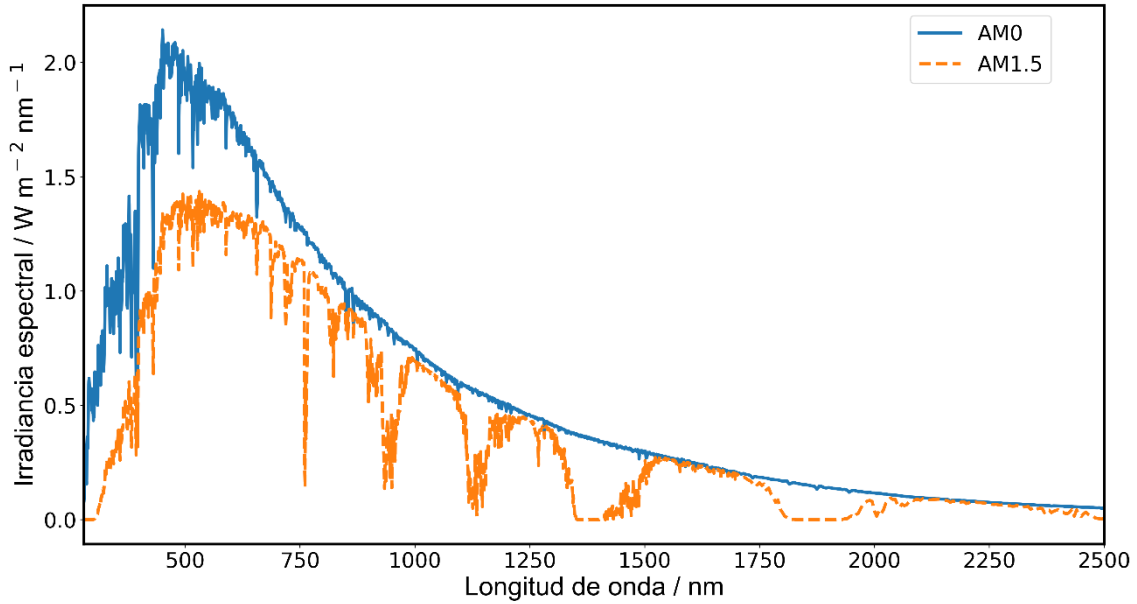


Figura 1.4. Espectro solar para AM0 y AM1.5

El espectro AM1.5 representa la distribución de fotones que llega a la superficie terrestre. Cada fotón transporta una cantidad de energía asociada a su frecuencia electromagnética, la cual es inversamente proporcional a su longitud de onda. Esta relación entre la energía y la longitud de onda está definida por la derivación de la relación de Planck-Einstein (1.2).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2)$$

Donde E es la energía de un fotón, h es la constante de Planck, c la constante de velocidad de la luz en el vacío y λ la longitud de onda. De la ecuación, se puede apreciar que, a menores longitudes de onda, mayor será la energía que transporta el fotón.

Para transformar la energía del fotón a energía potencial, es necesario transferir dicha energía a un electrón (e^-) en un material. No sólo se requiere transferir la energía al e^- , generando un e^- excitado, sino que este debe permanecer en ese estado el tiempo suficiente (sin decaer) para que pueda utilizarse en alguna reacción química. En este contexto, los semiconductores son materiales que se caracterizan por tener una separación

entre la banda de valencia (BV) y la de conducción (BC) (Figura 1.5). Cada banda está asociada a un nivel de energía del electrón ($BV \rightarrow E_v$; $BC \rightarrow E_c$) y la separación entre las bandas (*Band gap* en inglés) determina la mínima energía que debe entregarse al material para que un e^- pase de la BV a la BC, lo cual está definido por $E_{gap} = E_c - E_v$.

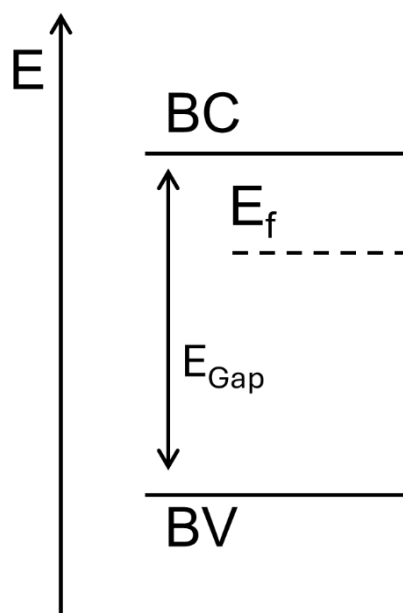


Figura 1.5. Esquema de las bandas de valencia y de conducción de un semiconductor

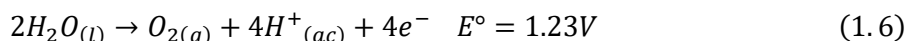
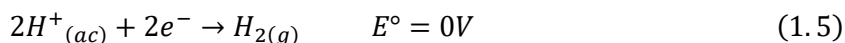
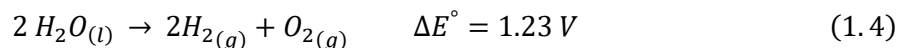
Cuando un semiconductor es irradiado con fotones de igual o mayor energía que su *band gap*, existe la probabilidad de que el semiconductor absorba el fotón, excitando un e^- de la BV a la BC. Este movimiento del e^- crea un “hueco” (h^+) en la BV que puede ser ocupado por otro e^- creando así un par electrón/hueco (e^-/h^+). Este proceso, conocido como formación del par electrón/hueco, resulta en una separación de cargas, lo que genera un diferencial de potencial directamente proporcional al E_{gap} (ecuación 1.3).

$$V = \frac{E}{q} \quad (1.3)$$

Si hay especies cuyo potencial estándar de reducción se encuentra dentro del *band gap* del material, el par e^-/h^+ puede interactuar con ellas. Si el potencial de reducción de una especie está por debajo de la BC del semiconductor, el e^- excitado puede transferirse a esta especie, reduciéndola. Por el otro lado si otra especie tiene su potencial de reducción por encima del BV del material, el e^- de esta especie puede cederse al h^+ , oxidándola.

Para el caso de la lisis del agua (ecuación 1.4), la reacción está compuesta por dos semirreacciones que ocurren en paralelo: la reducción del agua a hidrógeno (ecuación 1.5) y la oxidación del agua a oxígeno (ecuación 1.6). Si el semiconductor tiene un *band gap*

mayor a 1.23 V y la BV está por debajo del potencial de reducción del oxígeno (ecuación 1.6), mientras que la BC está por encima del potencial de reducción del hidrógeno (ecuación 1.5), al excitarse el material mediante la luz, este sería capaz de llevar a cabo la lisis del agua.



Teniendo esto en cuenta, la longitud de onda mínima capaz de llevar a cabo la lisis del agua es de 1008 nm. Esto implica que, considerando el espectro AM1.5, aproximadamente el 54 % de los fotones que llegan a la Tierra tienen la energía suficiente para llevar a cabo la fotólisis del agua, sin tener en consideración los sobrepotenciales.

1.2.2 Tipos de fotólisis del agua

Según la configuración del sistema a utilizar para la fotólisis del agua, surgen tres grandes categorías: la fotoquímica, la fotoelectroquímica y la electrólisis fotovoltaica [12] (Figura 1.6).

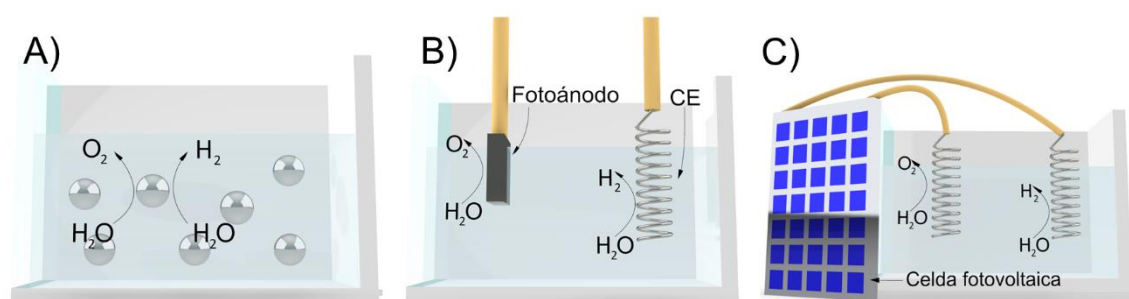


Figura 1.6. Esquema de las vías por las cuales se pueden llevar a delante la fotólisis del agua. A) fotoquímica, B) fotoelectroquímica, C) electrólisis fotovoltaica.

La vía fotoquímica (Figura 1.6.A) consiste simplemente en colocar el material en una solución acuosa e iluminarlo. Este proceso, sencillo y de bajo costo, tiene la desventaja de que el gas obtenido es la mezcla de hidrógeno y oxígeno, lo que aumenta la posibilidad de obtener las reacciones inversas. Además, una vez obtenido los productos, es necesario un paso adicional para separar el hidrógeno del oxígeno antes de poder utilizarlo.

La vía fotoelectroquímica (Figura 1.6.B) se diferencia de la vía fotoquímica en que utiliza el semiconductor como electrodo, integrándolo en un sistema electroquímico de dos electrodos. Esta configuración del sistema permite aplicar un diferencial de potencial entre

los electrodos mientras se ilumina el semiconductor, lo que aumenta la eficiencia del proceso [12]. Además, la evolución de hidrógeno y oxígeno ocurre en distintos electrodos, eliminando el problema de la separación posterior de los gases. Otra ventaja del arreglo fotoelectroquímico es la posibilidad de estudiar los procesos que ocurren en el semiconductor al ser iluminado, mediante la incorporación de un electrodo de referencia en el sistema.

Dependiendo de los semiconductores utilizados y de la celda fotoelectroquímica, la vía fotoelectroquímica puede realizarse utilizando diversas configuraciones, que se resumen en la Figura 1.7. Utilizando un solo semiconductor, el sistema se puede configurar de las siguientes maneras:

- Con un fotoánodo (semiconductores tipo-n) y un contraelectrodo, donde la evolución de oxígeno ocurre en el semiconductor (Figura 1.7.A)
- Con un fotocátodo (semiconductores tipo-p) y un contraelectrodo, donde la evolución de hidrógeno ocurre en el semiconductor (Figura 1.7.B)

Adicionalmente, el sistema puede emplear tanto un fotoánodo como un fotocátodo (Figura 1.7.C).

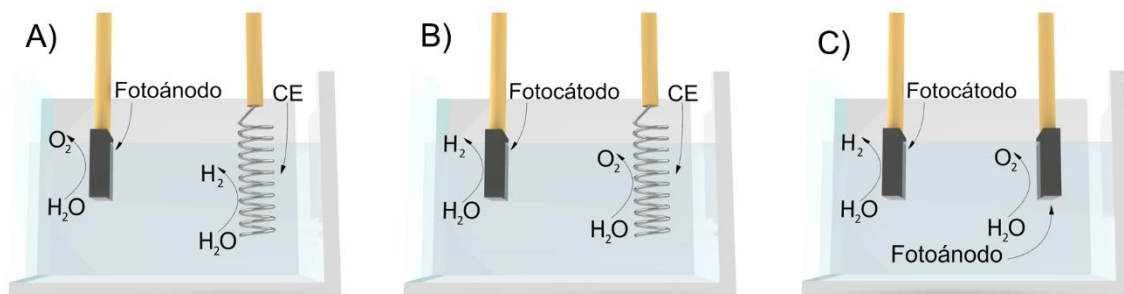


Figura 1.7 Esquema de los arreglos experimentales para la vía PEC. A) utilizando un fotoánodo, B) utilizando un fotocátodo, C) utilizando tanto fotoánodo y fotocátodo.

La vía por electrólisis fotovoltaica se diferencia de la vía fotoelectroquímica al situar el semiconductor fuera de la solución (Figura 1.6.C). Esta forma de realizar la fotólisis del agua consiste en combinar dos tecnologías preexistentes, la fotovoltaica y la electrólisis. Esto permite desacoplar el problema, ya que se puede optimizar la captura de la luz por un lado y la eficiencia de la lisis del agua por el otro. Sin embargo, tiene la desventaja de ser el más costoso.

1.3 Materiales para la fotólisis

Como se mencionó anteriormente, la primera publicación sobre la producción de hidrógeno y oxígeno mediante la iluminación de un material data de 1972, realizada por Fujishima y

Honda [9]. Utilizando electrodos de TiO_2 y Pt dentro de una celda foto electroquímica (PEC, por sus siglas en inglés), observaron que al iluminar el TiO_2 con una lámpara de xenón, se generaba una corriente correspondiente a la producción de oxígeno en el titanio e hidrógeno en el platino. Este descubrimiento abrió una nueva rama de investigación en la búsqueda de materiales capaces de realizar la fotólisis del agua. Desde entonces, se han estudiado diversos materiales para llevar a cabo esta reacción (Figura 1.8). Además del TiO_2 , otros materiales destacables incluyen el ZnO [13], el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [14] y el WO_3 [15].

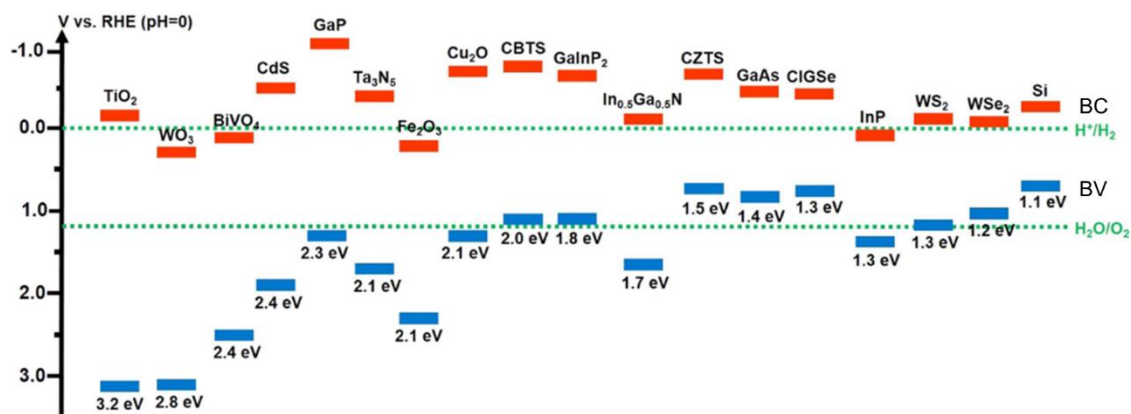


Figura 1.8 Esquema del posicionamiento de bandas para distintos materiales utilizados para la fotólisis del agua [12]

El material ideal para realizar la fotólisis del agua sería aquel capaz de convertir la luz solar en un diferencial de potencial que pueda llevar a cabo la lisis del agua, utilizando la mayor cantidad posible del espectro solar [16], [17]. Además, este material debe ser química y físicamente estable, y poseer una buena transferencia de carga. Sin embargo, hasta el momento, no se ha encontrado un único material que satisfaga todos estos criterios. Para superar las limitaciones individuales de los semiconductores, se han implementado diversas estrategias, que van desde la formación de nanocompuestos de varios semiconductores hasta la nanoestructuración, dopaje y decoración de estos. A continuación, se expondrán con mayor detalle algunas de las técnicas que se han utilizado para mejorar las características de estos materiales.

1.3.1 Nanoestructuración

Al nanoestructurar los materiales, se modifican sus propiedades de manera significativa. El cambio más evidente es el aumento del área superficial. Este cambio conlleva un aumento de la eficiencia, ya que permite una mejor separación de las cargas generadas al poder llegar a la superficie, incrementa la cantidad de luz absorbida mediante *scattering* y modifica el posicionamiento de las bandas del material [18].

Sin embargo la nanoestructuración también puede traer aparejado un aumento de la recombinación de cargas debido a defectos en la superficie, así como una disminución de la curvatura de las bandas [18].

1.3.2 Dopaje del material

El agregado de impurezas, como cationes de metales de transición o aniones como N^{3-} o S^{2-} , en la estructura química del material, es una de las técnicas más utilizadas para modificar sus propiedades [19], [20]. Este dopaje genera la creación de nuevos niveles de energía en el material, que pueden funcionar como niveles aceptores o donores, modificando así el espectro de absorción del material. Sin embargo, el dopaje también puede generar vacancias que actúan como centros de recombinación de cargas, disminuyendo la eficiencia del material.

1.3.3 Decorado del material

El agregado de un cocatalizador específico para la reacción de interés es otra de las formas de mejorar la fotólisis del agua, ya que disminuye el sobrepotencial necesario para llevar a cabo la reacción [21]. El cocatalizador extrae los e^- (o h^+ , según sea la reacción de interés) y actúa como sitio activo para llevar a cabo la reacción de evolución de H_2 (u O_2) [19].

1.4 Objetivos de la tesis

A continuación, se presenta el trabajo realizado a lo largo de esta tesis, centrado en la fotólisis del agua. Esta tesis se enmarca en un proyecto de colaboración entre YTEC, el INS, la Universidad de Mar del Plata y la CNEA. El objetivo general del trabajo fue la preparación de materiales fotoactivos nanoestructurados para la producción de oxígeno e hidrógeno. En particular se destacan los siguientes objetivos:

- Desarrollo de una celda fotoelectroquímica para poder llevar a cabo la caracterización de los materiales
- Estudio de la reactividad fotoelectroquímica de nanoestructuras de TiO_2
- Optimización de la respuesta de las nanoestructuras de TiO_2 al modificarlos por diversas vías.

En primera instancia se detalla el desarrollo realizado en el diseño y fabricación de celdas fotoelectroquímicas (capítulo 3). Luego, en el capítulo 4, se describe la síntesis y optimización de nanotubos de TiO_2 por vía electroquímica y su caracterización, tanto física como fotoelectroquímica. En el capítulo 5 se exponen las modificaciones realizadas a estos

nanotubos y a materiales mesoporosos de TiO_2 en el estudio del negro de Titania, así como el decorado superficial de los hidróxidos dobles laminares (LDHs) sobre los nanotubos.

Con el objetivo de calcular la eficiencia de los materiales, en el capítulo 6 se presenta el trabajo realizado para utilizar un espectrómetro masas para la cuantificación de los gases generados. También se detalla la utilización de un electrodo rotatorio de disco-anillo para la detección del hidrógeno generado en el contraelectrodo en la caracterización electroquímica de los fotoánodos de TiO_2 .

En el capítulo 7 se finaliza la tesis presentando las conclusiones, dando un cierre al trabajo realizado y planteando algunas cuestiones con las que se puede continuar la investigación.

Adicionalmente, en el apéndice, se describe el desarrollo de un programa en código de programación Python para la organización y análisis de los resultados obtenidos, destacando la eficiencia que conlleva el uso de programas personalizados para el análisis posterior de los datos.

1.5 Referencias

- [1] E. E. Michaelides, *Alternative Energy Sources*. in Green Energy and Technology. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. doi: 10.1007/978-3-642-20951-2.
- [2] BP p.l.c., “bp Statistical Review of World Energy,” 2022.
- [3] M. Höök and X. Tang, “Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review,” *Energy Policy*, vol. 52, pp. 797–809, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.enpol.2012.10.046.
- [4] W. S. Broecker, “Climatic Change: Are We on the Brink of a Pronounced Global Warming?,” *Science (80-.)*, vol. 189, no. 4201, pp. 460–463, Aug. 1975, doi: 10.1126/science.189.4201.460.
- [5] J. O. M. Bockris, “The hydrogen economy: Its history,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 6, pp. 2579–2588, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.026.
- [6] A. Ajanovic, M. Sayer, and R. Haas, “The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 57, pp. 24136–24154, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.094.
- [7] R. Kothari, D. Buddhi, and R. L. Sawhney, “Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 2, pp. 553–563, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.rser.2006.07.012.
- [8] EEX, “EEX Hydrogen Index,” 2023. <https://www.eex-transparency.com/hydrogen>
- [9] A. FUJISHIMA and K. HONDA, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [10] Z. Chen, H. N. Dinh, and E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting*. in SpringerBriefs in Energy. New York: Springer, 2013. doi: 10.1007/978-1-4614-8298-7.
- [11] D. R. Williams, “Sun Fact Sheet,” *Nasa*, 2022.

<https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/sunfact.html>

- [12] S. Chu *et al.*, “Roadmap on solar water splitting: Current status and future prospects,” *Nano Futur.*, vol. 1, no. 2, 2017, doi: 10.1088/2399-1984/aa88a1.
- [13] J. Kegel, I. M. Povey, and M. E. Pemble, “Zinc oxide for solar water splitting: A brief review of the material’s challenges and associated opportunities,” *Nano Energy*, vol. 54, no. October, pp. 409–428, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.10.043.
- [14] M. Mishra and D. M. Chun, “ α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 498, pp. 126–141, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.03.023.
- [15] M. B. Costa, M. A. de Araújo, M. V. d. L. Tinoco, J. F. d. Brito, and L. H. Mascaro, “Current trending and beyond for solar-driven water splitting reaction on WO₃ photoanodes,” *J. Energy Chem.*, vol. 73, pp. 88–113, 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2022.06.003.
- [16] J. Li and N. Wu, “Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 3, pp. 1360–1384, 2015, doi: 10.1039/C4CY00974F.
- [17] T. Hisatomi, J. Kubota, and K. Domen, “Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7520–7535, Jan. 2014, doi: 10.1039/C3CS60378D.
- [18] F. E. Osterloh, “Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 6, pp. 2294–2320, 2013, doi: 10.1039/c2cs35266d.
- [19] K. Maeda, “Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 12, no. 4, pp. 237–268, 2011, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001.
- [20] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, May 1995, doi: 10.1021/cr00035a013.
- [21] S. Chen, S. S. Thind, and A. Chen, “Nanostructured materials for water splitting - State of the art and future needs: A mini-review,” *Electrochem. commun.*, vol. 63, pp. 10–17, 2016, doi: 10.1016/j.elecom.2015.12.003.

2. Métodos y síntesis

2.1 Técnicas electroquímicas

Al estudiar reacciones que involucren intercambios de e^- es fundamental poder medir su flujo. Para ello se utiliza un potenciostato para poder aplicar un diferencial de potencial y medir el flujo de e^- y un conjunto de electrodos (Figura 2.1). Los electrodos son las terminaciones del potenciostato que están en contacto directo con la solución que se quiere estudiar. Dependiendo de la función que cumple cada electrodo, estos se pueden distinguir entre electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés), contra electrodo (CE) y electrodo de referencia (RE, por sus siglas en inglés). Por el WE y CE circulan los e^- hacia (o desde) las especies que se puedan reducir (u oxidar). Esto implica que mientras que en un electrodo se dé un proceso de reducción, en el otro se dará el proceso de oxidación y viceversa. Para aislar las reacciones que ocurren en los WE y CE, se puede agregar al sistema el RE (Figura 2.1). El RE permite estudiar las reacciones que ocurren en el WE (analizando la corriente que circula por el WE y CE) al referenciar el diferencial de potencial que experimenta el WE contra el RE. La selección de los electrodos es un punto importante (sino es el más importante), ya que, dependiendo del estudio de interés, se los pueden seleccionar para que tengan afinidad a dicha reacción, o sean los mismos electrodos el punto de interés.

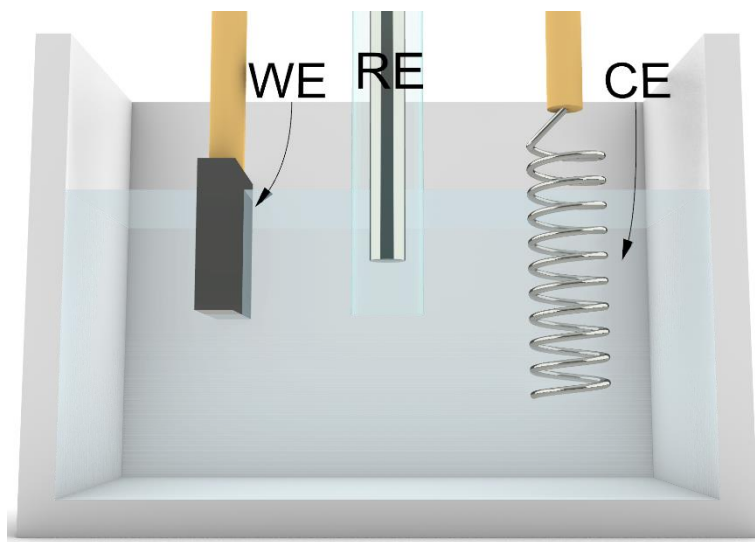


Figura 2.1. Esquema de un arreglo experimental básico para mediciones electroquímicas

A continuación, se exponen en detalle las técnicas específicas utilizadas a lo largo de la tesis. Para el estudio electroquímico se utilizó un potenciostato Autolab PGSTAT302N que se controla desde una PC con el programa “Nova 2”.

2.1.1 Voltametría lineal

La voltametría lineal (LSV, por sus siglas en inglés) consiste en modificar el potencial aplicado linealmente en el WE con respecto al RE en función del tiempo [1]. A la variación del potencial en función del tiempo se la denomina velocidad de barrido (V_b). Partiendo de un potencial inicial (E_0), la V_b se mantiene hasta alcanzar el potencial final (E_1) (Figura 2.2(a)). Dependiendo de la dirección de la LSV es posible estudiar las reacciones de oxidación ($E_1 > E_0$) o las de reducción ($E_1 < E_0$).

De encontrarse una especie cuyo E° se encuentre dentro de la ventana de potencial utilizada, esta se verá en el voltagrama como un pico. De tratarse de un pico con un aumento de la corriente, este se deberá por un proceso de oxidación (Figura 2.2(b)), mientras que si el pico muestra un descenso de la corriente este corresponde a una reducción. La apariencia de la señal obtenida está dada por la difusión de la especie en la solución. Al comenzar a oxidar (o reducir) una especie, esta genera una variación rápida de corriente, debido a las especies que se encuentran en las cercanías del electrodo. Al ir disminuyendo su concentración en las cercanías del electrodo, la corriente obtenida disminuye, teniendo una corriente final definida por la velocidad que llegan a la superficie del electrodo.

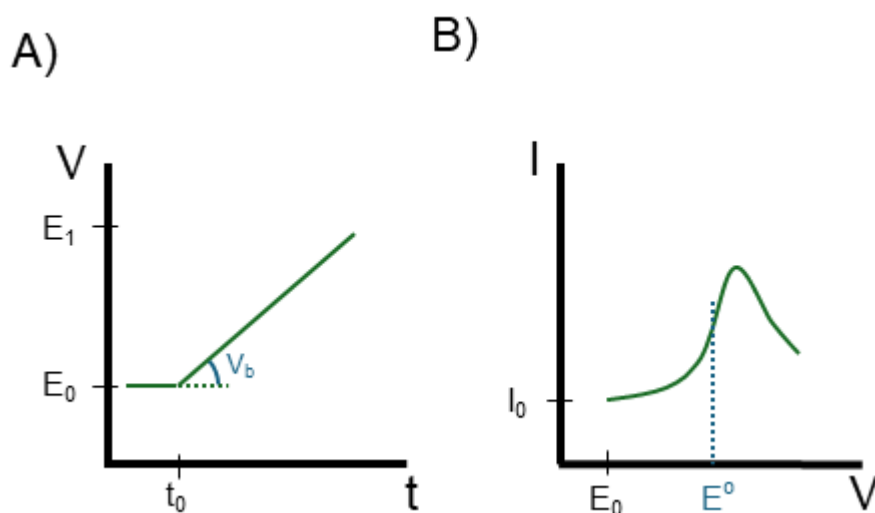


Figura 2.2 A) Perturbación del potencial aplicado en función del tiempo en la LSV, B) Respuesta de corriente en función del potencial obtenida en la LSV.

2.1.2 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) consiste en modificar el potencial aplicado linealmente en el WE con respecto al RE en función del tiempo en un proceso de “ida y vuelta” [1]. Partiendo de un potencial inicial (E_0), la V_b es mantenida hasta alcanzar un valor de potencial máximo (E_1). Al alcanzar E_1 , se invierte la V_b a $-V_b$ y se continua la

medición hasta alcanzar un segundo potencial (E_2). Al llegar al E_2 se vuelve a invertir el V_b y se repite este proceso un determinado número de veces (N_s) (Figura 2.3(a)). Este barrido de potenciales genera un voltagrama en el cual se representa la corriente obtenida en función del potencial aplicado (Figura 2.3(b)).

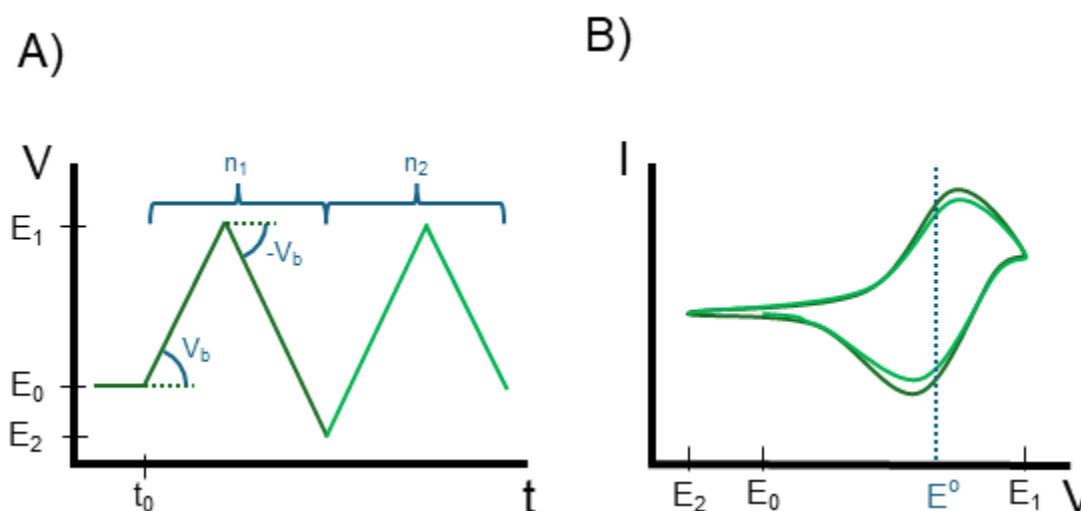


Figura 2.3 A) Perturbación del potencial aplicado en función del tiempo en la CV, B) Respuesta de corriente en función del potencial obtenida en la CV

De encontrarse una especie cuyo E° se encuentre dentro de la ventana de potencial utilizada se podrá ver en el voltagrama un par de picos, uno para la oxidación en el barrido a V_b positivas y otro para la reducción en el barrido a V_b negativas de ser la reacción reversible. La forma “cíclica” se debe a la V_b , que genera una corriente de carga en el electrodo, proporcional al V_b utilizado.

2.1.3 Cronoamperometría y cronopotenciometría

En las cronoamperometrías se parte de un potencial inicial (E_0) donde el sistema se encuentra en reposo, para luego perturbar al sistema modificando el potencial (E_1) (Figura 2.4(a)) y se registra como la corriente evoluciona en el tiempo (Figura 2.4(b)) [1]. Si E_1 aplicado alcanza para oxidar (o reducir) a una especie presente, en el momento que se aplique E_1 toda especie presente en contacto con el electrodo se oxidará (o reducirá), registrando un cambio abrupto de corriente. A medida que transcurre el tiempo, la concentración de la especie que se oxida (o reduce) en la cercanía del electrodo disminuye, por lo que también lo hace la corriente asociada al proceso, llegando a un punto en que la corriente va a estar limitada por la difusión de las especies en la solución. Esta variación de la corriente es descrita por la ecuación de Cottrell [1]:

$$I(t) = \frac{nFAD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.1)$$

Donde n es el número de electrones involucrados, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo, D el coeficiente de difusión, C_0 la concentración del analito y t es el tiempo.

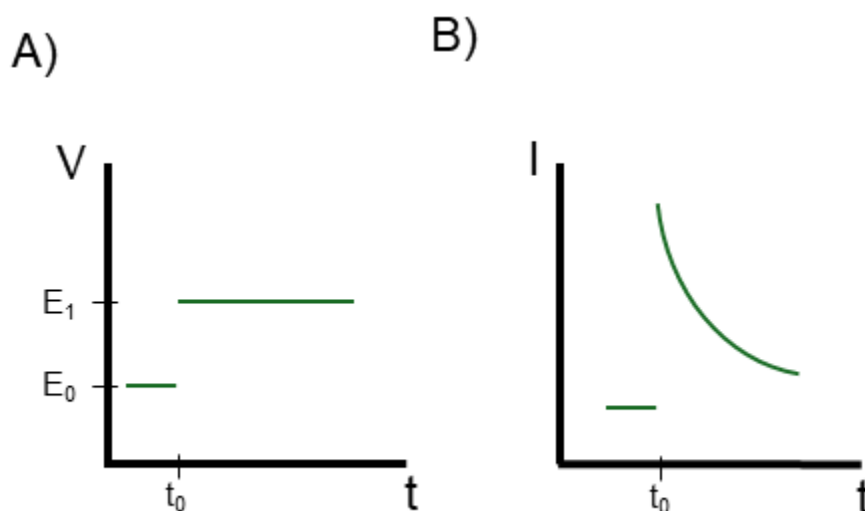


Figura 2.4 A) Perturbación del sistema en la cronoamperometría, B) Respuesta obtenida en la cronoamperometría.

En el caso de las cronopotenciometrías, la variable que se define es la corriente (I_1) y se registra el potencial que debe aplicar el potenciostato para mantener la corriente (Figura 2.5) [1].

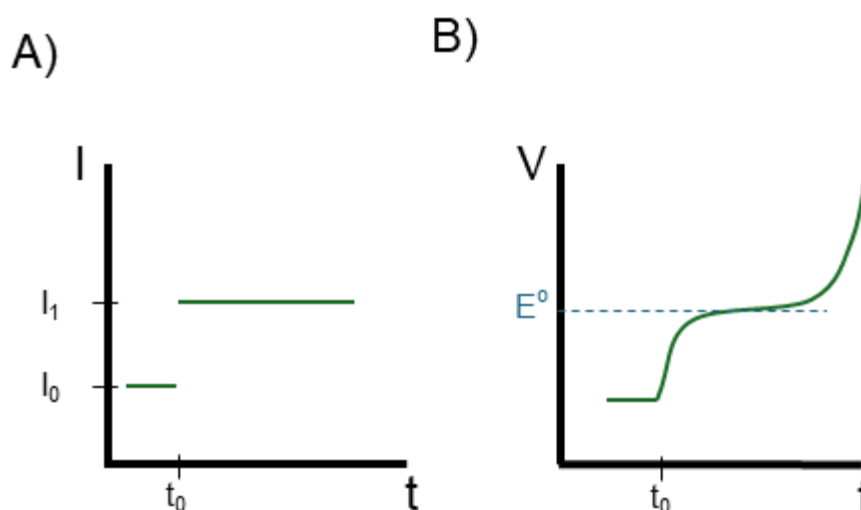


Figura 2.5 A) perturbación del sistema en la cronopotenciometría, B) respuesta obtenida en la cronopotenciometría

2.1.4 Electrodo rotatorio de Disco-Anillo

El electrodo rotatorio de disco-anillo (RRDE, por sus siglas en inglés) consiste en dos electrodos integrados a una varilla de material aislante, uno con forma de disco que se

encuentra en el centro de la varilla y un anillo concéntrico a este (Figura 2.6.A) [1]. Cuando se hace rotar el RRDE dentro de una solución se genera una convección que fuerza a la solución a pasar por el centro del RRDE hacia el borde, haciendo pasar la solución primero por el disco y luego al anillo (Figura 2.6.B).

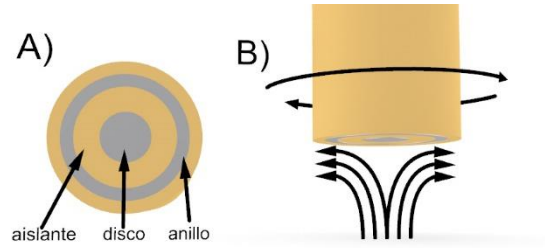


Figura 2.6 A) esquema de la vista inferior del RRDE donde se observa en el centro el electrodo disco y con el mismo color el electrodo anillo, B) diagrama del flujo de la solución al hacer rotar al RRDE en solución.

La corriente límite que circula por el disco del RRDE está definida por la ecuación de Levich [1]:

$$I_D = 0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0 \quad (2.2)$$

Esta ecuación predice que la corriente que circula por el disco es proporcional a la concentración (C_0) y a las revoluciones aplicadas (ω). Por otro lado, la corriente límite para el anillo es similar a la del disco, donde el área está dado por la relación del radio externo e interno de este:

$$I_A = 0.62nF\pi(r_{Ae}^3 - r_{Ai}^3)^{2/3}D^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0 \quad (2.3)$$

Que para simplificar la ecuación 2.3 se puede expresar esta en función de la corriente de disco:

$$I_A = I_D \frac{(r_{Ae}^3 - r_{Ai}^3)^{2/3}}{r_D^2} \quad (2.4)$$

Al tener dos electrodos a los que se les puede definir independientemente el potencial aplicado (E_{Disco} y E_{Anillo}), y registrar sus corrientes (i_{disco} y i_{anillo}), se puede obtener información de lo que ocurre en el disco al estudiar las especies que llegan al anillo. Dependiendo de las dimensiones del disco y del anillo, se puede demostrar que la corriente obtenida en ambos electrodos está relacionada por la eficiencia de recolección (N):

$$N = \frac{-I_A}{I_D} \quad (2.5)$$

2.1.5 Electrodo de referencia

En el estudio de las reacciones electroquímicas, ocurre el intercambio de e^- de un electrodo a otro, lo que implica que dos reacciones distintas están sucediendo al mismo tiempo. Para poder estudiar en detalle los procesos que ocurren en uno de los dos electrodos, definido como electrodo de trabajo (WE), se mide la diferencia de potencial aplicado en este electrodo contra un tercer electrodo por el cual no circulan electrones y cuyo potencial este fijo a lo largo del tiempo, definido como electrodo de referencia (RE) [2]. Las mediciones electroquímicas en las cuales se utiliza un RE se las refiere habitualmente como mediciones de 3 electrodos [1].

El RE al cual se estableció como el 0 de la escala, es al electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés), constituido por un alambre de platino que está sumergido en una solución de pH 0 y con burbujeo constante de hidrógeno (Pt/H_2 ($a=1$)/ H^+ ($a=1$)), estableciendo el potencial del electrodo al valor de potencial estándar de reducción del hidrógeno. Existen muchos tipos de RE, siendo la selección de este determinada principalmente por la solución en la cual se lleva a cabo el experimento. El electrodo de referencia que se utilizó en todos los ensayos realizados en la tesis fue el electrodo de plata-cloruro de plata ($Ag/AgCl$), el cual consiste en un alambre de plata recubierto por un depósito de cloruro de plata, sumergido en una solución de cloruro de potasio de concentración conocida. En nuestro caso, se utilizó una solución de cloruro de potasio saturada ($Ag/AgCl/KCl_{(sat.)}$) cuyo potencial es de 0.197 V vs. SHE [3]. Para poder comparar mediciones realizadas utilizando diferentes RE se debe tener en cuenta el 0 V de cada uno de estos (Figura 2.7).

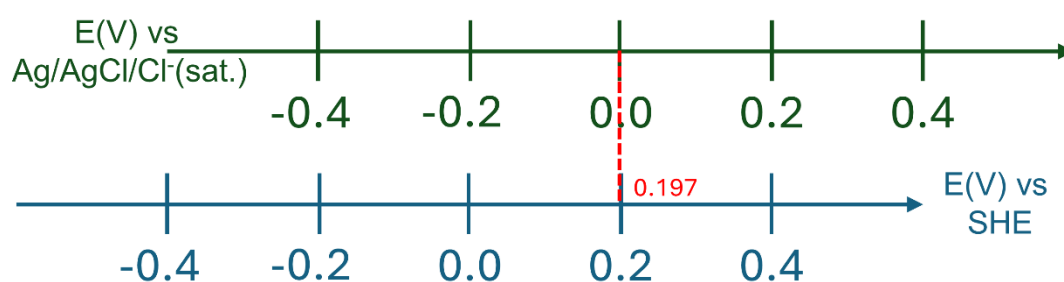


Figura 2.7 Escala de potenciales para los RE de $Ag/AgCl$, SHE, RHE.

Durante el trabajo todos los potenciales informados van a estar referidos al electrodo de $Ag/AgCl/Cl^-$ (Sat.).

2.2 Técnicas foto electroquímicas

2.2.1 Principios de la foto electroquímica

Como se comentó anteriormente, los semiconductores poseen la banda de valencia (BV) y la banda de conductividad (BC) separadas por un vacío de niveles de energía definido como *band gap* [4]. La distribución de electrones en un semiconductor está definida por la función de Fermi-Dirac, de la cual se puede obtener el nivel de Fermi de este, que para un semiconductor puro se va a encontrar entre las BV y BC (Figura 2.8.A). Al tener un semiconductor dopado, este posee estados entre las bandas. Dependiendo de la posición de estos estados, los semiconductores se pueden clasificar en dos tipos: Tipo-p, donde los estados intermedios, y por lo tanto el nivel de Fermi, están cercanos a la BV, siendo los portadores principales los h^+ (Figura 2.8.B); y los Tipo-n, donde los estados intermedios, y el nivel de Fermi, están cercanos a la BC, siendo los portadores principales los e^- (Figura 2.8.C).

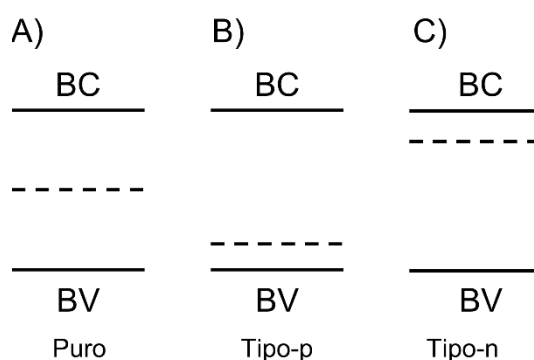


Figura 2.8 Diagrama de bandas y posicionamiento del nivel de Fermi para semiconductores: A) puros, B) Tipo-p, C) Tipo-n

Cuando un semiconductor se pone en contacto con otro material, o en nuestro caso en una solución, los niveles de Fermi de ambos sistemas se igualan (Figura 2.9). Esto genera que en la interfase del semiconductor/solución las bandas se doblen al equilibrar el nivel de Fermi con el del bulk del material [5]. En el caso de un semiconductor tipo-n, las bandas se corren para abajo dando lugar a lo que se conoce como barrera de Schottky (en la BV). Esta barrera, en definitiva, define en qué sentido logran circular las cargas, debido a que, si elevamos el nivel de Fermi del semiconductor con respecto al solvente, las bandas se desdoblarán facilitando la circulación de e^- desde el semiconductor hacia el solvente. En cambio, si el nivel de Fermi del semiconductor disminuye en relación con la solución, el doblamiento de las bandas dificulta la transferencia de e^- de la solución al semiconductor limitando la circulación de cargas.

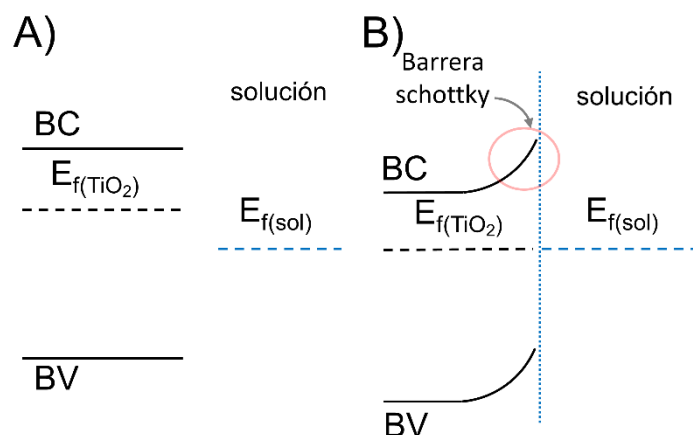


Figura 2.9 Formación de la barrera Schottky entre un semiconductor tipo-N y una solución. A) previo a su interacción. B) en contacto.

Al iluminar el semiconductor con luz de energía igual o mayor al band gap del material, e^- de la BV son excitados a la BC. Esto genera una acumulación de h^+ cerca de la interfase en la BV, con lo que se puede definir en la interfase del material cuasi niveles de fermi para los e^- y h^+ al estar iluminados [4]. Debido a que la excitación de e^- de la BC a la BV es despreciable frente a los e^- que se encontraban previamente en la BV, el cuasi nivel de fermi de los e^- es similar al posicionamiento del nivel de fermi en oscuridad. En cambio, el aumento de h^+ en la interfase genera un cuasi nivel de fermi de h^+ cercano a la BV (Figura 2.10). Esta aparición de cuasi niveles de fermi de los huecos genera la posibilidad de aceptar electrones del medio llevando a cabo reacciones de oxidación.

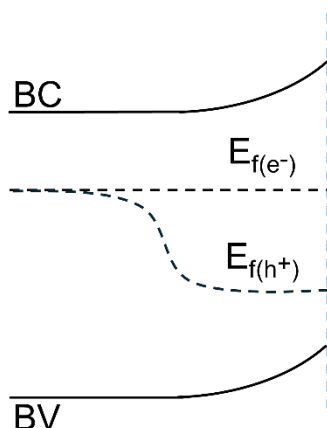


Figura 2.10 Cuasi niveles de fermi para un semiconductor tipo-N al ser iluminado el material

Al ser iluminado el semiconductor se acumulan cargas en el mismo, lo que genera una modificación de la distribución de potencial y disminuye el desdoblamiento de las bandas. Si se mide este potencial a circuito abierto, se puede observar el corrimiento hacia valores menores (Figura 2.11), cuyo desplazamiento es cercano a la diferencia del nivel de fermi en oscuridad al de banda plana (sin contacto con la solución) (Figura 2.9).

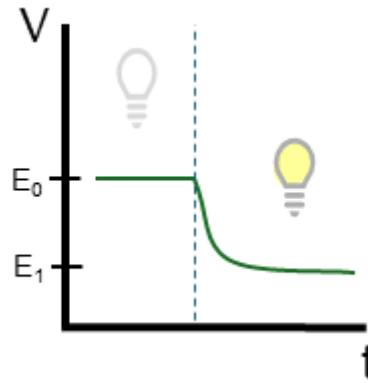


Figura 2.11 Esquema de la variación del potencial a circuito abierto al iluminar a un semiconductor tipo-N, E_0 es el potencial a circuito abierto en oscuridad, E_1 es el potencial a circuito abierto bajo iluminación.

2.2.2 Voltametría lineal con luz

La medición de voltametría lineal con luz se debe realizar conociendo previamente qué tipo de semiconductor se trata. En el caso de un semiconductor tipo-n, se debe realizar la medición partiendo del potencial a circuito abierto bajo iluminación ($OCP_{iluminado}$, por sus siglas en inglés) hacia potenciales mayores ($E_{OCP} < E_{final}$) [3]. A medida que se aumenta el diferencial de potencial aplicado, se aumenta el desdoblamiento de las bandas, mejorando la remoción de los e^- fotoexcitados, disminuyendo la probabilidad de recombinación, lo que aumenta la corriente observada [4]. Cuando el potencial aplicado logra remover todos los electrones fotogenerados, la corriente observada se estabiliza en un *plateau* (Figura 2.12). De tratarse de un semiconductor tipo-p la descripción es análoga, con la diferencia que el E_{final} es menor al E_{OCP} , el portador que se remueve al variar el potencial son los h^+ , y se obtiene una fotocorriente catódica.

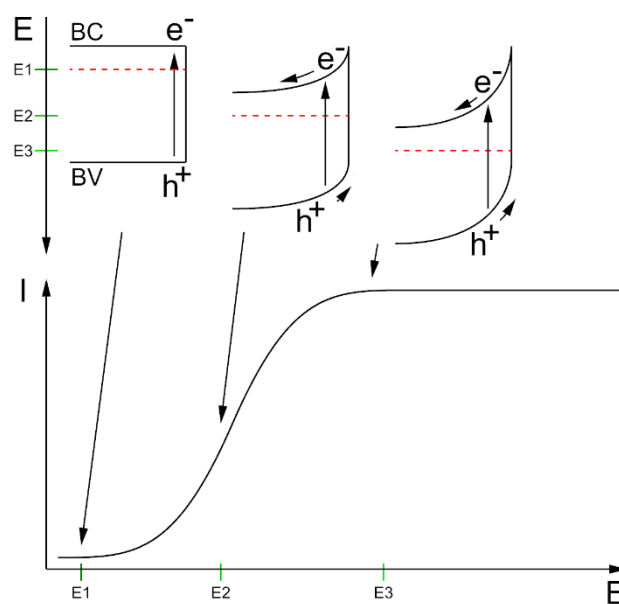


Figura 2.12 Esquema del diagrama de bandas de un semiconductor tipo-N al estar iluminado durante la variación del potencial aplicado y la curva de voltametría lineal que se obtendría

En caso de aplicar un diferencial de potencial al cual se produzca una reacción en oscuridad, mientras la muestra es iluminada, la corriente observada será la suma de ambas corrientes.

2.2.3 Cronoamperometría con y sin luz

En la cronoamperometría con y sin iluminación, a diferencia de la cronoamperometría en oscuridad en donde se modifica el potencial inicial ($E_0 \rightarrow E_1$) y se mide la perturbación en la corriente, en esta se aplica un diferencial potencial constante (E) y se alterna la llegada de luz a la muestra. Al aplicar un E sin iluminar a la muestra, la corriente obtenida estará dada por la posibilidad o no de que ocurra una reacción química a ese potencial (I_{oscuras}). Al iluminar la muestra, esta generará pares e^-/h^+ , y de poder ocurrir alguna reacción química, esto se verá reflejado en un aumento en módulo de la corriente ($I_{\text{iluminado}}$) [4]. En el caso de un semiconductor tipo-n donde los portadores mayoritarios son los e^- , los h^+ se quedan en la superficie del material dando lugar a la oxidación, por lo que $I_{\text{iluminado}} > I_{\text{oscuras}}$ (Figura 2.13). Cabe mencionar que $I_{\text{iluminado}}$ es la suma de la corriente generada al iluminar y la corriente de base en oscuridad.

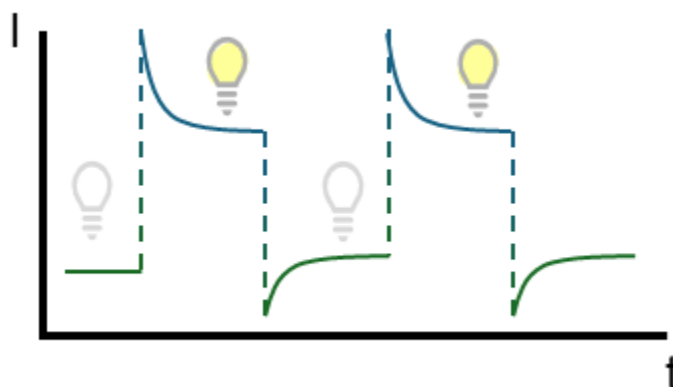


Figura 2.13 Cronoamperometría al alternar la iluminación a la muestra.

Con esta técnica se puede observar el tiempo transitorio (τ) que tardan las cargas en recombinarse. En el tiempo inicial en que se ilumina la muestra, los h^+ generados en la superficie son utilizados para llevar a cabo la reacción, observando un aumento abrupto de la corriente (Figura 2.13). Sin embargo, al continuar iluminando, el aumento de pares e^-/h^+ lleva a un aumento de la probabilidad de recombinación, disminuyendo la corriente. Luego de un tiempo, la corriente se estabiliza al estar en equilibrio la recombinación de cargas con la reacción química que se produce.

$$\ln D = -\frac{\tau}{t} \quad (2.6)$$

$$D = \frac{(I_t - I_f)}{(I_i - I_f)} \quad (2.7)$$

Utilizando las ecuaciones (2.6) y (2.7) donde I_i es la corriente inicial, I_f es la corriente estabilizada y I_t la corriente a un tiempo t , es posible determinar el valor de τ al encontrar el t para que $\ln D$ sea igual a -1 [6]

2.2.4 Fotocorriente obtenida en función de la longitud de onda (respuesta espectral)

Debido a que el espectro de absorción del material no necesariamente coincide con el band gap electrónico del material [7], la obtención de la relación de corriente-longitud de onda incidente es una información importante en el estudio de los materiales para la fotoelectroquímica. A diferencia de la cronoamperometría con y sin luz, donde observamos la variación de corriente de la muestra al ser iluminada, al utilizar un monocromador para barrer el espectro y aplicar un diferencial de potencial constante a la muestra, podemos observar qué longitudes de onda influyen a la corriente obtenida (Figura 2.14).

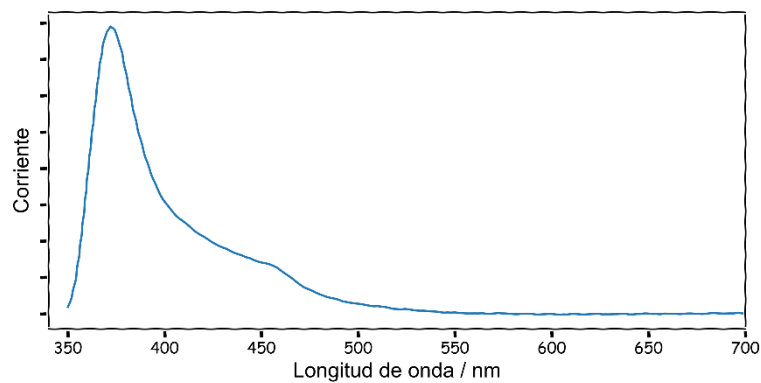


Figura 2.14 Fotocorriente obtenida en función de la longitud de onda

De conocer cuántos fotones llegan al material por longitud de onda, se puede determinar por este método la eficiencia de la corriente de fotón incidente (IPCE, por sus siglas en inglés) dada por la ecuación:

$$IPCE(\lambda) = \frac{|I (mA cm^{-2})| \times 1239.8 (V nm)}{P_{mono} (mW cm^{-2}) \times \lambda (nm)} \quad (2.8)$$

En donde I es la densidad de corriente obtenida a dicha longitud de onda, 1239.8 V nm proviene de la multiplicación de la constante de Plank y la velocidad de la luz, P_{mono} es la potencia a una dada longitud de onda y λ es la longitud de onda que se está estudiando.

2.2.5 Montaje experimental para las mediciones fotoelectroquímicas

A continuación, se describe el arreglo experimental con el que se llevaron adelante las mediciones fotoelectroquímicas. Para las caracterizaciones fotoelectroquímicas, es necesario un potenciostato, una fuente de luz y una celda fotoelectroquímica (PEC, por sus siglas en inglés). El potenciostato utilizado durante la tesis fue un Autolab PGSTAT302N con el controlador Nova 2.1. Como fuente de luz se contó con una lámpara de xenón de 150 W en CNEA, mientras que en YTEC se utilizó un simulador solar LED Oriel VeraSol (Figura 2.15). La PEC utilizada fue de diseño propio, cuyo desarrollo será presentado en el capítulo siguiente.

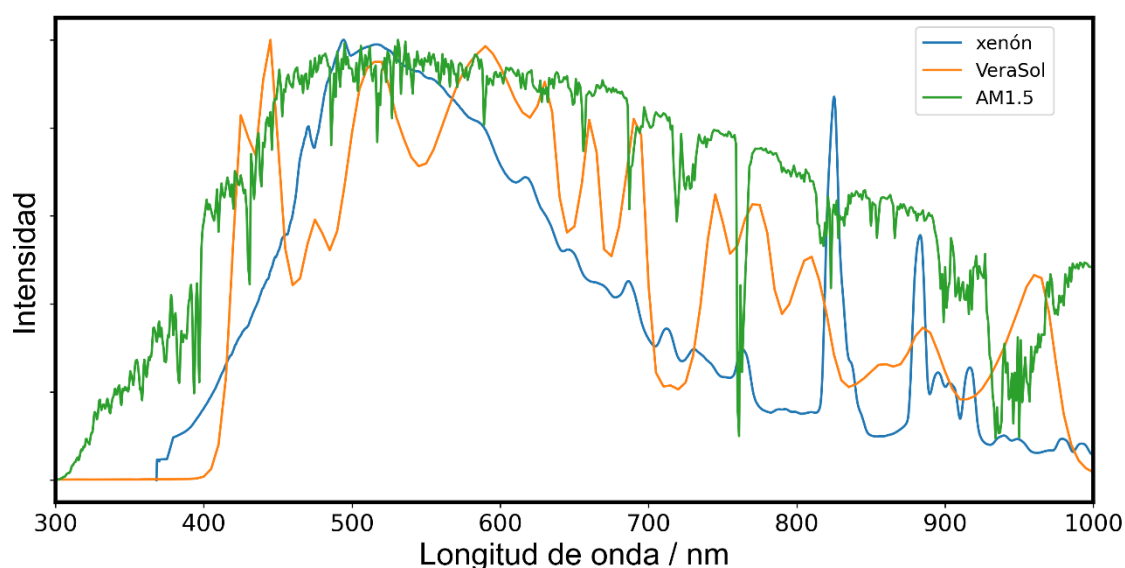


Figura 2.15. Espectro de luz normalizados para las distintas fuentes de luz. El espectro AM 1.5 fue obtenido de ASTM G-173 [8]; el espectro del Oriel VeraSol fue proporcionado por el fabricante; el espectro de la lámpara de xenón fue medido utilizando un espectrofotómetro Oceanoptics.

Frente a la salida de luz se colocó una base, sujeta a un pie universal, para poder colocar la PEC. Sobre la PEC se colocaron pinzas de laboratorio para sostener los cables que salen del potenciostato y que estos no hagan fuerza sobre los electrodos. Frente a la salida de la lámpara se colocó una lámina para bloquear la llegada de luz a la PEC mientras que no se realizan mediciones que requieran de iluminación, cumpliendo la función de un obturador manual.

Para definir la distancia lámpara-PEC fue necesario precalentar la fuente de luz al menos 30 minutos para garantizar la estabilidad del espectro emitido [3]. Una vez transcurrido este tiempo se definió a qué distancia se debía colocar la PEC para que la intensidad de luz que llegue a la muestra sea equivalente a AM 1.5 (100 mW/cm^2).

Para el caso del simulador solar Oriel se siguió lo indicado por el fabricante que consiste en colocar a 20,3 cm la muestra de la lámpara. Esto es corroborado con un cuadrado de 5,1 x

5,1 cm² impreso en una lámina, debido a que en la posición óptima la luz ilumina nítidamente la totalidad del cuadrado. Esta distancia es marcada en la base, para asegurar que en el intercambio de muestras la celda vuelva a ser colocada en la misma posición.

En el caso de la lámpara de xenón, para definir la distancia y altura, se fabricó un separador con una impresora 3D para garantizar que la posición en que se colocaba la celda se mantuviera constante luego de cambiar las muestras. Utilizando un fotodiodo de silicio previamente calibrado (Hamamatsu S1133) se ajustó la potencia de la lámpara. Dicho fotodiodo fue calibrado en el laboratorio de *energía solar* de CNEA obteniendo la corriente que circula al aplicar una diferencia de tensión de 0 V mientras era iluminado con una lámpara de xenón con filtro AM 1.5. Para replicar la potencia que llega al fotodiodo utilizando la lámpara de xenón, este es colocado en la PEC en el lugar donde iría la muestra y se reguló la potencia de la lámpara hasta obtener la misma corriente al ser iluminado mientras se aplicaba una cronoamperometría de 0 V.

Definida la distancia, y la potencia de la lámpara en el caso de la de xenón, se agrega al compartimiento principal una solución acuosa 0.1 M de Na₂SO₄ hasta llenar $\frac{3}{4}$ del volumen de la PEC. El cartucho con el alambre de Pt se coloca en el compartimiento posterior, y la muestra a caracterizar se coloca en el cartucho y en la misma posición en la que se encontraba el fotodiodo. En el agujero lateral del cartucho que posee la muestra se inserta el electrodo de referencia de Ag/AgCl, asegurando que el tapón de vidrio poroso se encuentra sumergido en la solución. Con la PEC armada se la coloca en la misma posición en la base, y se conectan los electrodos con sus respectivos conectores al potencióstato (muestra al WE, el electrodo de Ag/AgCl al RE, y un alambre de Pt al CE), utilizando las pinzas de laboratorio para sostener los conectores de los cables, teniendo como sistema final el observado en la Figura 2.16.

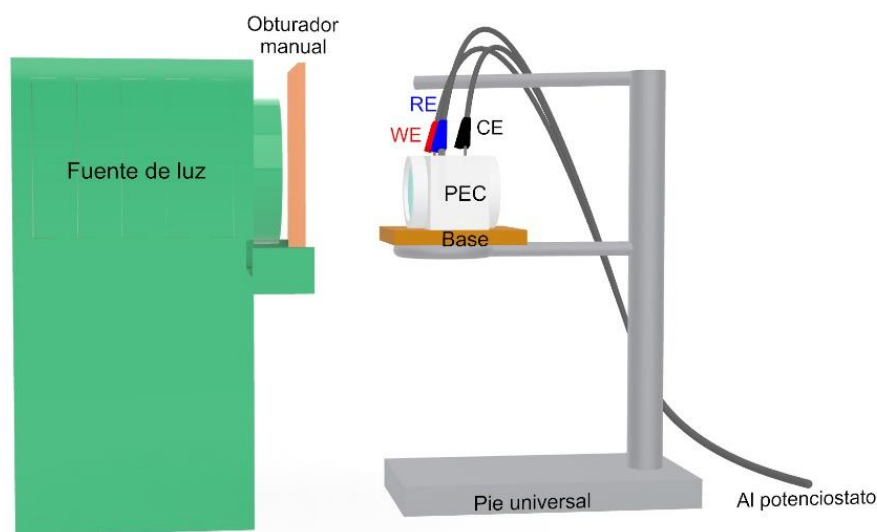


Figura 2.16 Esquema del montaje experimental utilizado para las mediciones fotoelectroquímicas

2.2.6 Observaciones del set-up experimental

Es importante tener en cuenta que la calibración de la distancia entre la lámpara de xenón y la PEC no fue la ideal. En la Figura 2.17 se puede observar la corriente en función de la longitud de onda que genera un fotodiodo de silicio vs la que genera una muestra de TiO_2 bajo la irradiación de una lámpara de xenón. Se puede observar que los máximos de corriente obtenidos se encuentran en distintas regiones, lo que genera que el foco de la calibración se encuentre desviada de la región de interés. Esto se debe a que la tecnología utilizada para la calibración de la distancia (silicio) no absorbe en la misma región que las muestras caracterizadas (TiO_2), visible lejano vs UV-visible cercano, lo que dificulta la comparación de los resultados obtenidos en esta tesis con la bibliografía [3]. A pesar de ello, la lámpara de xenón es ampliamente reconocida como una alternativa razonable a un simulador solar [3]. Llevar a cabo la calibración previa a las mediciones garantiza que los resultados obtenidos puedan ser comparables entre sí. A su vez el simulador solar Oriel tampoco garantiza una comparación directa con el espectro AM 1.5 para las muestras de TiO_2 , debido a que carece de radiación UV, crítica para el estudio de nuestras muestras (Figura 2.15).

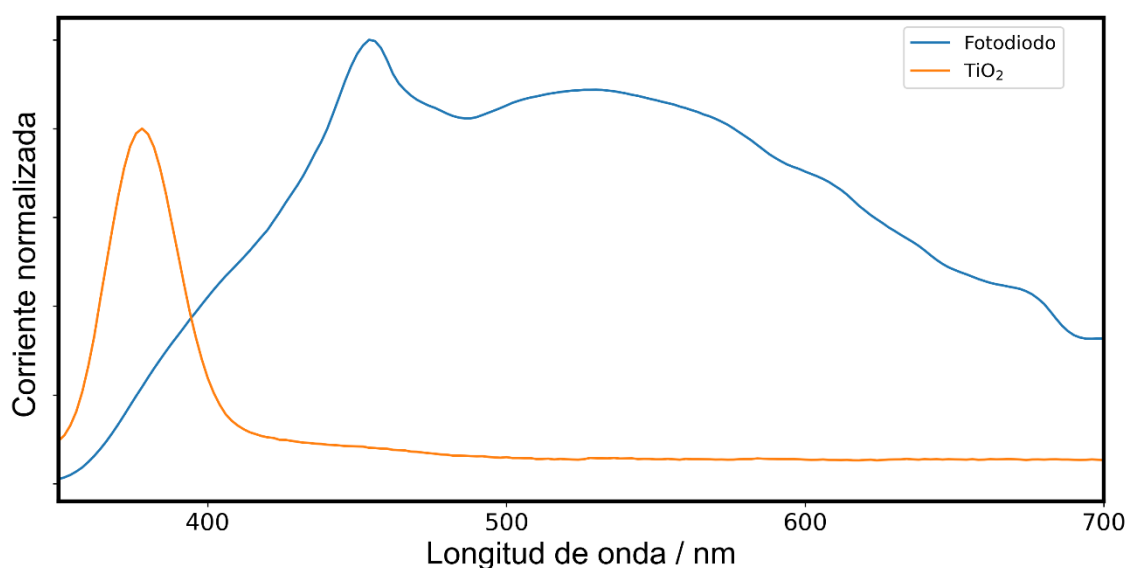


Figura 2.17 Corriente por longitud de onda obtenida utilizando una lámpara de xenón con el fotodiodo y el TiO₂.

2.2.7 Caracterización fotoelectroquímica

Habiendo calibrado la distancia entre la fuente de luz y la PEC, la caracterización fotoelectroquímica consistió en un protocolo de mediciones en serie en una solución acuosa 0.1 M de Na₂SO₄ [3]. En primera instancia se midió el potencial a circuito abierto bajo iluminación (OCP, por sus siglas en inglés). Al iniciar la medición la muestra se encuentra en oscuridad y luego se la ilumina para poder observar la variación de potencial que presenta el material al ser iluminado. Obtenido el valor de OCP_{iluminado}, se aplica dicho diferencial de potencial por 30 segundos, mientras se bloquea la fuente de luz. Pasado este tiempo, se realiza una primera voltametría lineal en oscuridad desde el OCP_{iluminado} hasta 1.4 V vs Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹. Completada la voltametría en oscuridad se vuelve a aplicar el OCP_{iluminado} mientras que se ilumina la muestra por 2 minutos para estabilizar a la muestra. Luego, se realiza una segunda voltametría lineal en este caso bajo iluminación desde el OCP_{iluminado} hasta 1.4 V vs Ag/AgCl a 10 mV s⁻¹. Al completar la voltametría con luz, se aplica un diferencial de potencial de 0.5 V vs Ag/AgCl y se deja reposar al sistema en oscuridad. Tras la estabilización de la corriente, se empieza a registrar la misma, alternando cada 50 segundos la llegada de luz a la muestra con el obturador manual (comenzando en oscuridad) durante 5 minutos. En la Figura 2.18 se presenta un esquema reducido de la secuencia realizada en la caracterización fotoelectroquímica.

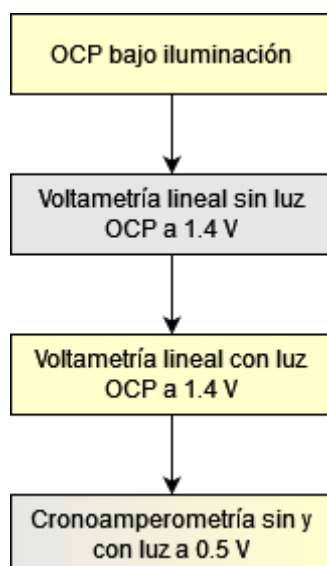


Figura 2.18 Resumen del conjunto de mediciones realizadas para la caracterización fotoelectroquímica.

2.3 Caracterización de los productos

2.3.1 Espectrómetro de masas

La espectrometría de masas es uno de los métodos más populares para identificar y cuantificar sustancias químicas [9]. Este método consiste en analizar la composición química de gases (o de sólidos y líquidos volatilizados) en una atmósfera de baja presión. La muestra que llega al equipo es ionizada, lo que puede provocar la ruptura de las moléculas. La ionización y consecuentemente la ruptura de las moléculas en fragmentos más chicos generan una distribución de iones con relación masa-carga (m/z) característico, con lo que se puede determinar la procedencia de dichos iones.

Entre los distintos métodos que se disponen para poder separar los iones generados por su m/z , el cuadrupolo consiste en cuatro barras paralelas en un arreglo cuadrado. Cada par de barras opuestas están conectadas entre sí y se aplica entre ellas un potencial modulado. Variando el potencial y la frecuencia del cuadrupolo se pueden filtrar los iones generados para dejar pasar iones con m/z específico.

Separados los iones por su m/z estos llegan a un detector. Una de las posibles vías para su detección consiste en un multiplicador de electrones secundarios. Este detector genera una cascada de electrones al llegar un ion al detector, aumentando así la señal que se genera.

Variando la selección de m/z con el cuadrupolo, se pueden obtener diversas formas de representar la información. Si se barren los m/z con el cuadrupolo se obtiene el espectro de masas clásico (Figura 2.19.A). Otra forma consiste en definir puntualmente los m/z que se

quieren adquirir (Figura 2.19.B). Asimismo, esta señal se puede representar en cuentas en función de m/z o cuentas en función del tiempo para diversos m/z .

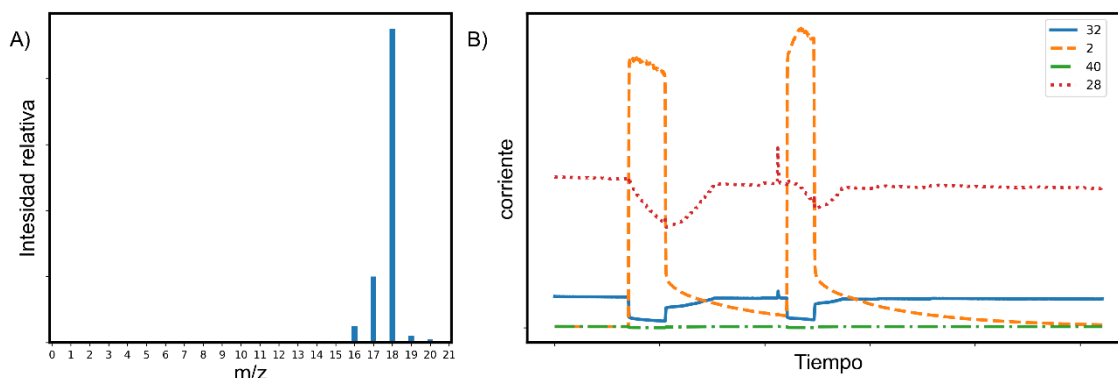


Figura 2.19 A) Espectro de masas representado por señal vs m/z , B) Espectro de masas representado por señal vs tiempo de determinados m/z .

Las mediciones realizadas con el espectrómetro de masas en la tesis fueron hechas utilizando un equipo pensado para realizar espectrometría de masas electroquímica diferencial [10] (DEMS, por sus siglas en inglés) que se encontraba en el grupo de trabajo en CNEA. El funcionamiento del DEMS consiste en acoplar una celda electroquímica a una cámara de vacío, separado la solución por una membrana porosa, lo que permite el paso de parte de los productos generados en la celda electroquímica a la cámara de vacío para ser detectados posteriormente por el espectrómetro de masas.

2.3.2 Montaje experimental para utilizar el espectrómetro de masas

Para acoplar la PEC junto al espectrómetro de masas para analizar los gases generados se utilizó el arreglo presentado en la Figura 2.20. Durante la preparación de la PEC utilizada para llevar a cabo la medición (3.3), las paredes de los cartuchos que sostenían los electrodos fueron recubiertos con *Parafilm* para lograr sellar la celda al introducirlos. Adicionalmente, al cartucho que poseía el electrodo de trabajo se le enroscan dos mangueras. La manguera próxima al electrodo se unió a una llave de paso para luego poder ser conectada al espectrómetro de masas. La manguera más alejada fue conectada a la línea de nitrógeno a través de un regulador.

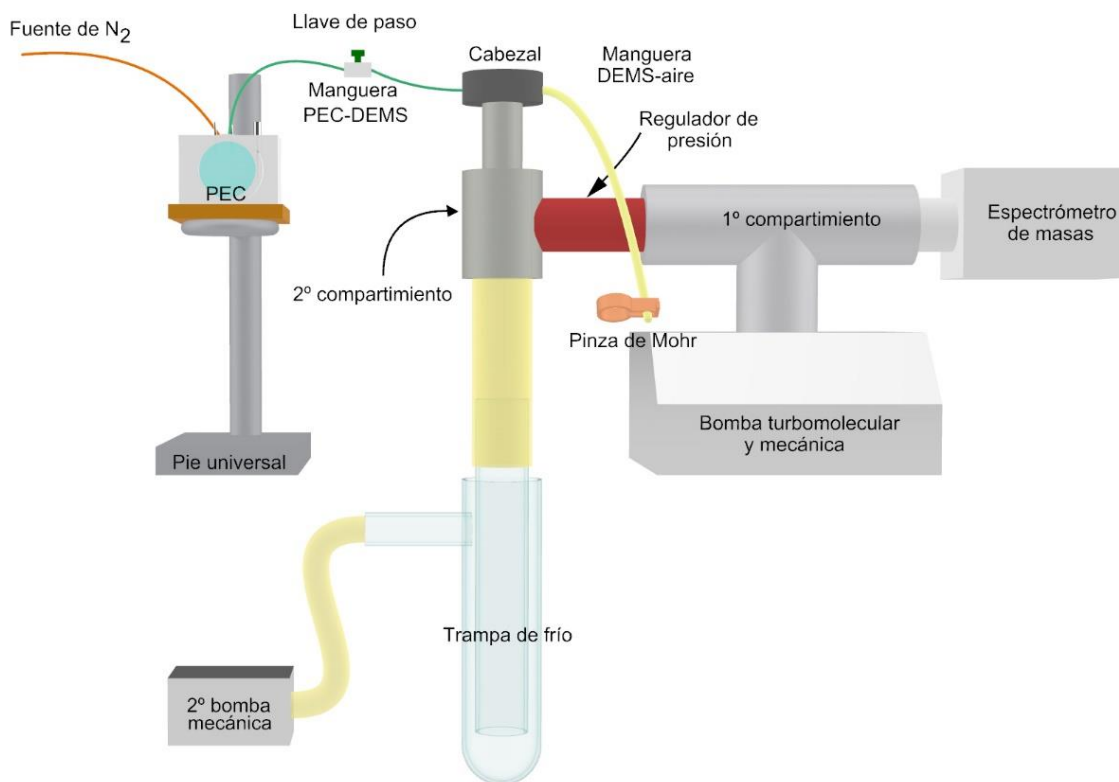


Figura 2.20 Esquema del montaje experimental utilizado para las mediciones con el espectrómetro de masas.

El equipo consiste en un espectrómetro de masas (Pfeiffer) conectado a un primer compartimento donde se realiza vacío mediante el conjunto de una bomba turbomolecular y una mecánica. Mediante un regulador, se une el primer compartimiento a un segundo compartimiento el cual posee un cabezal para unir con las celdas electroquímicas. En la segunda cámara se realiza vacío mediante una bomba mecánica a través de una trampa de frío.

Para poder conectar la PEC con el DEMS, se colocó al cabezal del segundo compartimiento un acople para poder conectar dos mangueras. Entre medio del acople y el cabezal del DEMS fue colocado una membrana la cual permite el flujo de gases, pero no de líquidos para evitar, por seguridad, el ingreso de estos a la cámara de vacío. Una de las mangueras que se une al acople se une a la PEC con una llave de por medio, mientras que la otra manguera queda suelta y es estrangulada con una pinza de Mohr.

El día previo a realizar las mediciones se deben prender las bombas de vacío del compartimento principal del DEMS asegurándose que el regulador de presión esté cerrado. Al día siguiente se corrobora que la presión del compartimento principal haya llegado a valores entre 10^{-7} y 10^{-8} mbar. Luego, con las dos mangueras conectadas al cabezal cerradas, se prende la bomba mecánica conectada al segundo compartimiento.

Corroborado de que no haya pérdidas, se añade nitrógeno líquido a la trampa de frío, y se verifica que la presión del segundo compartimiento alcance los 3×10^{-1} mbar.

Alcanzadas las presiones en ambos compartimientos, los filamentos del espectrómetro de masas son prendidos. En paralelo se empieza a desgasificar la PEC con nitrógeno teniendo la manguera que llega a la llave de paso hacia el DEMS desconectada. Una vez terminado de desgasificar la celda, se conecta la manguera a la llave de paso con esta cerrada. De la manguera que da al aire se quita la pinza de Mohr y se deja ingresar aire al compartimiento secundario del DEMS. Al ajustar el regulador de presión que conectan ambos compartimientos, se consigue que parte de la atmósfera del compartimiento secundario, pase al compartimiento principal, aumentando la presión en este, logrando detectar las especies presentes con el espectrómetro de masas.

En el momento de realizar la medición, se empieza a registrar las señales del espectrómetro de masas. Obtenida la línea de base se cierra la manguera con la pinza de Mohr y en simultáneo se abre la llave de la manguera que conecta a la PEC. De estar correctamente armado el arreglo, en el momento de transición las señales provenientes del aire disminuyen (oxígeno y argón) y la señal de nitrógeno y agua aumentan. Corroborado el correcto armado, se cierra la llave de paso, se abre la pinza de Mohr y se vuelve a burbujear con nitrógeno la celda. En estas condiciones se puede empezar a realizar mediciones. De querer unir el espectrómetro de masas con la caracterización fotoelectroquímica, la calibración distancia PEC-lámpara se debe realizar previo a unir la celda al arreglo del DEMS.

2.3.3 Observaciones

Al tener la PEC utilizada un tabique en el medio, luego de agregarle la solución se generan dos compartimientos de gases. Al burbujear la PEC estando sellada, se genera un diferencial de presión entre los compartimientos y se verá una diferencia de altura de la solución en la PEC. De no lograr un buen sello, al burbujear la solución el nivel de esta no se verá afectada. De igual manera, cuando se conecta la manguera al vacío de DEMS, si el nivel de la solución no se ve afectado es un indicador de que no se logró un buen sellado.

2.4 Caracterización estructural

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite obtener información de la topografía de la superficie, como también su composición química [11]. La técnica consiste en bombardear a la muestra con electrones de alta energía, que interactúan con los átomos de la materia y pueden producir la liberación de electrones secundarios al arrancar electrones de la muestra. Si se barre el haz de electrones a lo largo de la muestra y registran los electrones secundarios que se emiten se puede construir una imagen topográfica de la misma (Figura 2.21).

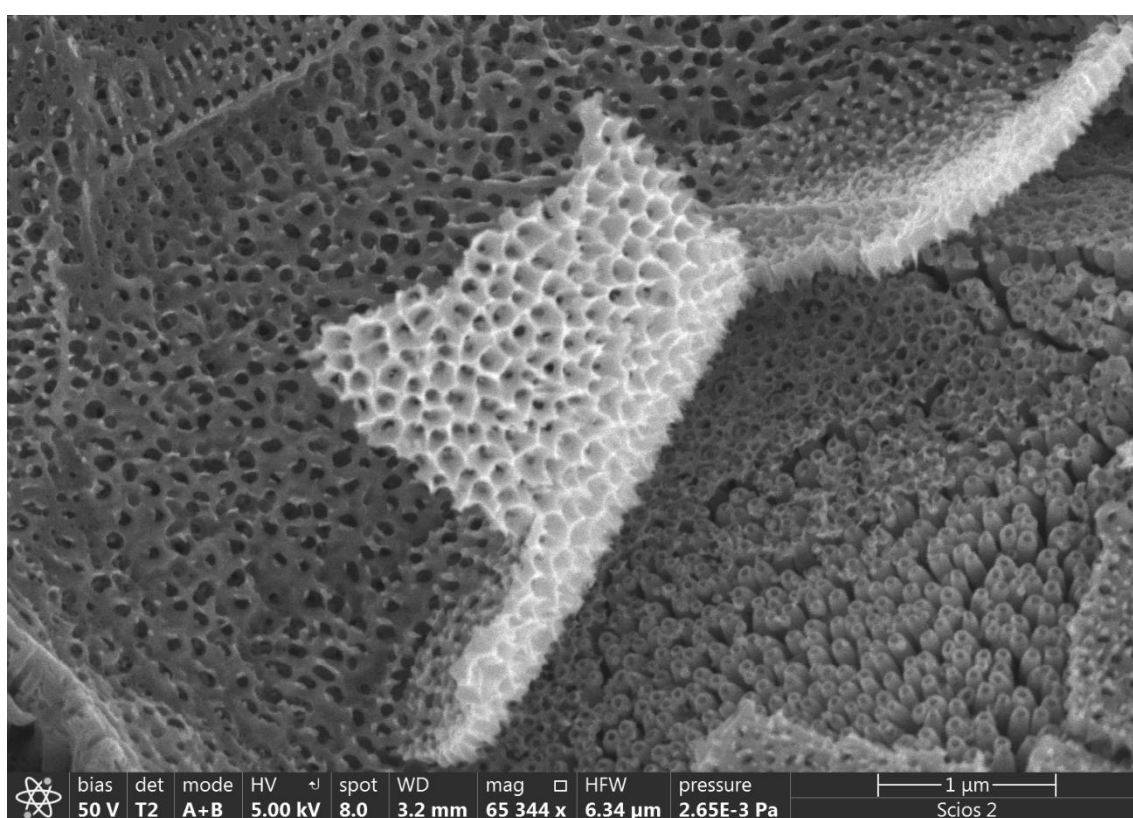


Figura 2.21 Imagen SEM de nanotubos de dióxido de titanio

Las imágenes SEM obtenidas en la tesis fueron adquiridas en un microscopio electrónico de barrido FEI Scios 2 de YTEC. Las imágenes SEM fueron procesadas con ImageJ para obtener las dimensiones de las muestras, llevando a cabo un promedio de diversas mediciones.

2.4.2 Espectroscopía UV-Vis y diagramas de Tauc

La reflectancia difusa es una de las metodologías que se utiliza para estudiar las propiedades ópticas de muestras [3], [12]. Al irradiar con luz una muestra, los fotones pueden ser absorbidos (absorbancia), reflejados (reflectancia) o continuar sin interactuar con la muestra (transmitancia). En la técnica clásica de absorbancia, se mide la transmitancia que ocurre en la muestra a bajas concentraciones, y al aplicar la ley de Lambert-Beer (2.9), uno obtiene la absorción a las distintas longitudes de onda según la ecuación:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon lc \quad (2.9)$$

Donde A es la absorbancia de la muestra a una dada longitud de onda, I es la intensidad de luz transmitida, I_0 es la intensidad de luz emitida, ϵ el coeficiente de absortividad molar, l el paso óptico y c la concentración.

Sin embargo, cuando se quiere trabajar con polvos o sustratos opacos, se debe trabajar con la luz reflejada. Para ello se utiliza una esfera integradora que recolecta la luz reflejada en todos los ángulos (Figura 2.22).

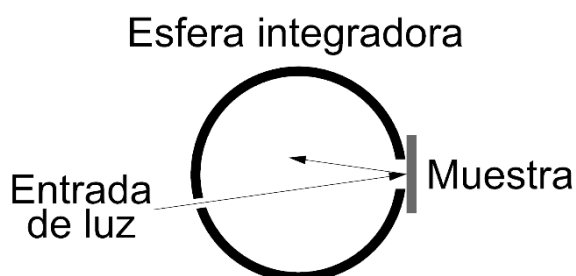


Figura 2.22 Esquema de la configuración utilizada al trabajar con el arreglo de reflectancia difusa

Para obtener información de absorbancia de las mediciones de reflectancia difusa uno debe utilizar la función de Kubelka-Munk [12]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{a}{s} \quad (2.10)$$

En donde R es la fracción de luz reflejada, a es la constante de absorción y s la constante de dispersión. Los gráficos que se obtiene son espectros de F(R) en función de la longitud de onda (Figura 2.23).

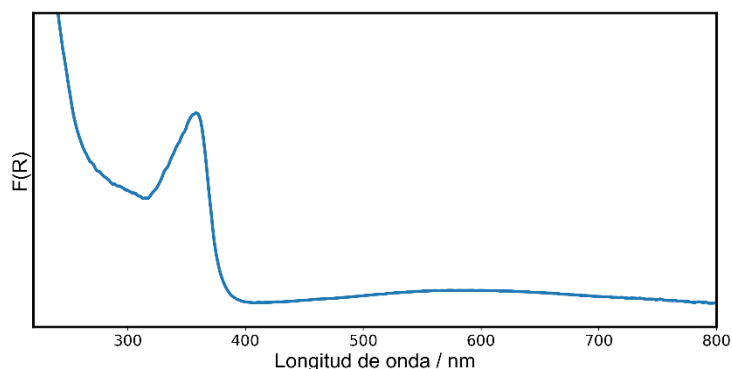


Figura 2.23 $F(R)$ en función de la longitud de onda para muestras de titanio

Durante la tesis las mediciones de reflectancia difusa fueron realizadas con un espectrofotómetro Shimadzu 2600/2700 utilizando una esfera integradora (ISR-2600). Para el blanco se utilizó BaSO_4 y las mediciones se realizaron entre 220 y 800 nm.

En 1966 Tauc desarrolló un método por el cual a partir del espectro de absorbancia poder obtener la energía del band gap de un semiconductor [13]. Dicho método consiste en graficar $(ah\nu)^{1/n}$ vs. $h\nu$, en donde a es la absorbancia, h la constante de plank, ν la frecuencia del fotón y n un valor que depende si la transición es directa ($n = 0.5$) o indirecta ($n = 2$). Para el caso del TiO_2 (anatasa) la transición es indirecta. Cuando los datos provienen de reflectancia difusa a es reemplazado por $F(R)$ [14]. Obtenido el gráfico, se traza una recta tangente el pico fundamental y una segunda recta es trazada a la pendiente que se encuentra por debajo del pico fundamental (Figura 2.24). La intersección de ambas rectas provee el valor estimado del band gap óptico del material.

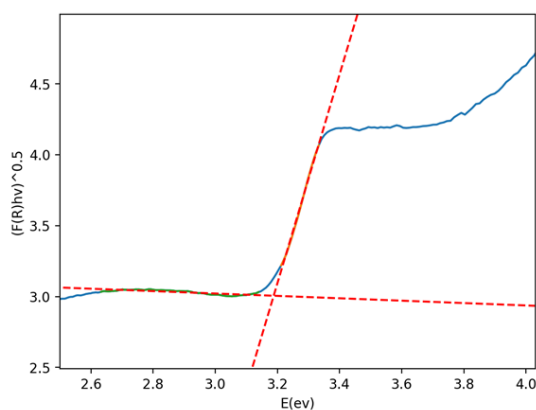


Figura 2.24 Diagrama de Tauc con las rectas tangentes trazadas para determinar el band gap de un semiconductor

2.4.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se utiliza para obtener información del tipo de uniones químicas que se encuentran en la superficie del material al estudiar sus vibraciones [15]. La técnica

consiste en irradiar a la muestra con fotones y observar la energía de los fotones que son liberados (Figura 2.25).

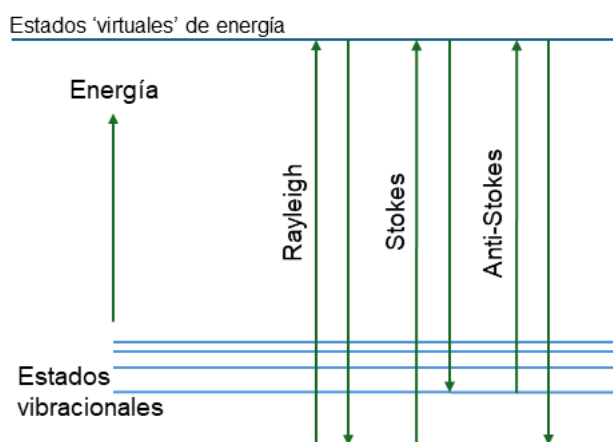


Figura 2.25 Esquema de las posibles rutas de liberación de energía observadas en Raman.

Tres tipos de fotones con distinta energía se pueden liberar al excitar a la muestra: los que se emiten con la misma energía con la que fue excitado al material, debido a que el e^- decae al mismo estado original; los que se emiten con menor energía con la que fue excitado al material (Stokes), porque el e^- decae a un nivel de vibración superior; o los que se emiten con mayor energía con la que fue excitado al material (anti-Stokes), porque el e^- fue excitado desde un nivel superior y decae al nivel basal. Al analizar los fotones generados con distintas longitudes de onda que la inicial se logra obtener información de los modos vibracionales, siempre y cuando, estos generen un cambio en la polarizabilidad.

El espectro que se obtiene es un gráfico de intensidad de señal en función del corrimiento Raman (Figura 2.26), en donde cada pico puede correlacionarse con un modo vibracional en la muestra.

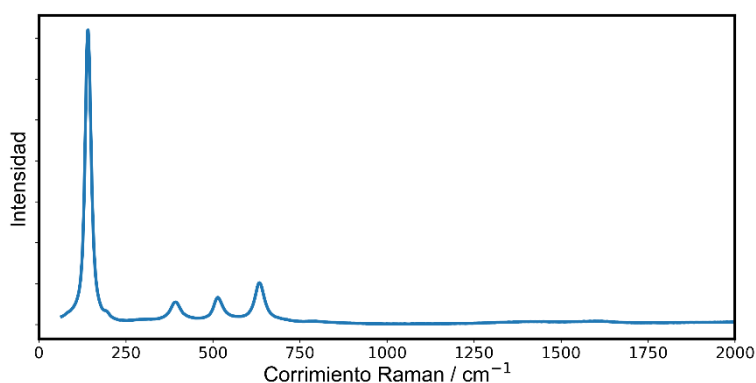


Figura 2.26 Espectro Raman para una muestra de TiO_2 (Anatasa).

Durante la tesis, las mediciones de Raman se realizaron en YTEC utilizando un Jasco NRS-4100 micro-espectrometro, equipado con una rejilla de 900 g/mm y un filtro de borde. El as

provino de un láser verde de 532.34 nm con una potencia de 20 mW. La señal Raman fue colectada usando un objetivo 20X (0.4 NA-Olympus) con una intensidad del láser del 100% alcanzando los 6.1 mW en la muestra. Una ranura circular de 100 μm de diámetro fue utilizada y los tiempos de adquisición fueron de 5 segundos para cada conjunto de cinco espectros promediados.

2.4.4 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es una de las técnicas principales para determinar las estructuras cristalinas dentro de una muestra [15]. La técnica consiste en irradiar a la muestra con un haz de rayos X, y variar el ángulo de incidencia para detectar en qué ángulos la muestra dispersa la radiación. Para poder medir la dispersión, el haz debe interferir en la muestra de forma constructiva, de lo contrario no se observará difracción. La ley de Bragg's describe qué condición se debe cumplir para observar dicha interferencia constructiva (2.11).

$$2d\sin\sigma = n\lambda \quad (2.11)$$

En donde d es la distancia entre planos, σ el ángulo con el cual se incide la luz, n el orden y λ la longitud de onda con la que se irradia. En la Figura 2.27, se muestra una representación de dicho fenómeno.

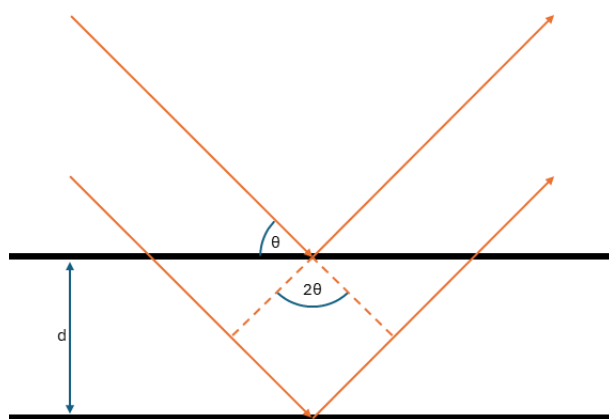


Figura 2.27 Esquema representativo de la ley de Bragg's

Cada estructura cristalina posee un patrón de difracción característico, por lo que se puede determinar fehacientemente por cuáles estructuras atómicas está constituida la muestra.

El espectro que se obtiene es un gráfico de intensidad de difracción en función del ángulo entre la fuente de rayos X y el detector (Figura 2.28).

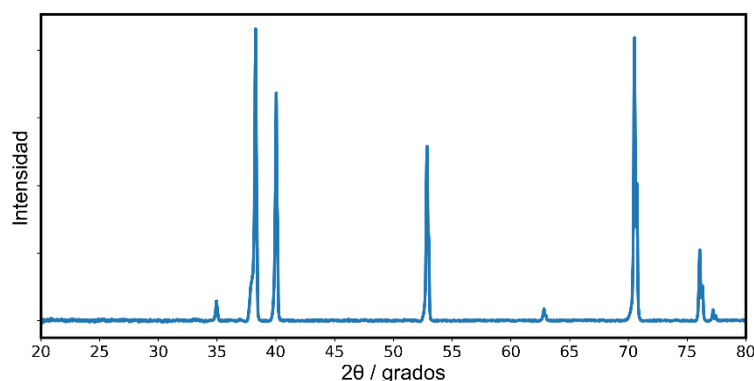


Figura 2.28 Espectro DRX de intensidad en función del ángulo incidencia para muestra de titanio

Durante la tesis las mediciones de DRX se realizaron en CNEA usando un Difractómetro Empyre equipado con un detector PixCel 3D, CuK α como fuente de radiación de 40mA 40Kv, y con rango de ángulos de 20° a 80°, empleando un tamaño de paso de 0,02° y un tiempo de paso de 1s.

2.4.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X es una técnica superficial, que permite explorar las primeras capas atómicas y determinar tanto los átomos presentes como su estado de oxidación [16]. Dada la ecuación (2.12):

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (2.12)$$

Donde KE es la energía cinética del electrón, $h\nu$ es la energía del fotón (rayos-X), BE es la energía de unión del electrón fotoemitido y ϕ_s es la función trabajo del espectrómetro. La técnica consiste en irradiar a la muestra en vacío con rayos X monoenergéticos y analizar la energía cinética de los electrones emitidos.

Debido a que cada elemento tiene energías de unión características, la técnica sirve para identificar la identidad de los átomos presentes. Además, el entorno químico y la polarización de los átomos en la muestra permite identificar su estado de oxidación.

El espectro que se obtiene es un gráfico de cantidad de electrones detectados por nivel de energía (Figura 2.29).

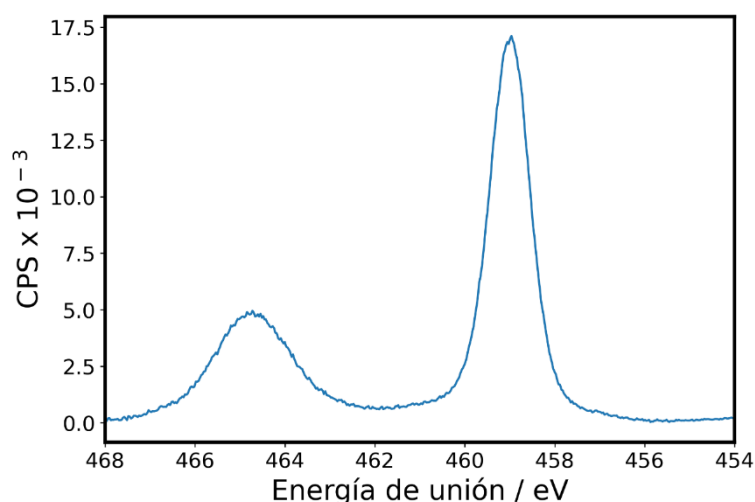


Figura 2.29 Espectro de intensidad en función de la energía de unión para el Ti_{2p} obtenida del XPS

Durante la tesis las mediciones de XPS fueron realizadas en YTEC, utilizando un ánodo de Al (1486,61 eV), una potencia de 100W y una diferencia de potencial de 10 KV.

2.5 Síntesis de materiales

2.5.1 Síntesis de los nanotubos

La síntesis de los nanotubos de TiO_2 (NTs) sobre láminas de Ti se realizó partiendo de los pasos descritos en los artículos de Selli [17] y Li [18]. Dicha síntesis consiste en llevar a cabo la anodización electroquímica del Ti en una solución iones F^- en etilenglicol (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Soluciones utilizadas para la obtención de los NTs por anodización

Solución	Solvente	Fuente de F^-	Fuente de O
Li	etilenglicol	0.2 M HF	0.12 M H_2O_2
Selli 1°	etilenglicol	0.1 M NH_4F	1.0 M H_2O
Selli 2°	etilenglicol	0.2 M HF	8.0 M H_2O

Para llevar a cabo la anodización se fabricó una celda electroquímica de PTFE (Figura 2.30). Dicha celda consiste en dos cuerpos de PTFE, donde el cuerpo inferior cumple la función de base y soporte para el contacto eléctrico de la lámina de Ti, mientras que el cuerpo superior actúa de reservorio para la solución. El contacto eléctrico del cuerpo inferior se obtuvo al colocar una lámina de Cu en la base de esta junto a un alambre de Cu el cual salía de costado.

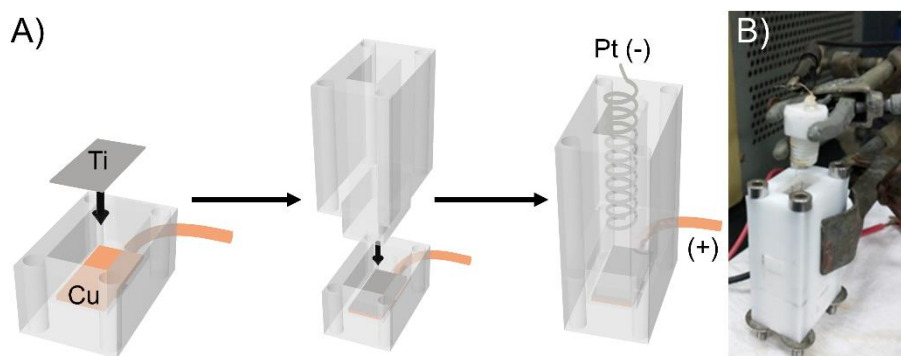


Figura 2.30 A) Esquema de los pasos a seguir con el armado de la celda para la anodización de los NTs. B) Fotografía de la celda armada.

Previo a realizar la anodización, la lámina de Ti fue sonicada en soluciones de acetona, etanol y agua durante 15 minutos en cada uno para su limpieza. En ocasiones, un lavado ácido ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} / 1:3:6$) se realiza entre el lavado de etanol y agua durante 20 segundos. La lámina de Ti lavada fue colocada en el fondo de la celda, exponiendo un área de $0.8 \times 1.6 \text{ cm}^2$ en una de sus caras. Como contraelectrodo fue utilizado un alambre de Pt, inmerso en la solución electrolítica a una distancia fija de la lámina de Ti. Para llevar a cabo la anodización la lámina de Ti (ánodo) y el alambre de Pt (cátodo) fueron conectados a una fuente de potencia (Tabla 2.2). Para lograr una buena homogeneidad en el anodizado, una placa de Pt paralela a la lámina de Ti sería la mejor opción para utilizar como cátodo. Sin embargo, se observó que al utilizar un resorte de Pt a 1 cm de la lámina de Ti se obtenían resultados homogéneos dentro de las dimensiones de la celda utilizada.

Tabla 2.2 Especificaciones técnicas de las fuentes utilizadas para la anodización de las láminas de Ti

Fuente	Potencia máxima	Corriente límite
Gamma ES30P-5W	30000 V	166 nA
Keithley 617	100 V	2 mA
LODESTAR PS-305	30 V	5 A
Regulada (Ind. Arg.)	32 V	desconocido

NTs con una y dos instancias de anodización fueron crecidos (Figura 2.31). Para los NTs crecidos mediante una instancia de anodización, fue aplicado un potencial entre 20-100 V generalmente por 2 h. Para los NTs crecidos con dos instancias de anodización, luego de la primera instancia de anodización realizada por 1 h, los NTs son enjuagados con agua y luego son removidos. Los mejores resultados obtenidos para remover los NTs fue utilizando cinta adhesiva, pero también los puede remover mediante sonicación. Tras la remoción de los NTs se lleva a cabo la segunda anodización en el área previamente anodizada por 2 h.

Tras llevar a cabo la anodización, los NTs son enjuagados con etanol para evitar el desprendimiento de los NTs del sustrato.

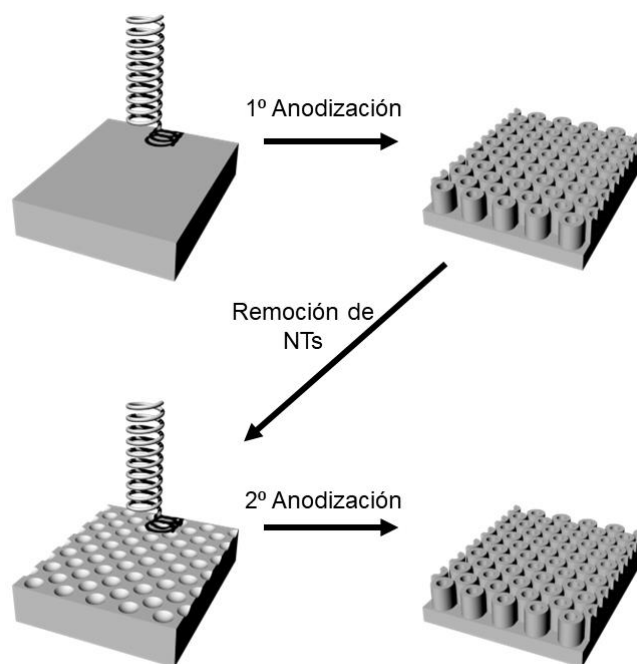


Figura 2.31 Esquema de los pasos a seguir para obtener los nanotubos

Los NTs luego son colocados en una mufla a 450 °C por 2:30 h, para darle cristalinidad a los NTs, mejorando sus características fotoelectroquímicas.

En la Tabla 2.3 se presentan las diversas modificaciones de las síntesis, luego presentadas en el capítulo 4.

Tabla 2.3 Parámetros utilizados para las diversas síntesis de los NTs

síntesis	Tratamiento acido	solución	fuelle	Potencial anodización	Tiempo anodización	Tratamiento térmico
A*	No	Li	Gamma ES30P-5W	80 V	2 h	si
B*	No	1) Selli 1° 2) Selli 2°	Gamma ES30P-5W	1) 33 V 2) 60 V	1) 1 h 2) 2 h	si
C	No	Selli 1°	Gamma ES30P-5W	150 V	1 h	No
D	No	Selli 1°	LODESTA R PS-305	30 V	2 h	No

E	No	Selli 1°	Keithley 617	20 V	2 h	No
F	no	1) Selli 1° 2) Selli 1°	LODESTA R PS-305	1) 30 V 2) 30 V	1) 1 h 2) 2 h	si
G	no	Selli 1°	Keithley 617	100 V	2 h	si
H	si	Selli 1°	Keithley 617	100 V	2 h	Si
I	si	Selli 1°	LODESTA R PS-305	30 V	2 h	Si
J	si	1) Selli 1° 2) Selli 1°	LODESTA R PS-305	1) 30 V 2) 30 V	1) 1 h 2) 2 h	Si
K	Si	1) Selli 1° 2) Selli 1°	Keithley 617	1) 100 V 2) 100 V	1) 1 h 2) 0.5 h	Si
L	Si	1) Selli 1° 2) Selli 1°	Keithley 617	1) 100 V 2) 100 V	1) 1 h 2) 1 h	Si
M	si	1) Selli 1° 2) Selli 1°	Keithley 617	1) 100 V 2) 100 V	1) 1 h 2) 2 h	Si
N	si	1) Selli 1° 2) Selli 1°	LODESTA R PS-305	1) 30 V 2) 30 V	1) 1 h 2) 2 h	Si
O	si	1) Selli 1° 2) Selli 1°	Regulada (Ind. Arg.)	1) 32 V 2) 32 V	1) 1 h 2) 2 h	Si
P**	si	1) Selli 1° 2) Selli 1°	Regulada (Ind. Arg.)	1) 32 V 2) 32 V	1) 1 h 2) 2 h	si
Q1-5***	si	1) Selli 1° 2) Selli 1°	Regulada (Ind. Arg.)	1) 32 V 2) 32 V	1) 1 h 2) 2 h	si
R	si	1) Selli 1° 2) Selli 1°	LODESTA R PS-305	1) 30 V 2) 30 V	1) 1 h 2) 2 h	no

* Las síntesis A y B fueron realizadas acondicionando la celda electroquímica que se describe en la sección 3.1, utilizando discos de Ti como base de la celda y la celda como recipiente para contener a la solución.

** Para la síntesis P, la lámina de Ti fue grabada mediante un torno con control numérico por computadora (CNC) con la incorporación de agujeros en su superficie.

*** Para la síntesis Q, las 5 muestras fueron realizadas de forma consecutiva reutilizando la misma solución para llevar a cabo las anodizaciones.

2.5.2 Síntesis de películas delgadas mesoporosas de TiO_2

Las películas delgadas mesoporosas de TiO_2 utilizadas durante esta tesis fueron realizadas por Mark Kreuzer del INS por método sol-gel [19]. La síntesis fue llevada a cabo sobre sustratos conductores transparentes, como fueron el FTO y el ITO. En primera instancia se deposita por Dip-coating una capa densa utilizando una solución precursora sin surfactante, conteniendo una relación molar TiCl_4 :etanol: H_2O de 1:40:10, a 1 mm s^{-1} , con una humedad relativa del 20%. Luego se llevó a la mufla a 200°C por 30 min para estabilizar la capa densa. Obtenida la capa densa, se deposita por Dip-coating la capa mesoporsosa, utilizando como solución precursora una mezcla de TiCl_4 , etanol, H_2O y porógeno Pluronic F-127 (como sulfactante), en una relación molar de 1:40:10:0.005, a 2 mm s^{-1} , con una humedad relativa de 35 %. Luego de depositar la capa mesoporosa, esta es colocada en una cámara con humedad relativa de 30% por 30 min, luego en una mufla a 60°C por 30 min y luego a 130°C por otros 30 min. Posteriormente se le realiza un proceso de calcinación a 250°C por 2 h, utilizando una rampa de 1°C min^{-1} . Por último, se lo trata a 550°C por 30 min, con una rampa de temperatura de 1°C min^{-1} , para cristalinizar la película delgada, obteniendo anatasa.

2.5.3 Síntesis del negro de Titania

La síntesis del negro de Titania se realizó en un sistema de tres electrodos, utilizando la muestra de TiO_2 como WE, el electrodo de Ag/AgCl como RE, y un alambre de Pt como CE. Los electrodos se sumergieron en una solución 0.1 M de Na_2SO_4 y se realizó una voltametría lineal a 10 mV seg^{-1} partiendo de 0 V hasta el potencial de interés: -1.2 V para muestras sin cambio de color, -1.9 V para muestras con cambio de coloración.

En la Tabla 2.4 se presentan las diversas modificaciones de las síntesis del negro de Titania, luego presentadas en el capítulo 5.2.

Tabla 2.4 Parámetros utilizados para las diversas síntesis del negro de Titania

Síntesis Negro de Titania	NTs precursores (Tabla 2.3)	Método	Velocidad de barrido (mV s^{-1})	Potencial inicial (V)	Potencial final (V)
N.A	R	Voltametría lineal	10	0	-1.9 V
N.B	N	Voltametría lineal	10	0	-1.9 V
N.C	N	Voltametría lineal	10	0	-1.2 V
N.D	M	Voltametría lineal	10	0	-1.2 V

2.5.4 Síntesis de hidróxidos dobles laminares

La síntesis de LDH se realizó mediante la electrodeposición de los precursores metálicos sobre sustratos [20], [21], con un arreglo de tres electrodos utilizando el sustrato como WE, el electrodo de referencia de Ag/AgCl como RE y un alambre de Pt como CE. La solución acuosa para la electrodeposición de los LDH fue realizada en el momento previo a llevarla a cabo. El proceso de la electrodeposición consiste en aplicar un potencial catódico en el WE, por lo que se realizaron tanto con cronoamperometrias a -1 V y cronopotenciometrias -1 mA. Luego se dejan reposar los LDH por un día para que el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} espontáneamente [21].

En la Tabla 2.5 se presentan las diversas modificaciones de las síntesis de los LDH realizadas, luego presentadas en el capítulo 5.3.

Tabla 2.5. Parámetros utilizados para las diversas síntesis de los LDH

Síntesis LDH	Solución	Método utilizado	Condiciones	Tiempo
L.A	0.15 M FeSO_4 , 0.15 M NiSO_4	cronoamperometría	-1 V	90 s
L.B	0.1 M FeSO_4 , 0.1 M NiSO_4 , 0.1 M KNO_3	cronopotenciometría	-1 mA	300 s
L.C	0.1 M FeSO_4 , 0.1 M NiSO_4 , 0.1 M KNO_3	cronopotenciometría	-1 mA	60, 150, 300 s

L.D	0.1 M FeSO ₄ , 0.1 M NiSO ₄ , 0.1 M KNO ₃	cronopotenciometría	-1 mA	10, 20, 30, 60 s
L.E	0.1 M FeSO ₄ , 0.1 M NiSO ₄ , 0.1 M CoSO ₄ , 0.1 M KNO ₃	cronopotenciometría	-1 mA	10, 20, 30, 60 s

2.6 Referencias

- [1] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods*. 2000.
- [2] G. Jerkiewicz, "Standard and Reversible Hydrogen Electrodes: Theory, Design, Operation, and Applications," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 15, pp. 8409–8417, 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02046.
- [3] Z. Chen, H. N. Dinh, and E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting*. in SpringerBriefs in Energy. New York: Springer, 2013. doi: 10.1007/978-1-4614-8298-7.
- [4] S. Giménez, J. Bisquert, F. B. Principles, and A. Devices, *Photoelectrochemical Solar Fuel Production*. Springer, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-29641-8.
- [5] J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G. Li Puma, and D. D. Dionysiou, Eds., *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*. in Energy and Environment Series. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016. doi: 10.1039/9781782622338.
- [6] X. Shi, L. Cai, M. Ma, X. Zheng, and J. H. Park, "General Characterization Methods for Photoelectrochemical Cells for Solar Water Splitting," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 19, pp. 3192–3203, Oct. 2015, doi: 10.1002/cssc.201500075.
- [7] Z. Chen, H. N. Dinh, and E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting*. in SpringerBriefs in Energy. New York, NY: Springer New York, 2013. doi: 10.1007/978-1-4614-8298-7.
- [8] ASTM International, "Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface," p. 21, 2020, doi: 10.1520/G0173-03R20.
- [9] Pfeiffer Vacuum GmbH, *Vacuum Technology Know-how Book*. 2013.
- [10] H. Baltruschat, "Differential electrochemical mass spectrometry," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 15, no. 12, pp. 1693–1706, 2004, doi: 10.1016/j.jasms.2004.09.011.
- [11] B. J. Inkson, "Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive*

- Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, pp. 17–43. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
- [12] E. W. Ciurczak, B. Igne, J. Workman, and D. A. Burns, *Handbook of Near-Infrared Analysis*. Fourth edition. | Boca Raton : Taylor and Francis, 2021. | : CRC Press, 2021. doi: 10.1201/b22513.
- [13] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium,” *Phys. status solidi*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, Jan. 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.
- [14] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.jpclett.8b02892.
- [15] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*. United Kingdom: Wiley, 2014.
- [16] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. United States of America: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [17] G. L. Chiarello, A. Zuliani, D. Ceresoli, R. Martinazzo, and E. Selli, “Exploiting the Photonic Crystal Properties of TiO₂ Nanotube Arrays to Enhance Photocatalytic Hydrogen Production,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 2, pp. 1345–1353, 2016, doi: 10.1021/acscatal.5b02817.
- [18] H. Li *et al.*, “Electrochemical doping of anatase TiO₂ in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 1, pp. 229–236, 2014, doi: 10.1039/c3ta13963h.
- [19] G. J. A. A. Soler-Illia, P. Vensaus, and D. Onna, “Chemical methods to produce mesoporous thin films with tunable properties,” in *Chemical Solution Synthesis for Materials Design and Thin Film Device Applications*, Elsevier, 2021, pp. 195–229. doi: 10.1016/B978-0-12-819718-9.00002-9.
- [20] F. Ning *et al.*, “TiO₂/graphene/NiFe-layered double hydroxide nanorod array photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 8, pp. 2633–2643, 2016, doi: 10.1039/c6ee01092j.
- [21] X. Li, X. Hao, Z. Wang, A. Abudula, and G. Guan, “In-situ intercalation of NiFe LDH materials: An efficient approach to improve electrocatalytic activity and stability for water splitting,” *J. Power Sources*, vol. 347, pp. 193–200, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.062.

3. Celdas fotoelectroquímicas

La caracterización fotoelectroquímica se realizó dentro de una celda electroquímica en la cual se colocaron el electrodo trabajo (WE), el contraelectrodo (CE) y el electrodo de referencia (RE). La característica principal que debe tener la celda fotoelectroquímica (PEC, por sus siglas en inglés) es que el WE debe poder ser iluminado en su totalidad. Para garantizar que todas las longitudes de onda de la fuente de luz utilizada lleguen al WE es conveniente utilizar ventanas de cuarzo para evitar atenuar la región de la luz ultravioleta que le llega a la muestra [1]. Además, la celda debe contar con orificios por donde se pueda burbujear gases a la solución como también muestrear el contenido de gases de la celda. Algunos de los proveedores comerciales de PECs son *redox.me* o *Zahner* (Figura 3.1), sin embargo, la mayoría de sus celdas parten de la premisa de que el WE se encuentra depositado sobre un sustrato conductor transparente como ITO o FTO, utilizándolos como ventana de la PEC. Uno de los objetivos principales del trabajo realizado para Y-TEC durante la beca era el diseño y desarrollo de PECs para la generación de H_2 . Teniendo en el grupo un torno con control numérico computarizado (CNC) Roland MDX-40A, se diseñaron, fabricaron e iteraron diversas PEC en función de la caracterización fotoelectroquímica realizada.

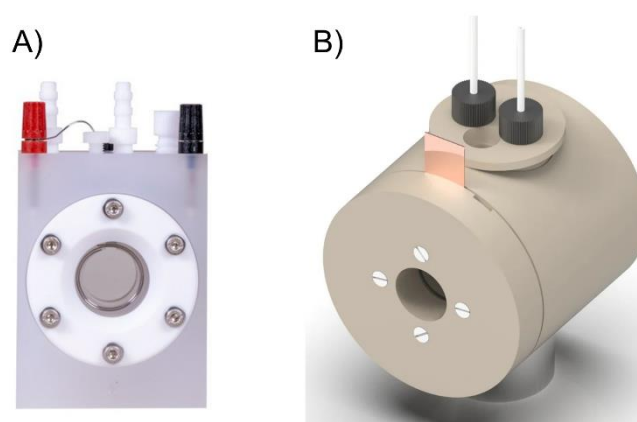


Figura 3.1 Fotografías de PEC comerciales. A) Zahner, B) Redox.me

3.1 Antecedente

La PEC con la que se contaba al comenzar el doctorado (Figura 3.2) consistía en dos ventanas de cuarzo y cuatro anillos de PTFE. Mientras que los dos extremos de PTFE sostenían a las ventanas de cuarzo, los dos cuerpos centrales poseían agujeros con roscas para colocar los electrodos y mangueras para la entrada y salida de gases. Para asegurar la estanqueidad de la celda se colocaban láminas de PTFE entre los cuerpos de esta y era sujeta por 8 tornillos. La naturaleza maleable del PTFE hacía que asegurar la

estanqueidad de está fuera difícil, por lo que se definió incursionar en el diseño de nuevas celdas.

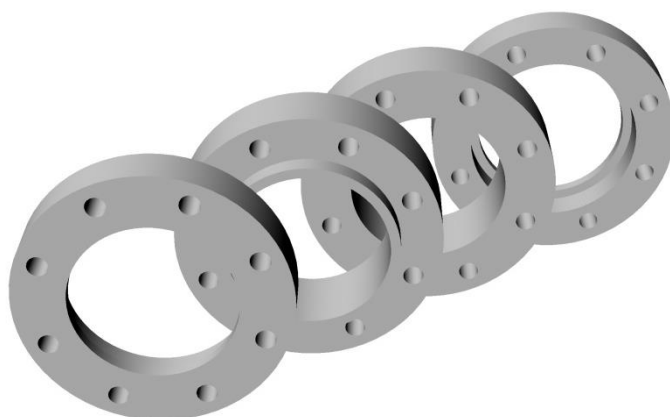


Figura 3.2 Esquema del arreglo de los 4 cuerpos de PTFE de la primera celda PEC

Una de las ventajas que poseía esta PEC frente a las comerciales, era su forma de sujeción de las muestras para poder utilizarlas como WE. El soporte consistía en un “doble” tornillo (Figura 3.3), uno chico cuyo cabezal cónico poseía una muesca para insertar las muestras y otro más grande al cual se enroscaba el chico y hacía de soporte para ser colocado en la celda. Al colocar la muestra dentro en el tornillo chico, su cabezal cónico genera que a medida que se va enroscando este genera presión sobre la muestra sosteniéndola en su lugar. Para realizar el contacto eléctrico ambos cuerpos poseen un agujero en el medio por el cual se coloca un alambre de oro. Bajo la presión generada al sostener la muestra con el tornillo se logra el contacto eléctrico de esta.



Figura 3.3 Esquema del tornillo sujetador de muestras

3.2 Versiones preliminares de PECs

Utilizando *Rhinoceros* como programa de modelado, se diseñaron las primeras PECs para luego ser torneadas en el CNC. El diseño de las PECs fue realizado teniendo en cuenta las limitaciones del CNC (tamaños límites del sustrato a cortar y la forma del corte), como también las ventanas de cuarzo con las que se contaban en ese momento (45 mm de diámetro y 3 mm de espesor). La primera celda fabricada (Figura 3.4) se realizó en acrílico en vez de PTFE para evitar posibles deformaciones al ser sujeta con tornillos. La misma contaba con dos ventanas de cuarzo y cuatro piezas de acrílico, con el mismo arreglo de piezas que la celda original (Figura 3.2). Está, paso a tener una forma cuadrada para facilitar su uso al poder apoyarla de forma estable. La celda contaba con una campana con la intención de contener y poder remover los gases generados en los electrodos. Se mantuvieron los orificios con rosca para la incorporación de los electrodos y se utilizaron láminas de PTFE para sellar las uniones entre el acrílico y las ventanas de cuarzo.

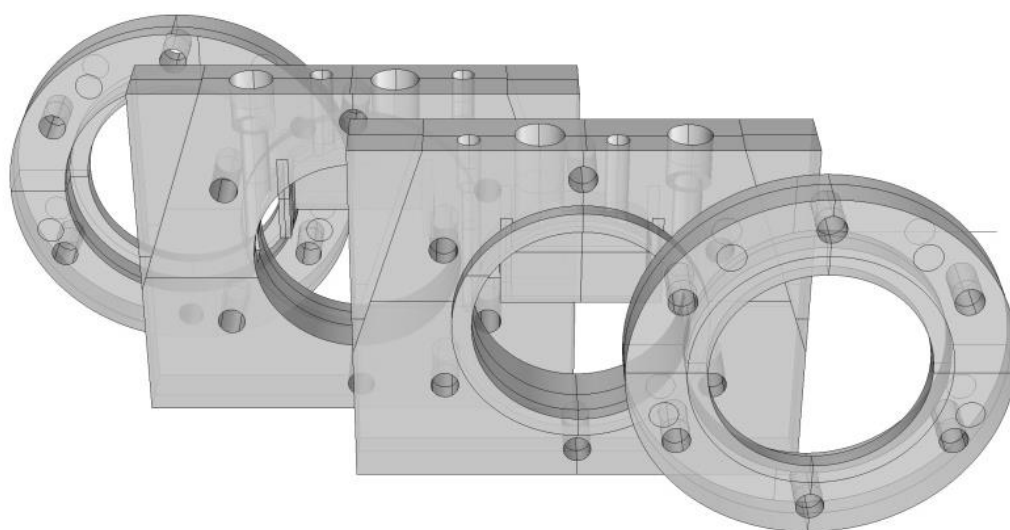


Figura 3.4 Esquema del primer intento de desarrollo de la celda PEC

Sin embargo, esta PEC no logró ser utilizada debido a que las piezas de las puntas que sostenían a las ventanas de cuarzo, al ser tan delgadas, se quebraron al intentar ensamblar la celda. Al mismo tiempo, al tener las piezas en mano, se percató que la distancia entre agujeros para la inserción de electrodos y mangueras no permitía una fácil colocación y posterior manipulación de estos.

La primera iteración de la celda contó con cinco piezas de acrílico y dos ventanas de cuarzo (Figura 3.5). El cambio más importante fue la reorganización de las partes de estas, pasando de un diseño simétrico de cuatro piezas a uno de cinco con un único lado para ser iluminada la muestra. Las 2 ventanas de cuarzo fueron utilizadas para formar un reservorio de agua que cumplía la función de filtro [2]. Para facilitar la manipulación de los electrodos y

mangueras, los agujeros para estos se alejaron de la cavidad central, más allá del radio de los agujeros de sujeción. Esta separación de los agujeros implicó que el sellado de estos cuerpos se realizará mediante una lámina de PTFE, mientras que el resto de los sellos se modificó la celda para ser realizados mediante O-rings. Sin embargo, no se logró sellar los cuerpos centrales con la lámina de PTFE.

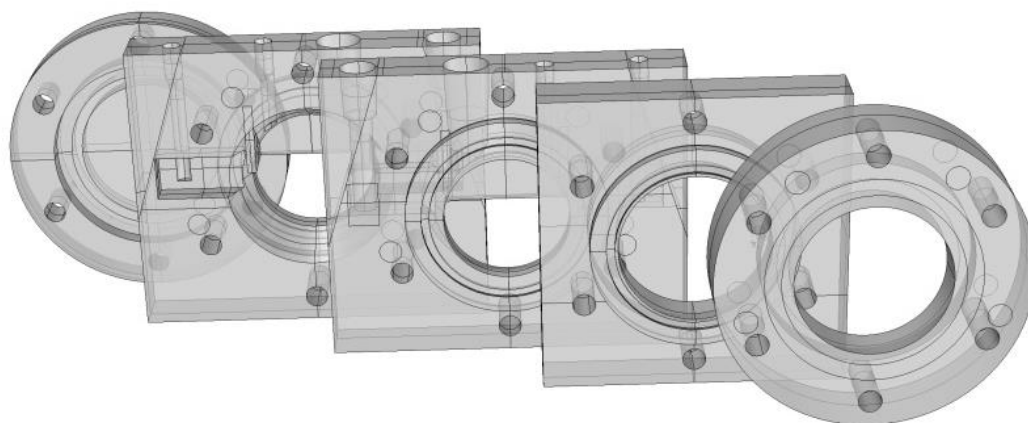


Figura 3.5 Esquema de la evolución de la PEC

3.3 La primera PEC funcional

A partir de los resultados de las PECs previamente presentadas, se modificó el enfoque con el cual se diseñó el cuerpo central de la celda. El primer objetivo fue reemplazar el tornillo soporte para sujetar las muestras (Figura 3.3) por unos cartuchos con el fin de caracterizar muestras sin estar limitados por la dimensión del agujero para colocar el tornillo (Figura 3.6).

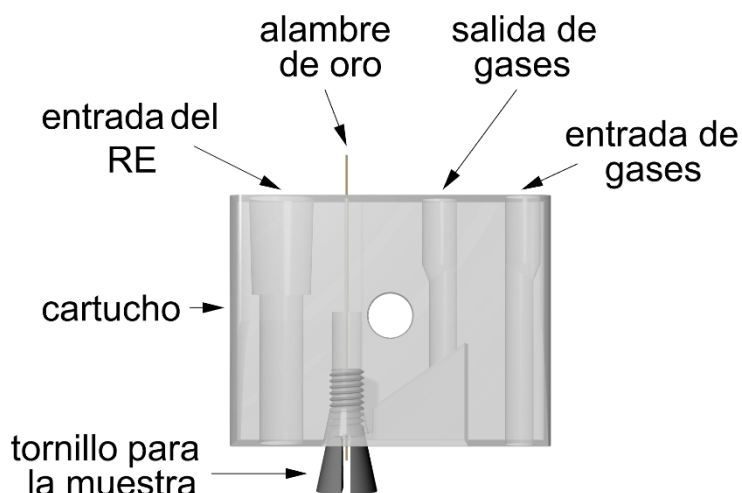


Figura 3.6 Esquema del cartucho utilizado para la sujeción de las muestras

En la parte central del mismo se encontraba el espacio para colocar el tornillo para sujetar la muestra, manteniendo el alambre de oro como contacto eléctrico. Al lado se dejó un espacio

vacío con la intención de cumplir la función de campana por donde extraer los gases generados. Además de esto, en el costado más cercano a donde se colocaría la muestra se dejó el espacio para la introducción a la celda del electrodo de referencia, mientras que por el otro extremo la posibilidad de agregar una manguera para el burbujeo de la solución. Este arreglo permitió colocar la totalidad de las conexiones de interés y electrodos utilizando solo dos cartuchos, permitiendo que las aberturas del cuerpo central de la celda fueran solamente para la inserción de los cartuchos (Figura 3.7.A). Con la intención de evitar que los gases generados en los electrodos entraran en contacto, se dejó un tabique entre el espacio de los cartuchos dentro de la celda (Figura 3.7.B). Adicionalmente, este arreglo de cartucho-celda permite regular cuanto del cartucho se insertaba, logrando regular el área de la muestra en contacto con la solución y la caracterización de muestras de diversas longitudes.

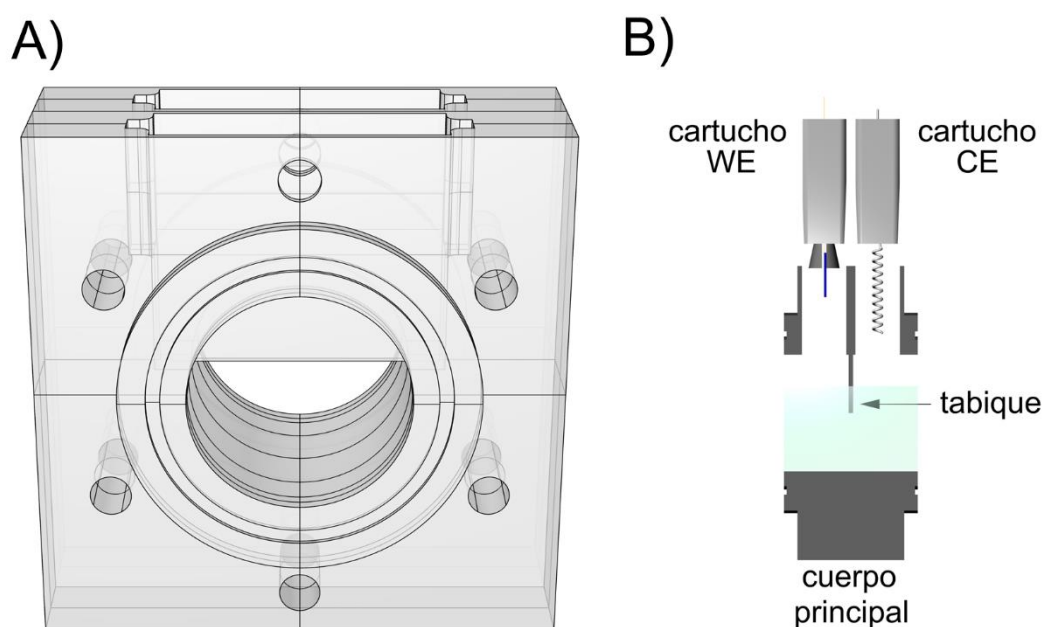


Figura 3.7 A) Esquema del cuerpo principal de la PEC, B) Vista transversal del cuerpo central de la PEC

Con esta el cuerpo principal de la PEC definida, el resto de los cuerpos (reservorio de agua y puntas de la celda) fueron reutilizados de los diseños anteriores. Para evitar pérdidas, se acondicionaron las piezas para poder realizar el sello entre ellas utilizando O-rings. En la Figura 3.8 se ve el arreglo de piezas utilizadas realizadas en polipropileno.

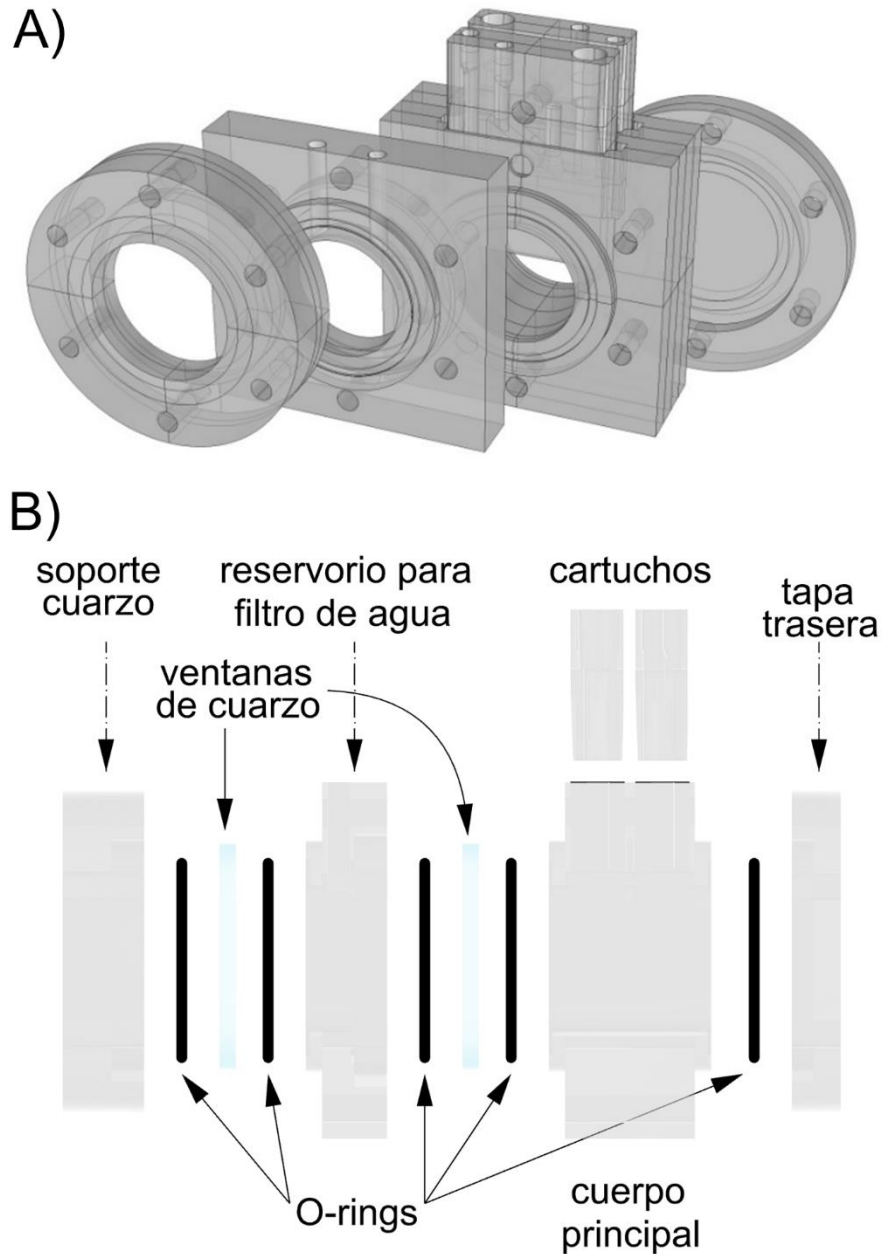


Figura 3.8 Esquemas de la PEC utilizada durante el doctorado. A) vista escalonada de todos los cuerpos. B) vista lateral con todas las partes que integran la celda

3.4 Variaciones de la PEC

3.4.1 PEC para la recolección de gases

Para mejorar la hermeticidad de la PEC, con el fin de acumular los gases generados, se buscó modificar el diseño para poder recolectar los gases con mayor facilidad. Manteniendo el diseño modular de la PEC, se modificaron los cartuchos rectangulares (Figura 3.6) a un diseño cilíndrico (Figura 3.9) permitiendo la utilización de O-rings para sellar la PEC al introducirlos. El cambio de diseño implicó la reorganización de las conexiones. En cada cartucho cilíndrico se dejaron una unión para electrodos y una conexión para gases.

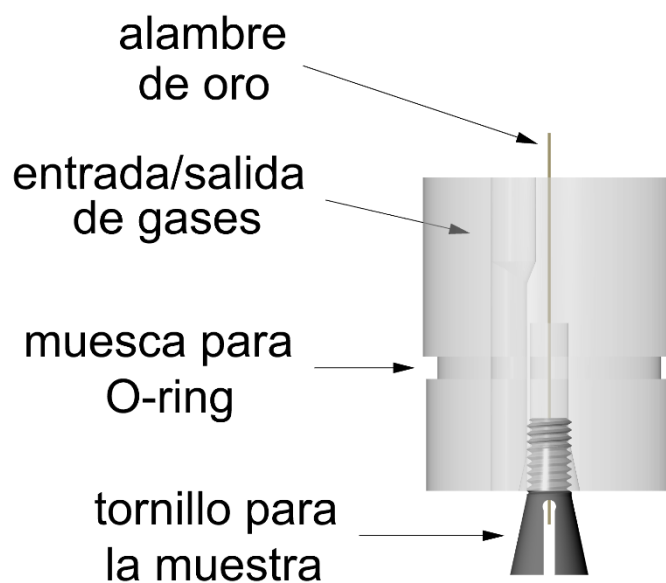


Figura 3.9 Esquema del cartucho cilíndrico utilizado para la sujeción de las muestras

Esta reorganización de cartuchos implicó que el orificio para insertar el electrodo de referencia se incorpora al cuerpo principal de la celda para mejorar la hermeticidad del cilindro (al disminuir el número de aberturas de este) (Figura 3.10). Adicionalmente el orificio fue colocado de forma tal que el electrodo de referencia entrara en contacto con la solución y evitando que sea iluminado.

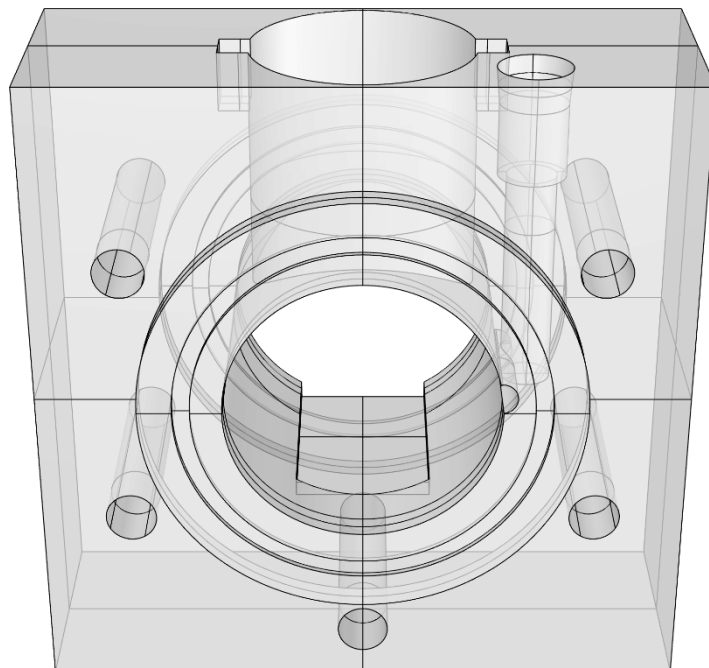


Figura 3.10 Esquema del cuerpo principal de la PEC diseñada para utilizar junto al DEMS

El cambio de forma de los soportes implicó también que el cuerpo principal de la celda se tuviera que dividir en dos por las limitaciones del material y del CNC (Figura 3.11.A). Todas las piezas fueron realizadas en polipropileno y al igual que la PEC anterior los sellos entre piezas se realizaron utilizando O-rings (Figura 3.11 B y C).

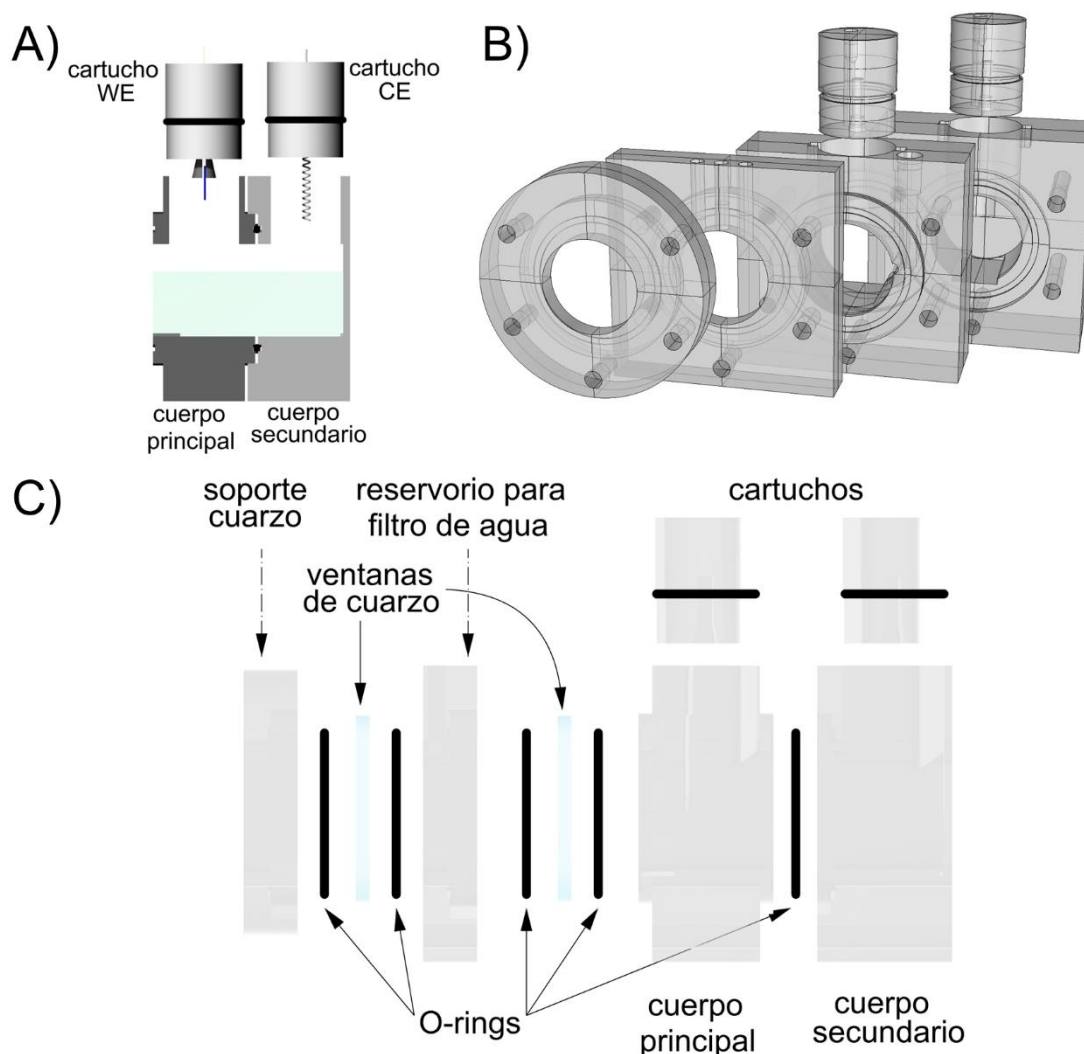


Figura 3.11 Esquemas de la PEC pensada para la hermeticidad. A) Corte lateral de los dos cuerpos involucrados en la cavidad principal de la PEC. B) Conjunto de todas las piezas de polipropileno. C) Vista lateral de las partes de la PEC.

3.4.2 PEC para utilizar junto con el electrodo rotatorio

Para poder utilizar el electrodo rotatorio junto a la PEC se rediseñó el cuerpo principal de esta para permitir el ingreso del electrodo por la parte superior (Figura 3.12.A). Con la intención de utilizar un único cuerpo principal y mantenerse dentro de las limitaciones del material, se modificó la forma del cartucho para utilizar el espacio disponible tras el agregado del agujero para inserción del electrodo rotatorio, manteniendo las funciones del cartucho original (Figura 3.12.B).

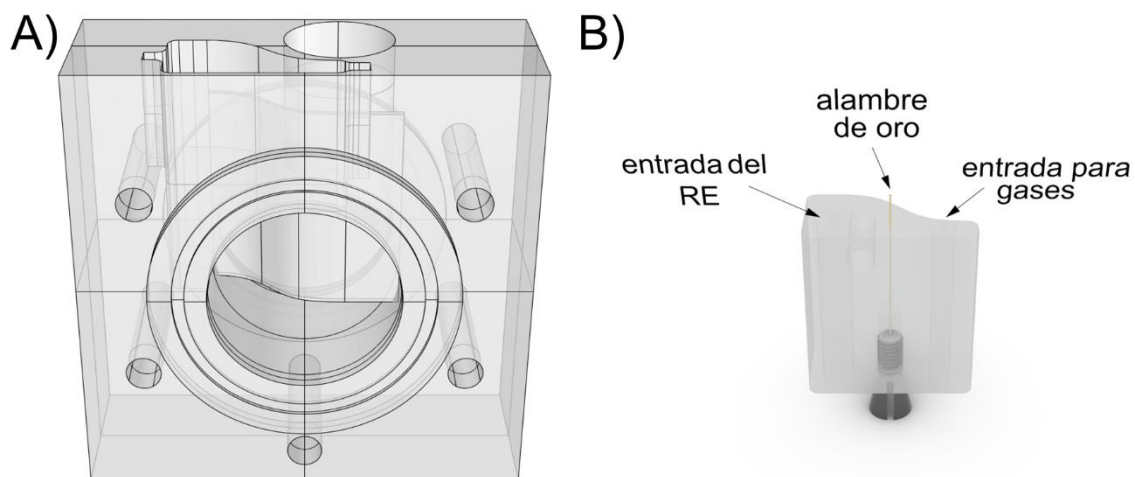


Figura 3.12 A) Esquema del cuerpo principal de la PEC diseñada para utilizar junto al electrodo rotatorio. B) Esquema del cartucho utilizado para la sujeción de las muestras

Dentro del cuerpo central de la celda, entre el agujero del cartucho y del electrodo rotatorio, se dejó un tabique para tratar de evitar que las revoluciones de este último afectarán la respuesta del WE (Figura 3.13).

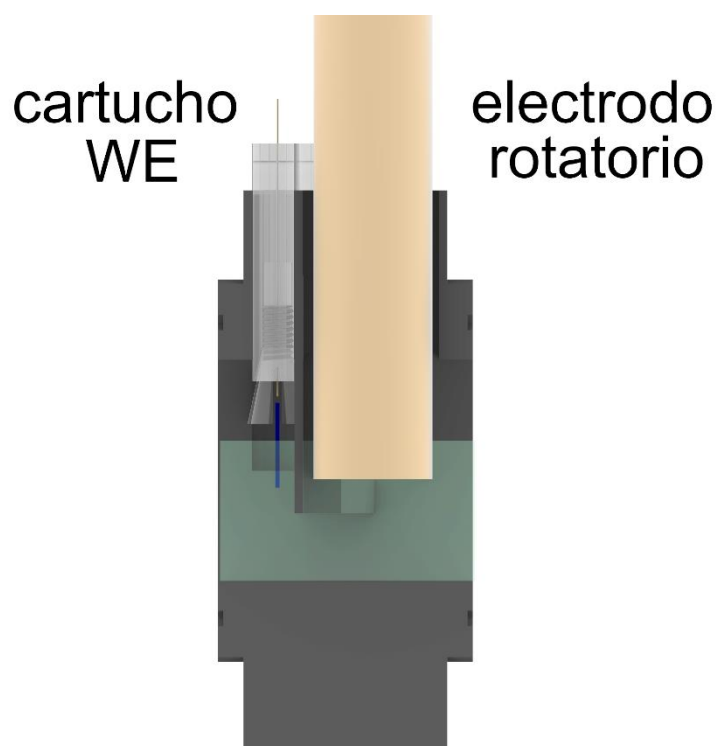


Figura 3.13 Vista transversal del cuerpo central de la PEC utilizada con el electrodo rotatorio

Todas las piezas fueron realizadas en polipropileno y al igual que la PEC anterior los sellos entre piezas se realizaron utilizando O-rings (Figura 3.14)

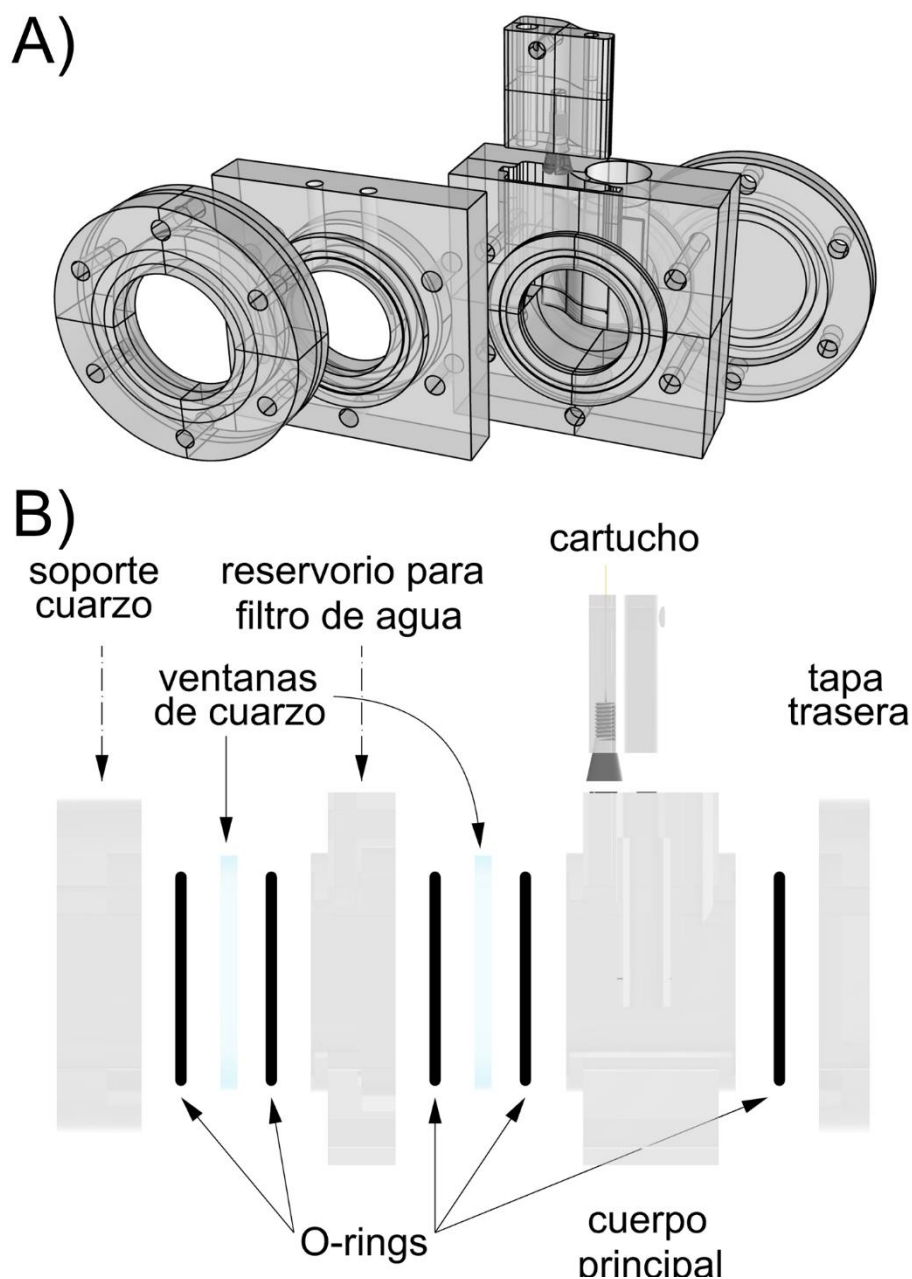


Figura 3.14 Esquemas de la PEC pensada para el uso con el electrodo rotatorio. A) Conjunto de todas las piezas de polipropileno. B) Vista lateral de las partes de la PEC.

3.5 Conclusiones

Se lograron diseñar y fabricar PECs aptas para las caracterizaciones fotoelectroquímicas. El arreglo modular permite modificar la funcionalidad de las PECs al diseñar partes específicas y reutilizar piezas diseñadas previamente. La inclusión de los O-rings en el diseño de las PECs resolvió los problemas de estanqueidad inicialmente observados. Se modificó el diseño de la PEC acorde a la caracterización a realizar, permitiendo adaptaciones personalizadas dentro de las limitaciones del CNC.

3.6 Referencias

- [1] T. Bosserez, J. Rongé, J. van Humbeeck, S. Haussener, J. Martens, Design of Compact Photoelectrochemical Cells for Water Splitting, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. d’IFP Energies Nouv.* 70 (2015) 877–889. <https://doi.org/10.2516/ogst/2015015>.
- [2] Z. Chen, H.N. Dinh, E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting*, Springer, New York, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7>.

4. Nanotubos de TiO_2 para la fotólisis del agua

4.1 Introducción

Para realizar la lisis del agua y obtener H_2 y O_2 , el fotoelectrodo ideal debería cumplir con las siguientes condiciones:

Poseer un band gap mayor que la energía necesaria para la generación de O_2 e H_2 a partir del H_2O

Correcto posicionamiento de las bandas en relación con los potenciales de reducción del O_2 e H_2

Buena separación del par e^-/h^+

Absorber la mayor cantidad de la luz disponible

Estabilidad química y física

Desde que Fujishima y Honda reportaron en 1972 la utilización de TiO_2 para la lisis de agua mediante el uso de la luz [1], se ha llevado a cabo una extensa investigación sobre este material. De las cualidades que destaca el TiO_2 se encuentran la gran estabilidad fotoquímica, no es tóxico, abundante, estable frente a la corrosión y su correcto posicionamiento de las bandas de valencia y conducción [2,3]. Entre las estructuras cristalinas que se puede encontrar al TiO_2 , anatasa y rutilo son las más comunes. Mientras que la anatasa tiene un band gap de 3.2 eV y el rutilo posee un band gap menor de 3.0 eV y por lo tanto permitiría un mayor aprovechamiento del espectro solar, la transición de entre la banda de valencia y conducción es directa, lo que genera que el tiempo de vida del par e^-/h^+ generado sea menor que en la anatasa, cuya transición es indirecta [4]. Sin embargo, su rápida recombinación de carga y su amplio band gap solo permite la utilización del 3-5% de la luz solar, limitando la eficiencia del material [3,5]. A pesar de estas limitaciones, se ha realizado un notable esfuerzo a lo largo de los años para superar estas dos limitaciones. Entre las estrategias implementadas, se encuentran la decoración con metales y no-metales, la combinación con colorantes y otros semiconductores, el dopado del material y su modificación estructural entre otras [3,6].

Las modificaciones estructurales del TiO_2 en la escala nanométrica permiten un aumento significativo del área superficial, como también una mejor transferencia de carga [2,7]. Diversas modificaciones estructurales fueron desarrolladas para el TiO_2 como nanohilos, nanovarillas, nanofibras y nanotubos [7].

Los nanotubos de TiO_2 (NTs) son estructuras tubulares unidimensionales que se pueden obtener por distintas rutas de síntesis, como pueden ser la hidrotermal, la solvotermal, con molde, y por anodización [5]. La vía de anodización presenta la ventaja de poder obtener

estructuras nanotubulares ordenadas y orientadas en una superficie [7]. El principio de la síntesis de NTs por anodización consiste en un balance entre la formación de TiO_2 sobre el Ti y la remoción “selectiva” de la capa de óxido generada, lo que produce que se crezca una película de óxido de forma tubular sobre la superficie del Ti.

La síntesis de los NTs por anodización se reportó por primera vez en 1984 por Assefpor-Dezfuly donde se llevó a cabo la anodización de una lámina de Ti en una solución de ácido crómico [8]. Luego se reemplazó el ácido por HF obteniendo mejores resultados y obteniendo estructuras más largas [9]. El siguiente gran cambio en la síntesis se dio al reemplazar el solvente de agua por solventes orgánicos como la glicerina, etilenglicol, formamida o dimetil sulfóxido, aumentando la longitud de los NTs al poder utilizar potenciales más altos para llevar a cabo la anodización [10,11]. El último gran avance se realizó al incluir múltiples etapas en el proceso de anodización logrando obtener estructuras más ordenadas [12–14].

En este capítulo se presenta el trabajo realizado para la obtención de fotoánodos nanoestructurados de TiO_2 para la lisis del agua. Se expone el desarrollo realizado para obtener una plataforma robusta con la cual trabajar en la fotólisis del agua en la forma de los NTs de TiO_2 . En primera instancia se plantean los distintos desafíos encontrados al abordar la síntesis de los NTs, junto a su caracterización, tanto fisicoquímica como fotoelectroquímica. Se presentan las variaciones observadas en la respuesta fotoelectroquímica al modificar el método de síntesis en búsqueda de una mejora en la respuesta.

4.2 Caracterización de nanotubos de dióxido de titanio (NTs)

4.2.1 Primeros intentos de síntesis de NTs

Al comenzar, la obtención de NTs se realizó siguiendo los pasos descritos por Li [15] y Selli [14], que incluyen una y dos instancias de anodización, respectivamente, y tratamiento térmico (síntesis A y B de la tabla 2.3). En la Figura 4.1 se presentan las fotografías de las láminas obtenidas luego del proceso de Li (A) y Selli (B). En la región interna de la lámina, la cual estuvo expuesta a la anodización, posee una coloración azulada opaca. Mientras que los bordes que no estuvieron en contacto con la solución poseen una coloración violácea brillante.

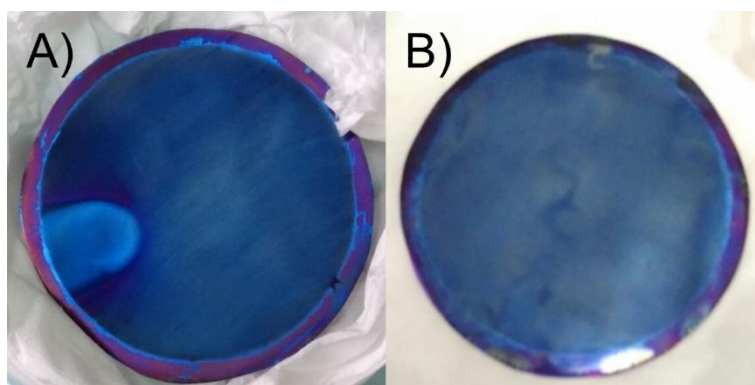


Figura 4.1 Fotografías tomadas de las láminas de Ti luego del proceso de síntesis de los NTs. A) Para el proceso de Li. B) Para el proceso de Selli.

Las imágenes SEM de estas muestras (Figura 4.2) permiten apreciar que el resultado obtenido no se asemeja a los NTs esperados. Para ambos procesos de síntesis, se tiene la apariencia de que la superficie hubiera sido grabada sin ningún patrón característico.

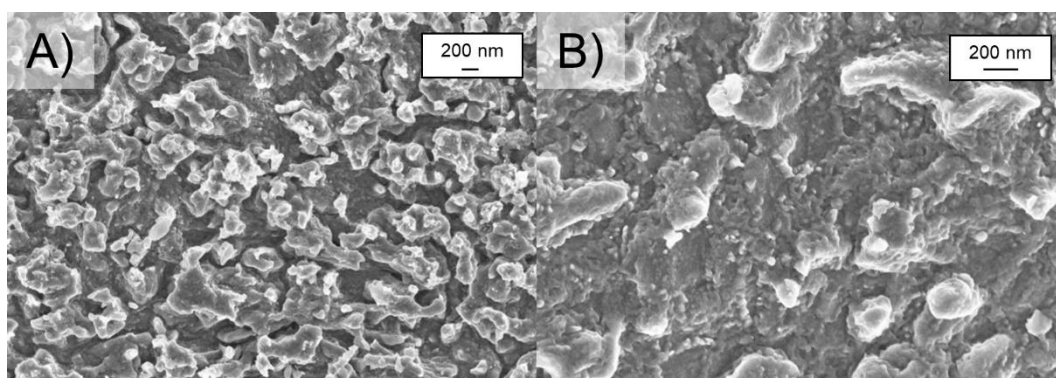


Figura 4.2 Imágenes SEM de la superficie de Ti luego del proceso de síntesis de los NTs. A) Para el proceso de Li. B) Para el proceso de Selli.

Para determinar la razón por la cual no se obtenían los NTs según lo reportado en la bibliografía [14,15], nos enfocamos en realizar la síntesis mediante una única instancia de anodización y removiendo la instancia de tratamiento térmico. De las primeras imágenes SEM obtenidas (Figura 4.2) el resultado obtenido parecía provenir de un exceso del ataque de F^- al Ti. A partir de esta suposición, se decidió disminuir el tiempo con el cual se llevaba a cabo la anodización, de 2 h a 1 h, utilizando la misma fuente y la solución de Selli para la primera instancia de anodización (síntesis C de la tabla 2.3). El resultado de ello fue una estructura más ordenada con una apariencia de símil poros (Figura 4.3), pero lejos de ser las estructuras reportadas en la bibliografía.

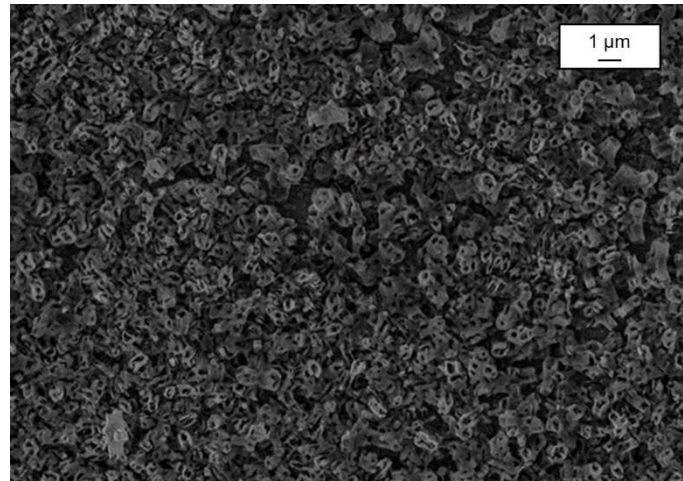


Figura 4.3 Imagen SEM de la vista superior luego de 1 h de anodización utilizando la fuente Gamma ES30P-5W

En paralelo se utilizaron otras dos fuentes de poder para llevar a cabo el proceso de anodización (síntesis D y E de la tabla 2.3). En la Figura 4.4 se presentan las imágenes SEM obtenidas para estas síntesis, en donde se observa desde una vista superior un orden periódico de estructuras circulares.

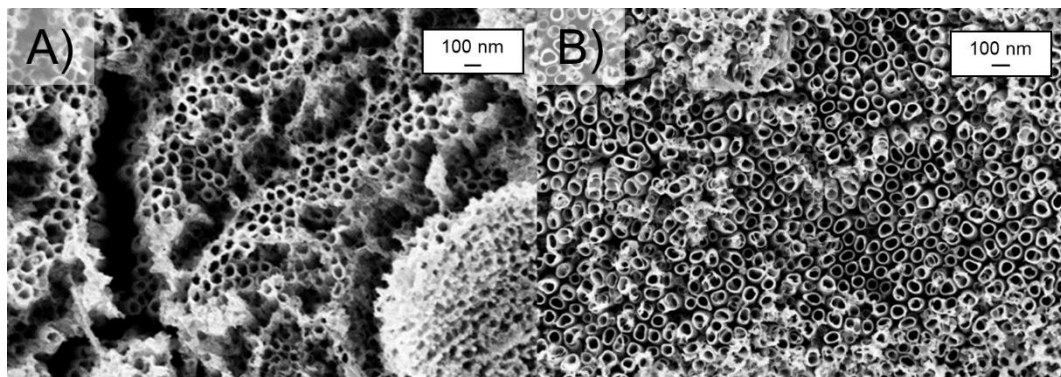
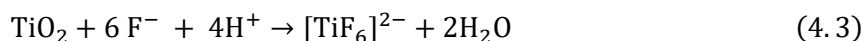
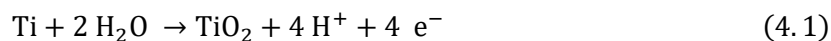


Figura 4.4 Imagen superior SEM de los NTs de TiO_2 crecidos por anodización. A) Utilizando la fuente LODESTAR aplicando 30 V B) Utilizando la fuente Keithley aplicando 20 V.

La diferencia en las estructuras obtenidas se puede comprender al analizar los procesos que forman parte para obtener las estructuras nanotubulares y las diferencias entre las características técnicas de las fuentes utilizadas para llevar a cabo la anodización. El proceso de crecimiento de los NTs sobre sustratos de Ti consiste en un equilibrio entre el crecimiento de una capa de TiO_2 en la superficie del Ti y la remoción del TiO_2 generado [17,18]. Al aplicar un potencial positivo al Ti se genera una capa de óxido en la superficie que se va extendiendo hacia el interior del material con el avance de la anodización (4.1). Para remover el TiO_2 , se utiliza F^- que compleja al Ti^{4+} de la estructura del TiO_2 , y lo vuelve soluble (4.3).



Al controlar el crecimiento de la capa de óxido, mediante el potencial aplicado, y la remoción del óxido, ajustando la concentración de F^- , el resultado que se obtiene es la formación de una estructura nanotubular de TiO_2 (Figura 4.5).

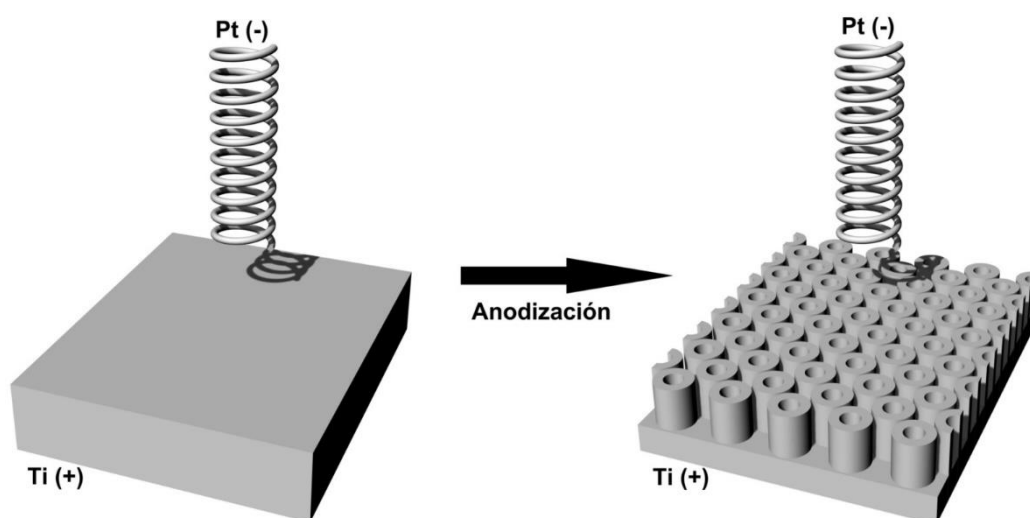


Figura 4.5 Esquema del proceso de obtención de NTs de TiO_2 .

En la Tabla 2.2 se vuelven a presentar las especificaciones técnicas de las 3 fuentes utilizadas en los primeros intentos de la síntesis de los NTs. Teniendo en cuenta que, de acuerdo a la ley de Faraday, la cantidad de corriente que circula durante la anodización es directamente proporcional a la formación del TiO_2 , al observar la corriente límite de las fuentes se pueden dilucidar las estructuras generadas. La primera fuente utilizada (para las síntesis A a C) poseía una corriente límite de 166 nA, por lo que independiente del potencial aplicado, la formación de TiO_2 se iba a dar de forma lenta. En consecuencia, a pesar de seguir los potenciales propuestos en la literatura, con la misma concentración de iones F^- , la velocidad de crecimiento del TiO_2 era menor que la remoción del Ti^{4+} , de modo que el resultado final corresponde a una superficie atacada por el ion F^- . Al utilizar las fuentes con corrientes límites mayores, la velocidad de formación de TiO_2 aumenta y logra estabilizarse dentro del rango de remoción del Ti^{4+} . Esto se evidencia con mayor detalle al analizar un esquema de la corriente que circula al realizar la anodización. En la Figura 4.6 se observan 3 regiones bien marcadas, una primera caída de corriente, seguida por un máximo local, acompañado por otra reducción y estabilización de la corriente [18]. La primera caída de

corriente se da al aumentar la resistencia del material a medida que forma la capa de óxido sobre el sustrato. Al mismo tiempo que se va formando la capa de óxido, el F^- comienza a interactuar con el Ti^{4+} , removiéndolo del sustrato, lo que genera la formación de nanoporos desordenados. Esta generación de nanoporos hace que aumente el área superficial, aumentando la corriente. Luego, al equilibrarse la formación de poros/NTs con el crecimiento de la capa de óxido se estabiliza la corriente.

Tabla 4.1 Especificaciones técnicas de las fuentes utilizadas para la anodización de las láminas de Ti

Fuente	Potencia máxima	Corriente límite
Gamma ES30P-5W	30000 V	166 nA
Keithley 617	100 V	2 mA
LODESTAR PS-305	30 V	5 A

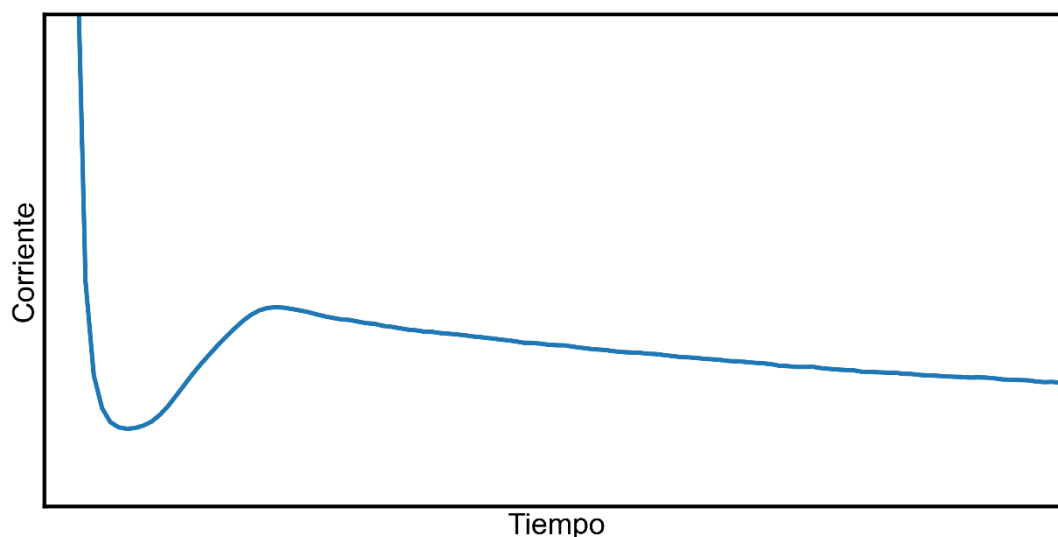


Figura 4.6 Esquema de la variación de la corriente de anodización a lo largo del tiempo.

Habiendo obtenido los NTs, se llevaron a cabo las primeras mediciones fotoelectroquímicas. En la Figura 4.7 se puede observar una de las primeras cronoamperometrías con y sin iluminación realizadas sobre los NTs. Sin iluminar, la muestra presenta casi nula circulación de corriente, que al ser iluminada produce un salto en la corriente seguida de una leve subida y final estabilización. Luego, al remover la iluminación de la muestra, la corriente vuelve a bajar rápidamente, pero con una caída al final reminiscente de un capacitor. La corriente obtenida bajo iluminación de estos NTs es de apenas unos $8 \mu A \text{ cm}^{-2}$. Sin embargo, la forma obtenida es atípica con lo que respecta a las transiciones sin luz/con luz con respecto a los ejemplos tradicionales de la literatura [19]. Como se comentó anteriormente en la sección 2.2.2, al iluminar un semiconductor en las condiciones del experimento, se esperaba un aumento abrupto de la corriente, seguido por un decaimiento

exponencial hasta su estabilización. En el caso de los primeros NTs obtenidos, al ser iluminados la corriente aumenta de forma logarítmica, característico de un sistema con lenta transferencia de carga [20].

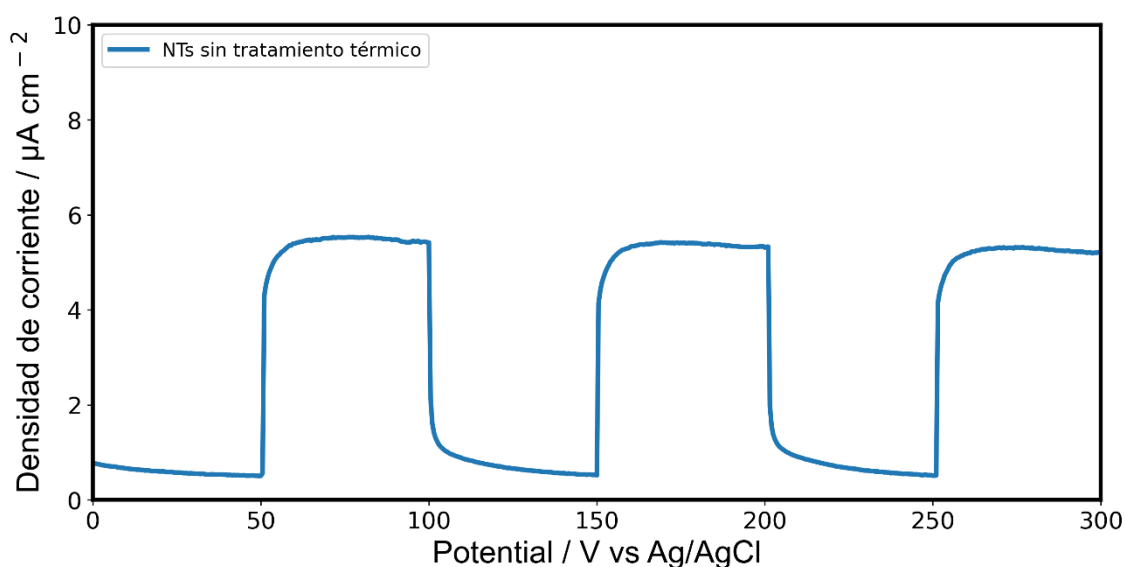


Figura 4.7 Cronoamperometría a 0.5 V con y sin luz para una muestra de NTs sin tratamiento térmico.

Para incrementar la fotocorriente obtenida, se sumó la instancia final de mufla a 450 °C al proceso de síntesis para lograr una mejor cristalización del TiO_2 (síntesis F de la tabla 2.3). En la Figura 4.8 se puede observar las láminas de Ti previo (A) y posterior (B) al tratamiento térmico. La región central se distingue en la Figura 4.8.A al poseer una coloración más opaca, que fue el área expuesta a la anodización. Luego del tratamiento térmico la región donde se encuentran los NTs posee una coloración azulada (Figura 4.8.B). Esta coloración azulada que presentan los NTs se puede deber a la interferencia de la capa de óxido que se genera en la interfase entre los NTs y la lámina de Ti [21,22].

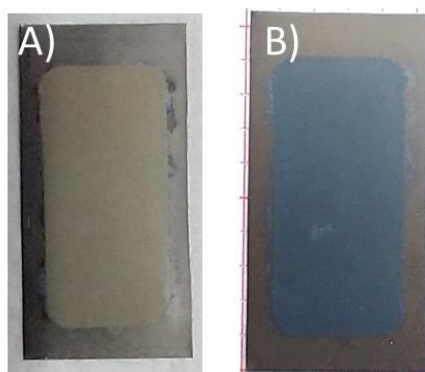


Figura 4.8 Fotografías de las láminas de Ti luego del proceso de anodización. A) Antes del tratamiento térmico, B) Luego del tratamiento térmico.

En la Figura 4.9 se muestra la imagen SEM luego de realizar el tratamiento térmico de los NTs y se corroboró que se mantiene la estructura nanotubular. Para corroborar que el

tratamiento térmico tenía el efecto deseado en los NTs se le realizó Raman y DRX (Figura 4.10). En la Figura 4.10.A se muestra el espectro Raman de los NTs con y sin tratamiento térmico. Dos regiones son distinguibles en el espectro, entre 0 a 1000 cm^{-1} corresponden a las señales de TiO_2 , mientras que de 1000 a 1700 cm^{-1} corresponden a la presencia de materia orgánica. En la región de 0 a 1000 cm^{-1} , los 4 picos en 141 , 393 , 514 y 633 cm^{-1} correspondientes a E_g , B_{1g} , A_{1g} o B_{1g} y E_g son observados en ambos casos. Estos 4 picos corresponden a la estructura tetragonal de anatasa [23]. Mientras que el primer pico está bien definido en la muestra sin tratamiento térmico, los otros 3 son chicos y anchos, asociados a una estructura amorfa. Sin embargo, para la muestra con el tratamiento térmico, los 4 picos están bien definidos, corroborando la estructura cristalina de anatasa en la muestra [24,25]. En la región de mayores energías, la desaparición de la presencia de señal luego del tratamiento térmico indica la remoción del material orgánico proveniente de la síntesis [26]. La Figura 4.10.B presenta el espectro del DRX de los NTs sin y con tratamiento térmico, como también los patrones simulados de TiO_2 anatasa, TiO_2 rutilo y Ti. Los planos cristalinos característicos de la anatasa (101, 112, 200), rutilo (110) y Ti (100, 002, 100) están presentes [27,28]. Todos los picos observados en la muestra sin tratamiento térmico corresponden al Ti. Luego del tratamiento térmico, aparecen los planos cristalinos 101 y 200 correspondientes a anatasa [14,29,30]. Al mismo tiempo, se aprecia un pico de baja intensidad (110), característico del rutilo. Esta presencia de rutilo está en concordancia con lo reportado en la bibliografía, en donde se indica que en la interfaz NTs-Ti se genera rutilo al calentar [14]. Utilizando la ecuación de Scherrer en el pico en 25.3° se puede estimar que el tamaño de cristalita es de 29.12 nm .

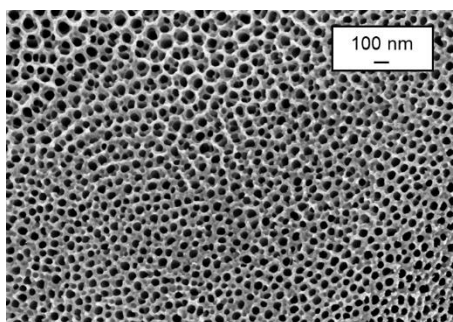


Figura 4.9 Imagen SEM de vista superior de NTs

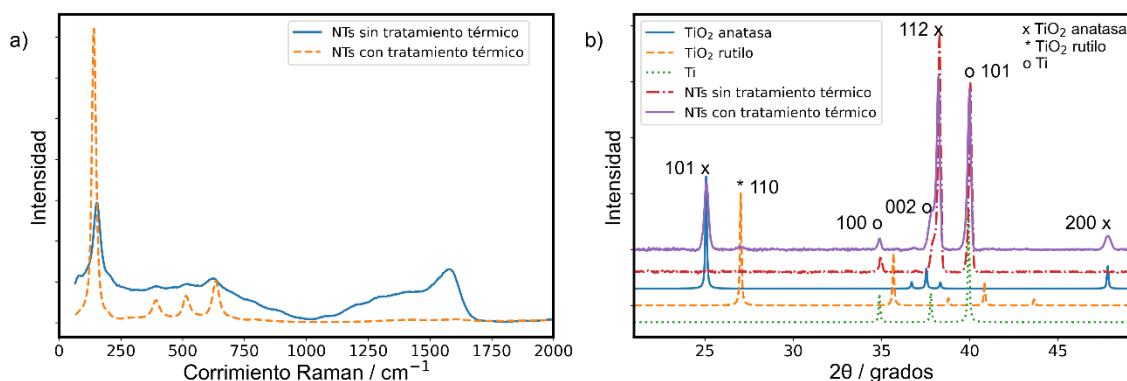


Figura 4.10 A) Espectro Raman para muestras de NTs antes y después del tratamiento térmico a 450 °C. B) Espectro de DRX para la muestra de NTs antes y después del tratamiento térmico a 450 °C junto a los espectros simulados de Ti, anatasa y rutilo.

En la Figura 4.11.A se puede observar la respuesta de fotocorriente de dos muestras de NTs sin y con tratamiento térmico. Sin tratamiento térmico, la muestra posee poca corriente en oscuridad, mientras que al iluminar la corriente obtenida aumenta levemente, tal como se vio en la Figura 4.7. Luego del tratamiento térmico, la corriente obtenida sin iluminación es prácticamente nula dentro de la ventana de potencial analizada. Al iluminar la muestra, se observa la curva característica de un semiconductor tipo-n, en donde a bajo potencial se tiene un aumento rápido de la corriente, seguido por un punto de inflexión en el cual la tasa de incremento de la corriente disminuye. Luego del tratamiento térmico se puede observar un aumento de la fotocorriente del orden de unas 10 veces. En la Figura 4.11.B se puede apreciar, además del aumento de la fotocorriente para la muestra tratada térmicamente, el cambio de la respuesta al ser iluminada. En vez de cargarse de a poco como se mencionó anteriormente, la muestra de NTs con tratamiento térmico presenta un exceso de la corriente inicial, seguido por un decaimiento hasta estabilizar la corriente.

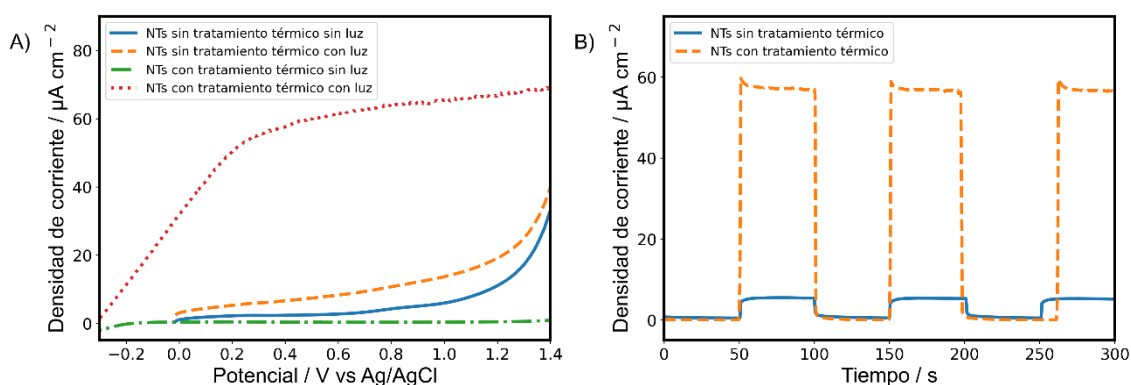


Figura 4.11 Respuesta de corriente de NTs con y sin tratamiento térmico para A) voltametría lineal con las muestras siendo o no iluminadas, B) cronoamperometría a 0.5 V alternando sin y con iluminación.

La instancia de calentamiento de la muestra es importante ya que disminuye la cantidad de centros de recombinación presentes en el material. Como se vio en el espectro Raman (Figura 4.10.A), los NTs sintetizados consisten en cristales de anatasa desordenados, lo

que implica que el material posee muchos bordes de granos en los que pueden actuar como centros de recombinación [31]. Al calentar la muestra, mejora la cristalinidad, disminuyendo la cantidad de centros de recombinación, aumentando la fotocorriente.

4.2.2 Comparación de métodos de síntesis

4.2.2.1 Tratamiento ácido

Durante la búsqueda bibliográfica, se halló que en la etapa de limpieza de las láminas de Ti algunos autores adicionan una etapa de limpieza con ácidos ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ / 1:3:6) para remover el óxido que pudiera estar presente en las láminas de Ti previo a la anodización [32,33]. Se buscó corroborar si la limpieza ácida mejoraba la fotocorriente realizando NTs con y sin tratamiento ácido en la instancia de lavados, previo a la anodización (síntesis G y H de la tabla 2.3). Luego de la anodización no se observaron diferencias visuales. Sin embargo, luego del tratamiento térmico a 450°C (Figura 4.12), la región de la lámina que no fue expuesta a la anodización posee una coloración dorada, debido a la interferencia de lámina delgada que se obtiene al crecer la capa de TiO_2 en la mufla [21,22]. La región interna de los NTs mantiene su coloración celeste tras el tratamiento térmico a pesar del tratamiento ácido. En la Figura 4.13 se presentan las imágenes SEM de los NTs crecidos sin y con el tratamiento ácido. Sin el tratamiento ácido se logran distinguir cada NT individual (Figura 4.13.A) como se mostró anteriormente (Figura 4.4). Con el tratamiento ácido, en la imagen superficial de la muestra dejan de observarse NTs distinguibles, sino que se ve una superficie porosa sobre lo que parecieran distinguirse bordes de granos (Figura 4.13.B). En la Figura 4.14 se muestra la región de la lámina con tratamiento ácido sin anodización, en donde también se ven los planos observados en la Figura 4.13.B pero sin la presencia de huecos.

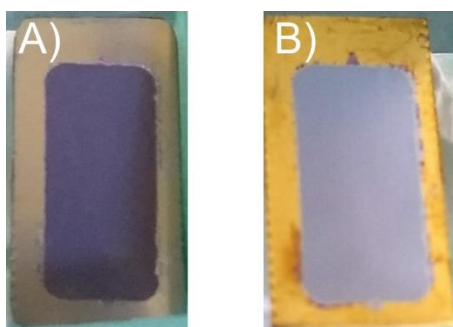


Figura 4.12 Fotografías de láminas de Ti con NTs crecidos en el interior para, A) sin tratamiento ácido, B) con tratamiento ácido.

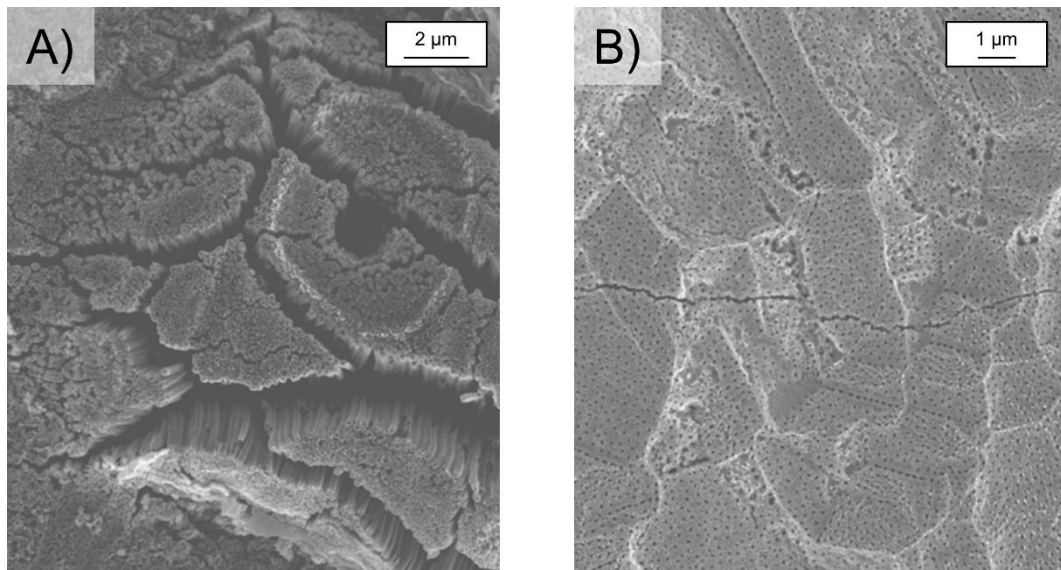


Figura 4.13 Imágenes SEM superficiales de los NTs crecidos A) sin tratamiento ácido, B) con tratamiento ácido.

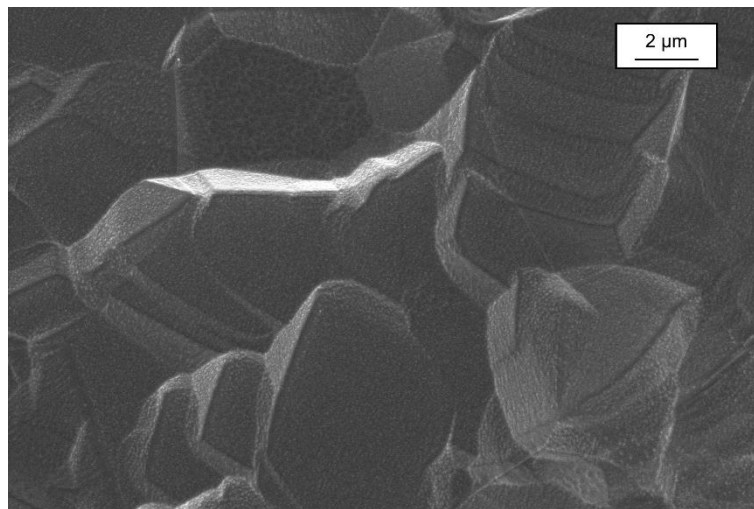


Figura 4.14 Imagen SEM de la superficie de la lámina de Ti con el lavado ácido y el tratamiento térmico.

A pesar de que los NTs obtenidos con el tratamiento ácido no son visibles desde la vista superior, en la Figura 4.15.A, se los puede apreciar bien definidos desde su vista lateral. En la Figura 4.15.B se observa que debajo de la lámina porosa generada por el tratamiento ácido se encuentran bien definidos y ordenados los NTs.

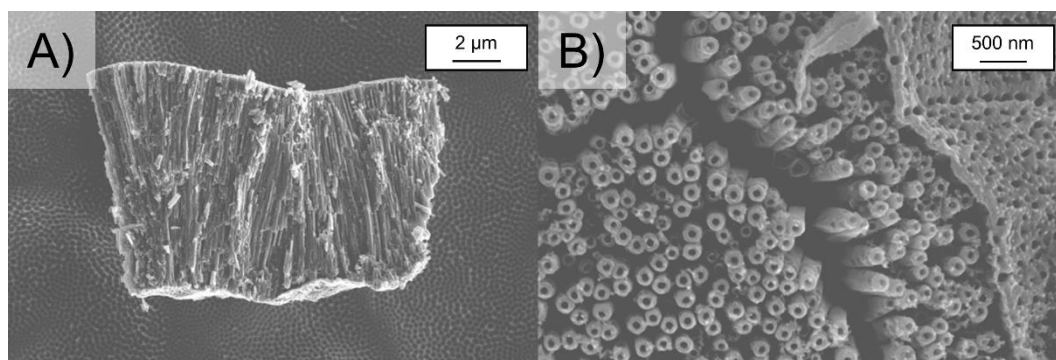


Figura 4.15. Imágenes SEM de los NTs con el tratamiento ácido, A) vista lateral, B) vista superior sin la presencia de la lámina porosa generada por el tratamiento ácido.

En la Figura 4.16 se presenta la respuesta de corriente de una voltametría lineal al ser iluminadas las muestras. Para ambas muestras se observa la misma tendencia en la respuesta, con el aumento rápido de la corriente en el primer aumento de potencial, seguido de una estabilización de la corriente a partir de los 0.1 V. Comparando entre sí las muestras, los NTs con el tratamiento ácido dan lugar a una leve mejora de la corriente ($54 \text{ vs } 50 \mu\text{A cm}^{-2}$).

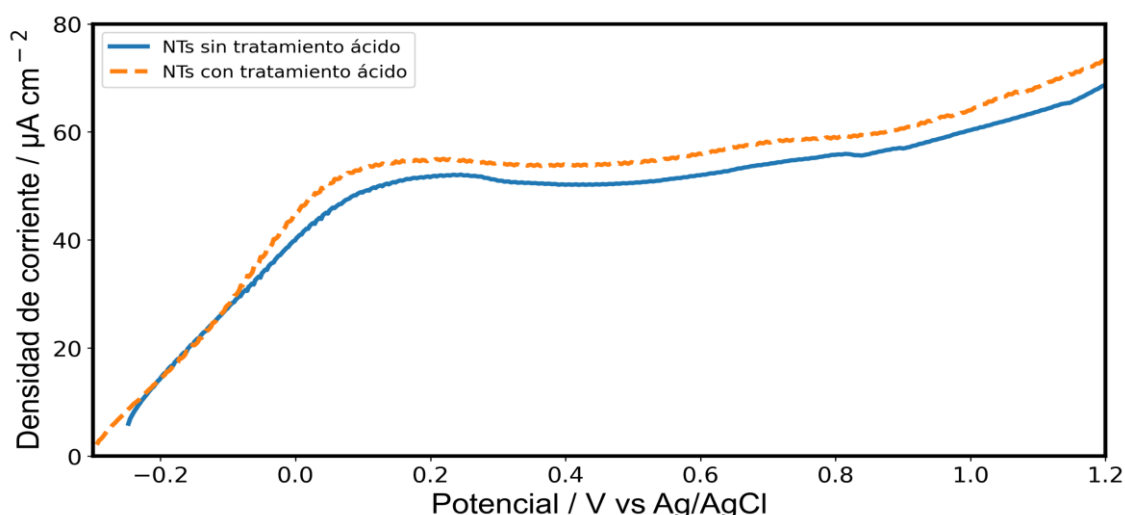


Figura 4.16. Voltametría lineal con luz de NTs sin y con tratamiento ácido

Es interesante notar que, a pesar de que los NTs obtenidos luego del tratamiento ácido son más cortos que sin el tratamiento ácido bajo el mismo tiempo de anodización (8.8 vs 11 μm), estos deben ser más eficientes para generar una mayor fotocorriente. Se abordará con mayor profundidad en la sección 4.2.2.3.

4.2.2.2 Dos instancias de anodización

Obtenidos los NTs, se volvió a implementar el crecimiento de los NTs en dos instancias de anodización (síntesis I y J de la tabla 2.3). La diferencia con el crecimiento en una instancia de anodización radica en la remoción de los NTs entre anodizaciones. Esto se realiza para

utilizar la plantilla que dejan los NTs al ser removidos para el siguiente crecimiento (Figura 4.17).

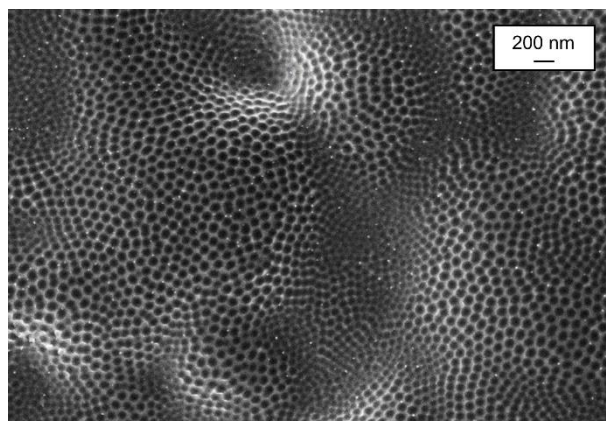


Figura 4.17 Imagen SEM de la superficie de una lámina de Ti luego de remover los NTs

Al realizar la segunda anodización sobre la plantilla de los NTs removidos, se puede observar que esta queda grabada en la superficie de los NTs (Figura 4.18).

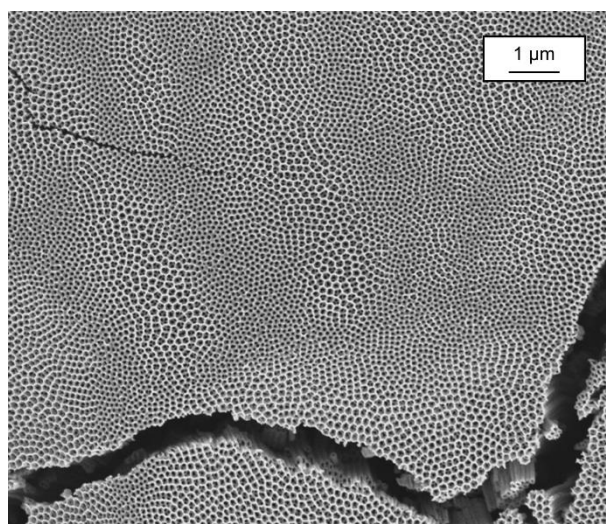


Figura 4.18 Imagen SEM de la vista superior de NTs luego de la segunda instancia de anodización

En la literatura se describe que la razón por la cual se pasó de una a dos instancias de anodización para la síntesis de los NTs surge de la intención de mejorar la organización espacial de los mismos [17]. Como se observó en las secciones anteriores, el crecimiento de los NTs mediante un solo paso de anodización genera una distribución irregular de los mismos (Figura 4.15.B). Esta variación de estructura se da principalmente por las irregularidades de la lámina de Ti utilizada inicialmente. Al remover los NTs del primer paso de síntesis, la estructura que deja atrás los NTs funciona de plantilla, lo que permite que los NTs crecidos en la segunda instancia de anodización obtengan una mayor uniformidad.

En la Figura 4.19.A se presenta la respuesta de corriente para la voltametría lineal con luz de muestras realizadas con 1 y 2 instancias de anodización. Se puede apreciar que a pesar

de que el OCP para la muestra de 1 instancia de anodización se encuentra desplazado hacia potenciales más negativos, el punto de inflexión para ambas muestras se encuentra en 0.15 V y los NTs con 2 instancias de anodización llevan a un 13% más de corriente. En la cronoamperometría sin y con luz (Figura 4.19.B) ambas muestras poseen el mismo comportamiento, con una corriente estable al ser iluminadas las muestras. Se vuelve a observar la misma tendencia que en la voltametría lineal, en donde al iluminar los NTs con 2 instancias de anodización se obtiene mayor corriente que los de una instancia (70 vs 61 mA cm^{-2}).

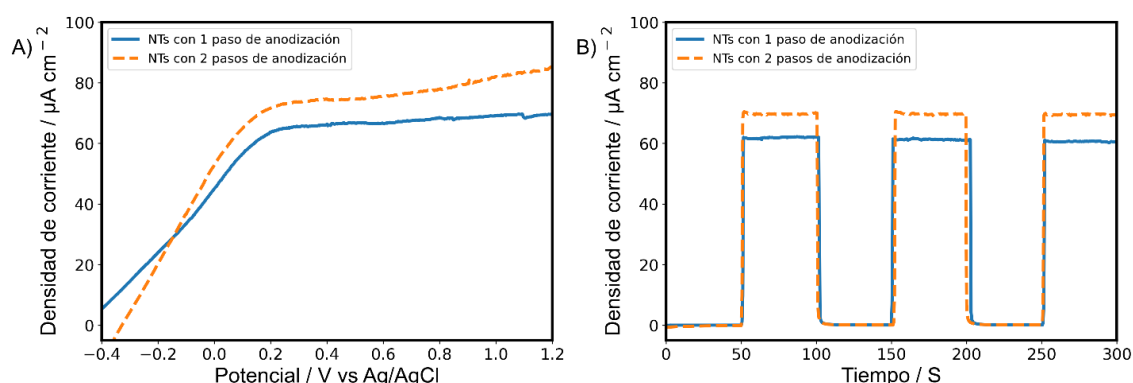


Figura 4.19 A) Voltametría lineal con luz y B) cronoamperometría sin y con luz a 0.5 V de NTs con 1 y 2 instancias de anodización

4.2.2.3 Tiempo de anodización

Se caracterizó el efecto del tiempo de anodización en la fotocorriente de los NTs (síntesis K, L, M de la tabla 2.3). Para ello se realizaron NTs variando el tiempo de anodización entre 30, 60 y 120 min. En la Figura 4.20 se muestran las imágenes SEM lateral de los NTs para los diversos tiempos de anodización. En todas las imágenes se pueden apreciar las paredes laterales de los NTs, y se observa que la longitud crece con el aumento en el tiempo de anodización (Tabla 4.2).

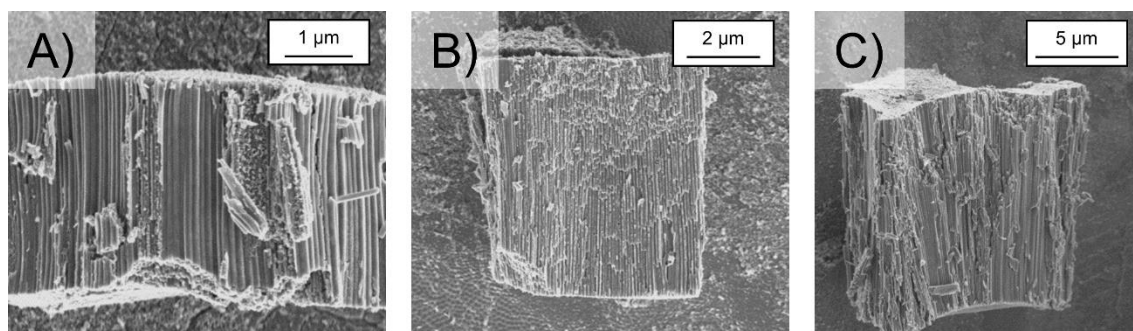


Figura 4.20 Imágenes SEM de la vista lateral de los NTs a distintos tiempos de anodización, A) 30 min, B) 60 min, C) 120 min.

En la Figura 4.21 se presenta el resultado de la reflectancia difusa, $F(R)$, de las 3 muestras. Se aprecia que para todos los casos el pico de absorción del TiO_2 se encuentra en la región

de los 380 nm. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de anodización la caída de la señal se va desplazando levemente hacia longitudes de onda mayores. Se ha reportado en la literatura que el tamaño de partículas en la reflectancia difusa puede afectar el resultado de la medición [34]. Esto puede justificar el por qué al poseer NTs con diferentes longitudes, el pico se encuentra levemente desplazado.

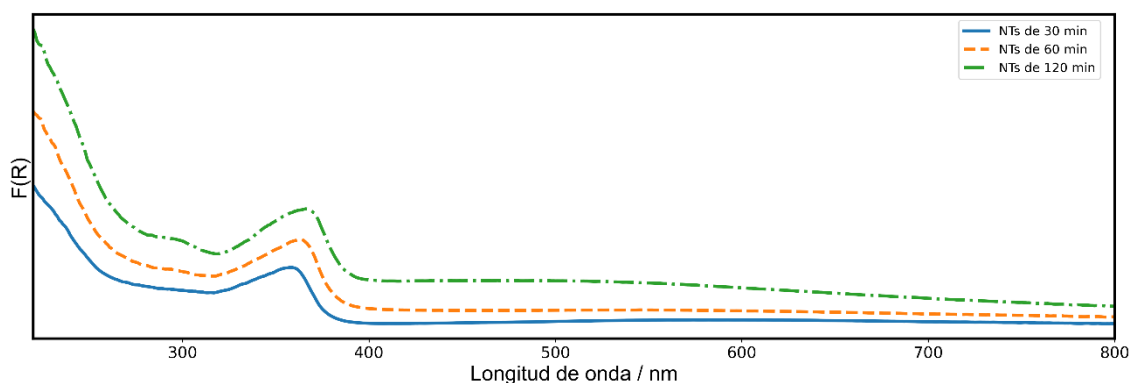


Figura 4.21 $F(R)$ vs longitud de onda para NTs con distinto tiempo de anodización

En la Figura 4.22.A se presentan las voltametrías lineales con luz. Se aprecia que a medida que aumenta la longitud de los NTs, la densidad de fotocorriente obtenida es mayor. Sin embargo, graficando la densidad de corriente normalizada por su longitud (Figura 4.22.B), se obtiene el orden inverso, donde a menor longitud de los NTs la densidad de corriente por longitud es mayor. Esta relación puede relacionarse con la eficiencia de transferencia de carga en el material [14]. Al tener NTs más largos, aumenta la cantidad de material y la cantidad de fotones que es capaz de absorber. Sin embargo, los electrones excitados deben circular más tiempo por los NTs, aumentando la probabilidad de recombinación, lo que se traduce a una disminución de la eficiencia en la generación. En la Tabla 4.2 se resumen los valores obtenidos para las tres muestras.

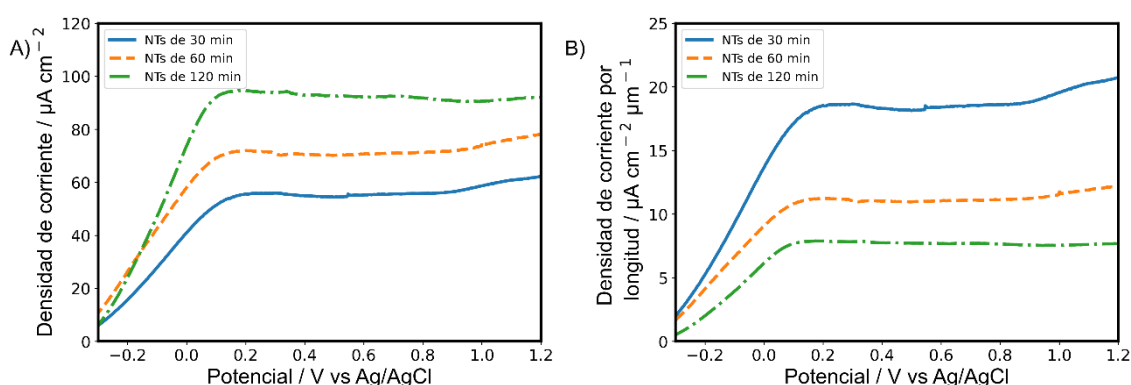


Figura 4.22 A) Respuesta de densidad de corriente y B) Respuesta de densidad de corriente por longitud de los NTs para la voltametría lineal para 3 muestras de NTs con distintos tiempos de anodización

Tabla 4.2 Resumen de las caracterizaciones de los NTs con distinto tiempo de anodizados a 100 V

Tiempo anodización (min)	Longitud (μm)	Band Gap (eV)	Densidad de corriente ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Densidad de corriente por longitud ($\mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)
30	3	3.248	57	19
60	6.4	3.217	73	11.4
120	12	3.196	96	8

En la Figura 4.23 se presentan la respuesta de densidad de corriente para la cronoamperometría alternando sin y con luz. Se observa al igual que en la voltametría lineal, que a medida que aumenta el tiempo de anodización, mayor es la fotocorriente que circula al ser iluminado el material. Mientras que para los NTs de 30 y 60 min de anodización presentan una respuesta estable al ser iluminados, los NTs de 120 min presentan una caída continua de la corriente generada, poniendo en evidencia la recombinación de cargas [19].

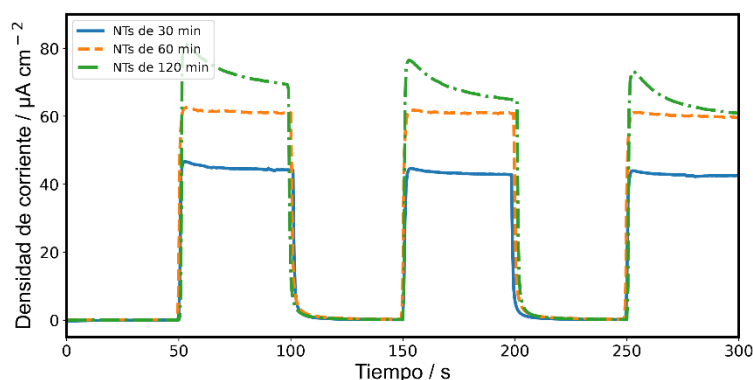


Figura 4.23 Cronoamperometría sin y con luz a 0.5 V de NTs con distinto tiempo de anodización

4.2.2.4 Comparación del potencial de anodización

Se analizó el efecto de variar el potencial aplicado en el crecimiento de los NTs utilizando las dos fuentes de potencias disponibles de 30 V y 100 V, aplicando el potencial máximo de cada una de ellas para llevar a cabo la anodización (síntesis M y N de la tabla 2.3). En la Figura 4.24 se presentan las imágenes SEM de los NTs obtenidos bajo los distintos potenciales. Las Figura 4.24 A y B corresponden a los NTs crecidos a 30 V, mientras que las Figura 4.24 C y D a los crecidos a 100 V. Se puede apreciar que, con el mismo tiempo de anodización, el diámetro interno de los NTs es menor para los crecidos a 30 V, 26 nm, que los crecidos a 100 V, 57 nm. En cuanto a su longitud los NTs crecidos a 30 V alcanzan una longitud de unos 3.4 μm , mientras que los crecidos a 100 V alcanzan los 12.5 μm para el mismo tiempo de anodización.

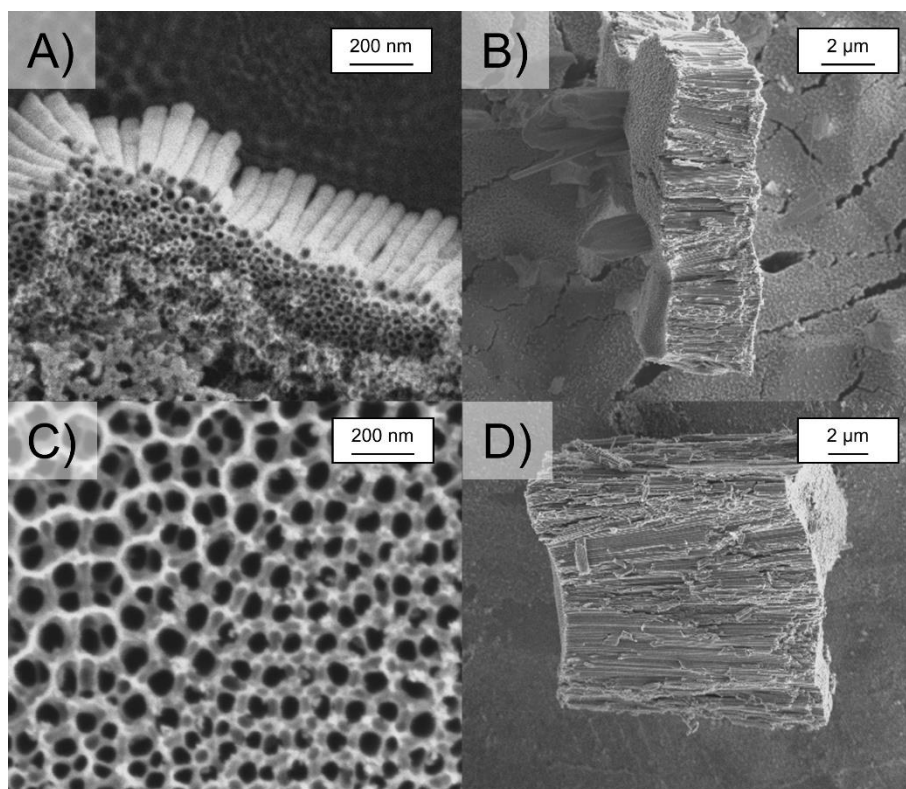


Figura 4.24 Imágenes SEM de los NTs crecidos. A) vista superior y B) vista lateral utilizando la fuente de 30 V. C) vista superior y D) vista lateral utilizando la fuente de 100 V.

En la Figura 4.25 se presenta el resultado de la reflectancia difusa de las 2 muestras presentado en función de $F(R)$. Se aprecia un corrimiento marcado para el pico del TiO_2 , según la fuente utilizada, con los NTs de 30 V desplazados hacia longitudes de onda menores y la señal del pico también es considerablemente menor. Comparando los resultados con la Figura 4.21, el comportamiento obtenido de la señal coincide con que a medida que los NTs son más cortos, sin importar si fue por un tiempo de anodización menor o aplicar un menor potencial, la señal se ve desplazada a longitudes de ondas menores.

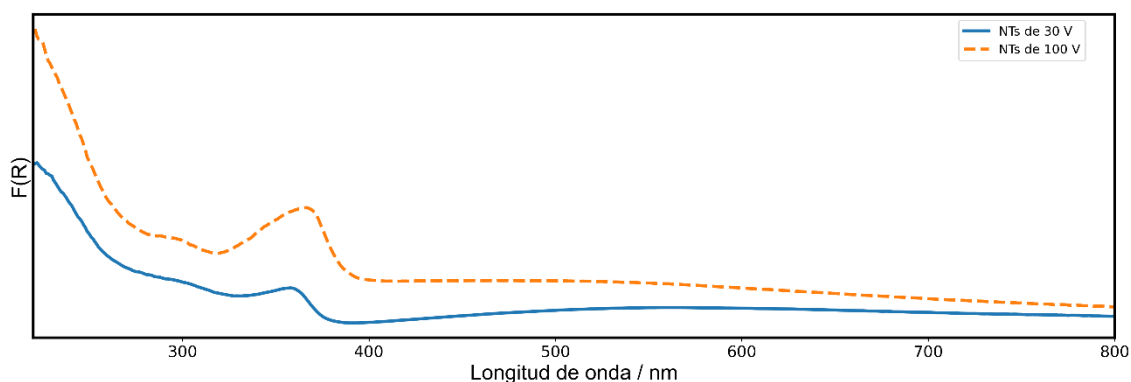


Figura 4.25 $F(R)$ vs longitud de onda para NTs realizados a 30 y 100 V

La respuesta de la voltametría lineal con luz se presenta en la Figura 4.26.A. Se observa que tanto para los NTs crecidos a 30 V como a 100 V presentan la misma forma de corriente, con la subida rápida inicial seguida por la estabilización de la corriente.

En la Figura 4.26.B se presenta la respuesta de corriente a la cronoamperometría a 0.5 V alternando sin y con luz. La respuesta de los NTs crecidos a 100 V presenta la caída progresiva de la corriente luego del salto inicial al iluminar. Los NTs crecidos a 30 V, luego de ser iluminados, presentan un aumento de corriente, seguidos por una leve caída y posterior estabilización.

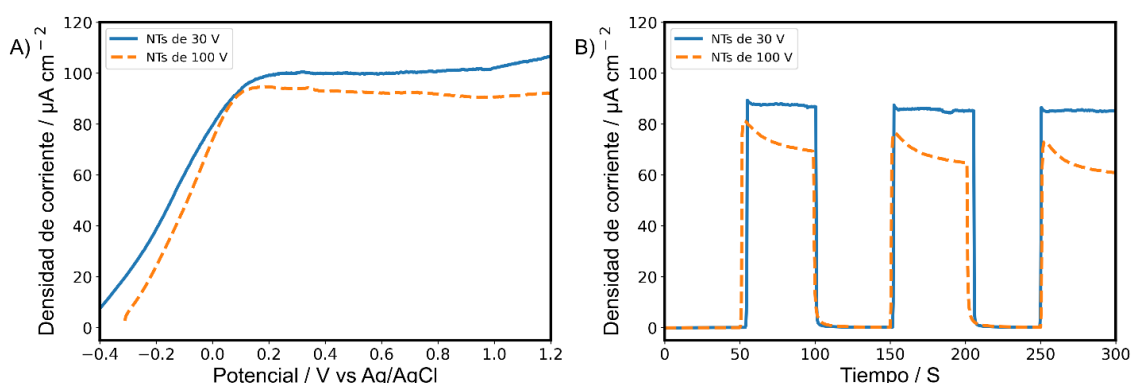


Figura 4.26 A) Respuesta de densidad de corriente para la voltametría lineal con luz para muestras de NTs con distintos potenciales de anodización. B) Cronoamperometría sin y con luz a 0.5 V de NTs para muestras de NTs con distinto potencial de anodización.

A pesar de que los NTs crecidos son apreciablemente distintos, la fotocorriente obtenida es similar. Considerando que la longitud de los NTs crecidos a 30V es menor, la superficie expuesta por longitud de NT es mayor. Esto se debe a que, al poseer menor diámetro del poro, mayor cantidad de poros se pueden establecer en una misma cantidad de área. Además, está reportado que hasta espesores de 5 nm en anatasa es útil para la actividad fotoquímica, por lo que las paredes más chicas de los NTs de 30 V resultan más eficientes a la hora de utilizar el material [4]. Teniendo en cuenta todo esto y la disminución de eficiencia presentada en la sección 4.2.2.3, se explica la similitud en la respuesta de fotocorriente.

4.2.2.5 Aumento del área superficial

Considerando que el aumento del área superficial es uno de los puntos clave para el aumento de la fotocorriente, se propuso aumentar el área de la lámina de Ti previo al crecimiento de los NTs y observar el efecto que tenía en la fotocorriente (síntesis O y P de la tabla 2.3). Para ello, se realizó una prueba de concepto haciendo uso del CNC. Se definió que la forma más eficiente de aumentar el área superficial era realizando agujeros, ya que de esta manera se aumenta el área proporcional a las paredes expuestas del cilindro generado. En la Figura 4.27 se muestran las láminas con los NTs crecidos con el arreglo de perforaciones que se le realizaron a la lámina.



Figura 4.27 Fotografía de los NTs crecidos sobre la lámina de Ti con el grabado realizadas con el CNC

En la Figura 4.28.A se presenta la respuesta de corriente para la voltametría lineal al ser iluminadas las muestras sin y con grabado del CNC. La forma de la corriente obtenida es similar para ambos casos, sin embargo, para la muestra con el grabado en el punto de inflexión se ve desplazado a potenciales más positivos, obteniendo una fotocorriente final mayor ($63 \mu\text{A cm}^{-2}$ vs $38 \mu\text{A cm}^{-2}$).

En la Figura 4.28.B se presenta la cronoamperometría alternando sin y con luz para ambas muestras. Al ser iluminadas ambas muestras dan lugar a un aumento instantáneo de la corriente, seguidos por una leve caída y posterior estabilización de la corriente. Al igual que en la voltametría lineal, al ser iluminados los NTs la fotocorriente que se obtiene con la base grabada con CNC fue 66 % mayor. Esto demuestra que el aumento en el área expuesta es una forma útil de mejorar la fotocorriente generada.

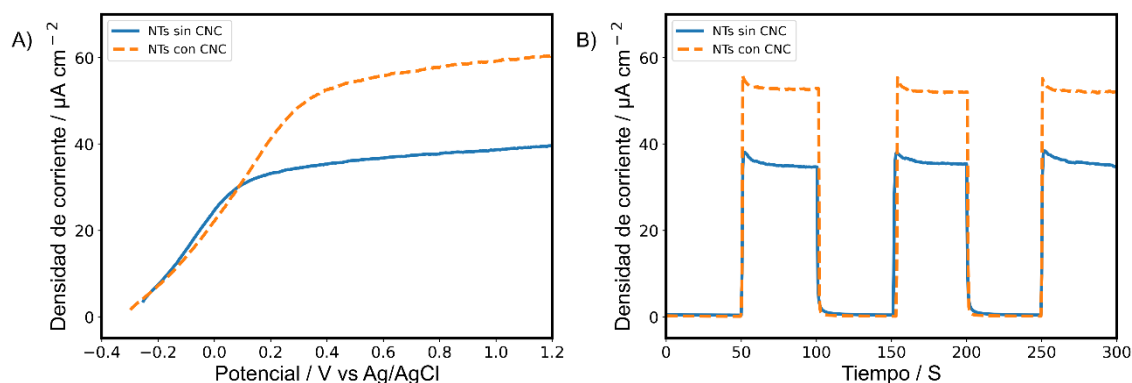


Figura 4.28 A) Respuesta de densidad de corriente para la voltametría lineal con luz para muestras con y sin la base grabada con el CNC. B) Cronoamperometría sin y con luz a 0.5 V de NTs para muestras de NTs para muestras con y sin la base grabada con el CNC

4.2.3 Envejecimiento de solución

Li reportaba realizar la anodización con la solución ‘envejecida’, afirmando la mejora de sus propiedades [15,16]. A lo largo de las síntesis reutilizando la solución nos fuimos percatando de variaciones en la solución de etilenglicol (formación de precipitados y cambio de color), como también variaciones en los resultados de fotocorriente.

Para corroborar el efecto del envejecimiento de la solución en la síntesis de los NTs, se prepararon 5 muestras (numeradas de 1 a 5 en el orden en que fueron preparadas), reutilizando 5 ml de una solución 1.0 M de H_2O y 0.1 M de NH_4F en etilenglicol para llevar a cabo una serie de anodizaciones de 2 instancias (síntesis Q1-5 de la tabla 2.3).

En la Figura 4.29 se presentan la corriente que circuló en la primera y segunda instancia de anodización respectivamente. En ambas figuras se pueden distinguir las tres regiones de la anodización discutidas anteriormente en la Figura 4.6, que consisten la primera disminución de corriente por aumento de la capa de óxido, el aumento de corriente por la formación de los primeros poros y la estabilización final al llegar al equilibrio entre la formación del óxido y su remoción formando los NTs. En la primera instancia de anodización (Figura 4.29.A) se aprecia que a medida que se va reutilizando la solución, la diferenciación de las 3 regiones disminuye. Adicionalmente, el tiempo que le toma a la corriente en alcanzar el máximo va en aumento y la corriente que alcanza disminuye.

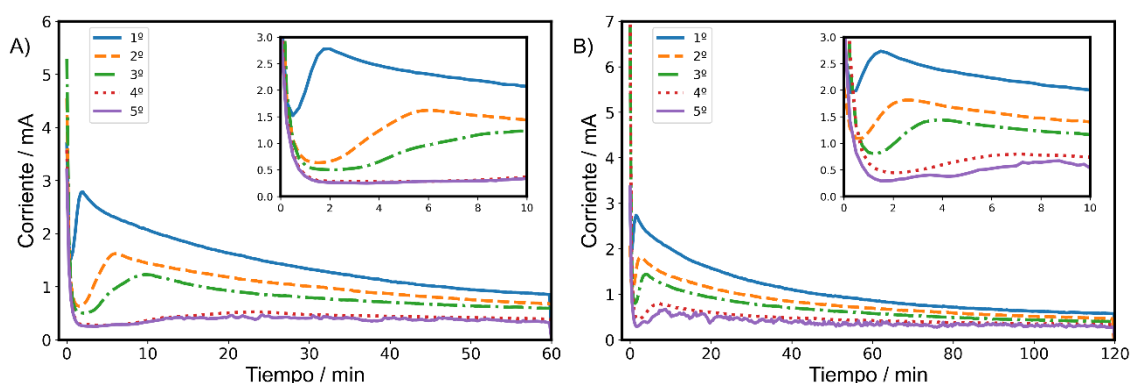


Figura 4.29 Corriente obtenida durante las etapas de anodización para las distintas muestras con la solución reutilizada. Los números se refieren al número de muestra. A) Primera instancia de anodización. B) Segunda instancia de anodización. Los insertos corresponden a los primeros 10 minutos de anodización para cada etapa.

La misma tendencia observada en la primera instancia de anodización se repite en la segunda (Figura 4.29.B). Al comenzar con la superficie rugosa, la formación de los poros se ve favorecida lo que se traduce en un corrimiento del máximo de corriente a tiempos más cortos.

La disminución de la corriente observada a lo largo de la serie de anodizaciones proviene principalmente de la reducción de los iones F^- disponibles para remover el TiO_2 formado, reduciendo así la velocidad de formación de la capa de óxido.

En la Figura 4.30 se presentan las vistas superiores y laterales de los NTs crecidos a lo largo del envejecimiento de la solución. En todos los casos desde la vista superior, es visible el arreglo de poros, siendo la primera la única que da la impresión de tener los poros “desordenados”. Por el otro lado, en la vista lateral se percibe que a medida que se fue

reutilizando la solución, la longitud de los NTs obtenidos va en disminución en concordancia con la disminución de corriente que circuló durante la anodización. En la Tabla 4.3 se presentan las longitudes obtenidas para todos los casos.

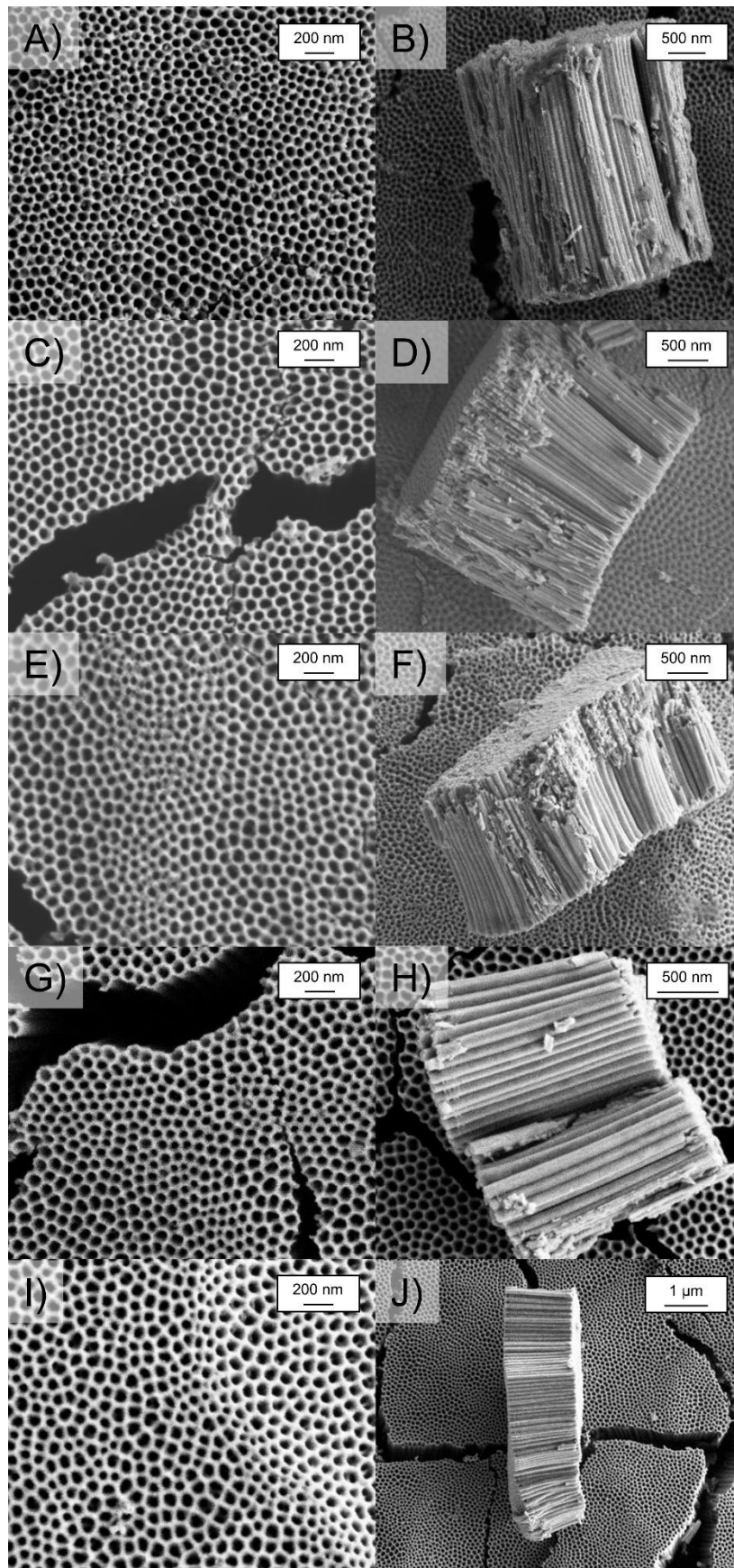


Figura 4.30 Imágenes SEM de los NTs realizados en las distintas etapas de envejecimiento de la solución, tanto la vista superior como de lado. A y B) 1; C y D) 2; E y F) 3; G y H) 4; I y J) 5

En la Figura 4.31 se presenta el espectro de $F(R)$ en función de la longitud de onda, y se puede observar que para todas las muestras el pico de “absorbancia” se encuentra alrededor de los 358 nm. Sin embargo, al calcular el band gap del material utilizando el Tauc plot se pueden observar variaciones (Tabla 4.3). A medida que se avanza en la serie, el band gap calculado aumenta. Esto está en concordancia con lo observado en la sección 4.2.2.3, donde a medida que los NTs obtenidos eran más cortos el band gap calculado por Tauc Plot aumentaba.

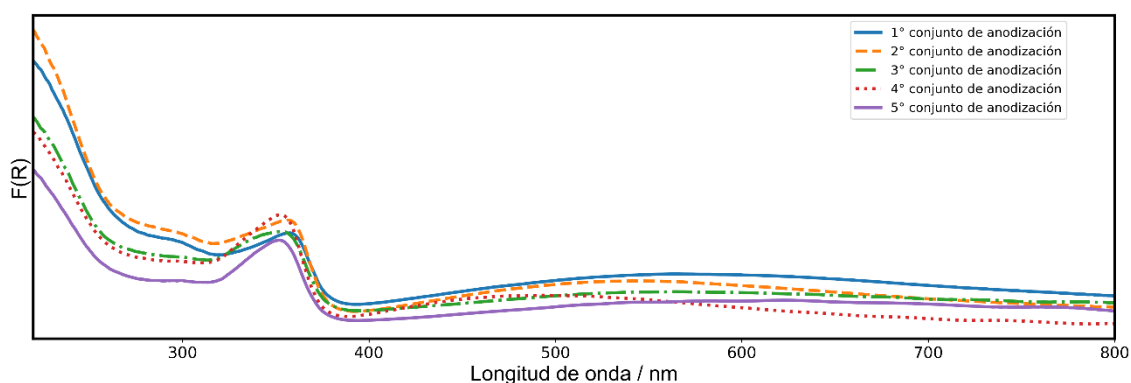


Figura 4.31 $F(R)$ vs la longitud de onda para NTs con distinto tiempo de envejecimiento de la solución

Tabla 4.3 Longitud y Band gap calculado por Tauc Plot para los NTs realizados reutilizando la solución

Muestra	Longitud (μm)	Band gap (eV)
1	3.3	3.257
2	2.6	3.263
3	1.9	3.267
4	1.8	3.283
5	1.6	3.280

En la Figura 4.32 se presentan las curvas de cronoamperometría alternando entre sin y con luz. Se puede apreciar que a medida que se reutiliza la solución de anodización, la corriente que se obtiene bajo iluminación disminuye.

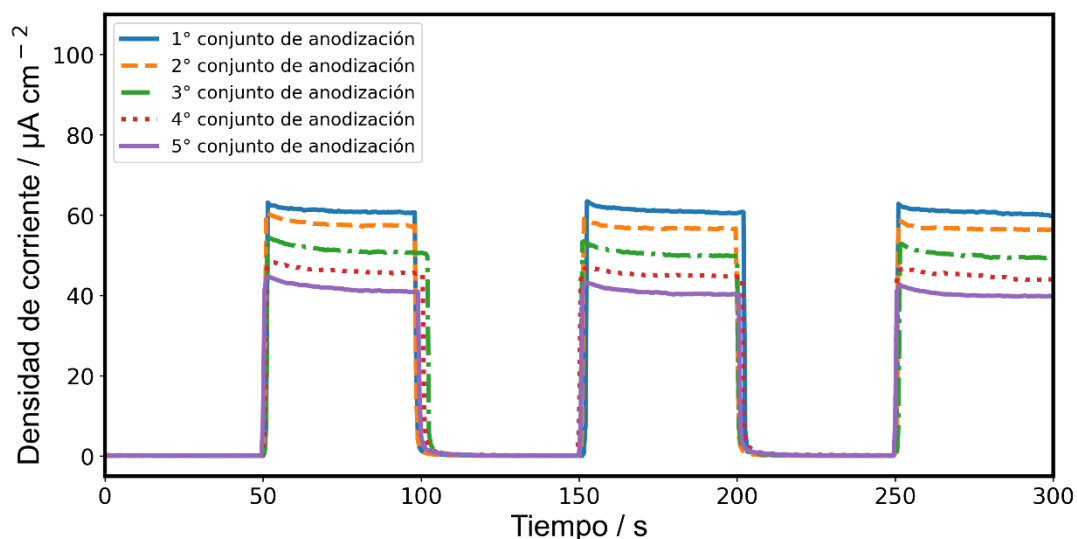


Figura 4.32 Cronoamperometría de los NTs realizados con distinto tiempo de envejecimiento de la solución

Los resultados obtenidos en estos experimentos concuerdan con lo observado en la literatura en cuanto a la actividad fotocatalítica [35], donde se ha observado que bajo los mismos tiempos de anodización la respuesta fotoquímica del material disminuye, lo cual está directamente vinculado a la reducción en la longitud de los nanotubos sintetizados.

4.2.4 Observaciones de la síntesis de los NTs

4.2.4.1 Influencia del solvente en el lavado

Al comenzar a obtener los NTs se observó que no todas las láminas de Ti mantenían la totalidad de los NTs pegados en la superficie luego del proceso de calcinación. En la Figura 4.33 se observa una fotografía de una lámina de Ti luego del tratamiento térmico en donde se distinguen 3 regiones con coloraciones bien definidas dentro del área de anodización: azul oscuro, gris-blanco y dorado. La coloración azul oscuro corresponde a los sectores donde los NTs se encuentran conectados a la lámina de Ti. La región gris-blanco corresponde a los sectores donde los NTs se despegaron del sustrato de Ti, pero se encuentran todavía sobre la superficie. Por último, las regiones doradas corresponden a los lugares en los cuales los NTs se desprendieron en su totalidad. Revisando la literatura, se encontró que la causa del desprendimiento de los films tras el tratamiento térmico surgió por el enjuague con agua que se implementó tras la primera instancia de anodización [36]. Esto se debe a que luego de realizar la anodización parte de los iones F^- en la solución se quedan en la interfaz de los NTs-lámina. El agregado de agua promueve la formación de HF en la interfase, lo que debilita la unión entre los NTs y la lámina de Ti. Al aplicar el tratamiento térmico, este debilitamiento de la estructura posteriormente se traduce en el desprendimiento de los NTs del sustrato.



Figura 4.33 Fotografía de una lámina de Ti posterior al tratamiento térmico, para una muestra enjuagada con agua luego de la anodización

Para evitar el desprendimiento de los NTs se volvió a implementar el lavado con etanol en la instancia final de anodización [14,15]. Esto se debe a que los iones F^- se solvatan en etanol pudiéndose remover de la interfase [37]. Luego de este cambio en el enjuague de los NTs no se volvió a observar el desprendimiento de estos al llevar a cabo el tratamiento térmico.

4.2.4.2 Remoción de los NTs para múltiples instancias de anodización

Para implementar las dos instancias de anodización es necesario remover los NTs crecidos luego de la primera anodización. Según la bibliografía utilizada inicialmente la remoción de los NTs se realizaba mediante sonicación [14]. Sin embargo, con el sonicador que se tenía acceso no fue posible removerlos por esta vía, posiblemente por su menor potencia. La siguiente vía que se utilizó para remover los NTs crecidos fue un sonicador de punta. Al focalizar el efecto en la zona deseada mediante su uso, se logró con éxito la remoción de los NTs. Sin embargo, debido a la cercanía que se debía colocar la punta de la lámina para que esto ocurra, se terminaba rayando la superficie. El mejor resultado con el cual se consiguió remover los NTs fue utilizando cinta adhesiva. Previo enjuague con agua, se colocó la cinta sobre la totalidad de la lámina. Utilizando una pinza de laboratorio se presiona la cinta contra la superficie de los NTs, y durante este proceso se logra observar cómo cambia de color la cinta, de un color gris a uno blancuzco. Este cambio de color se da al desprenderse los NTs de la lámina de Ti y quedar pegados a la cinta. Una vez presionada la totalidad de la cinta, se la remueve dejando al descubierto la superficie de la lámina de Ti sin los NTs.

4.3 Conclusiones

Se lograron sintetizar y caracterizar NTs de TiO_2 para su utilización en la fotólisis del agua como fotoánodos. De todos los métodos estudiados, una instancia de anodización (sin y con tratamiento ácido) y dos instancias de anodización, los sintetizados mediante dos instancias

poseen la mejor respuesta fotoelectroquímica. Se evidenció la necesidad de realizar un tratamiento térmico a las muestras para obtener estructuras cristalinas para una mejora significativa de la respuesta fotoelectroquímica. Se comparó el efecto del potencial de anodización, observando que a mayor potencial utilizado mayor es la longitud de los NTs generados bajo el mismo tiempo de anodización, con un diámetro de poro mayor. Esto terminó generando que los NTs con diámetro de poro más chico resultaron ser más eficientes para la electroquímica al poseer mayor área superficial. Al mismo tiempo, al obtener NTs más cortos, mayor es la eficiencia al disminuir la posibilidad de recombinación de cargas. Analizando las medidas de reflectancia difusa, al calcular el band gap óptico utilizando tauc plot, se pudo evidenciar que el valor obtenido por este método tiene relación directa con la longitud de los NTs.

Se estudió el efecto del envejecimiento de la solución de anodización en los NTs. Se observó que a medida que aumenta el uso de la solución, la longitud de los NTs decae bajo el mismo tiempo de anodización, y al mismo tiempo la fotocorriente obtenida disminuye. Con estos resultados, bajo las mismas condiciones de anodización, soluciones nuevas generan mejores respuestas de fotocorriente.

4.4 Referencias

- [1] A. FUJISHIMA, K. HONDA, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [2] M. Altomare, M. Pozzi, M. Allieta, L.G. Bettini, E. Selli, H₂ and O₂ photocatalytic production on TiO₂ nanotube arrays: Effect of the anodization time on structural features and photoactivity, *Appl. Catal. B Environ.* 136–137 (2013) 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.054>.
- [3] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim, Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>.
- [4] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Sci. Rep.* 4 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep04043>.
- [5] M. Ge, Q. Li, C. Cao, J. Huang, S. Li, S. Zhang, Z. Chen, K. Zhang, S.S. Al-Deyab, Y. Lai, One-dimensional TiO₂ Nanotube Photocatalysts for Solar Water Splitting, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1–31. <https://doi.org/10.1002/advs.201600152>.
- [6] S.Y. Tee, K.Y. Win, W.S. Teo, L. Koh, S. Liu, C.P. Teng, Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting, *Adv. Sci. News.* 4 (2017).
- [7] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.
- [8] M. Assefpour-Dezfuly, C. Vlachos, E.H. Andrews, Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 3626–3639. <https://doi.org/10.1007/BF02396935>.

- [9] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 629–637. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199907\)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0).
- [10] S. Yoriya, C.A. Grimes, Self-Assembled TiO₂ Nanotube Arrays by Anodization of Titanium in Diethylene Glycol: Approach to Extended Pore Widening, *Langmuir*. 26 (2010) 417–420. <https://doi.org/10.1021/la9020146>.
- [11] M. Paulose, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, L. Peng, K.C. Popat, G.K. Mor, T.A. Desai, C.A. Grimes, TiO₂ Nanotube Arrays of 1000 μm Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 14992–14997. <https://doi.org/10.1021/jp075258r>.
- [12] J. Luo, B. Li, S. Ajami, S. Ma, F. Zhou, C. Liu, Growth of TiO₂ Nanotube on Titanium Substrate to Enhance its Biotribological Performance and Biocorrosion Resistance, *J. Bionic Eng.* 16 (2019) 1039–1051. <https://doi.org/10.1007/s42235-019-0116-2>.
- [13] Y. Shin, S. Lee, Self-Organized Regular Arrays of Anodic TiO₂ Nanotubes, *Nano Lett.* 8 (2008) 3171–3173. <https://doi.org/10.1021/nl801422w>.
- [14] G.L. Chiarello, A. Zuliani, D. Ceresoli, R. Martinazzo, E. Selli, Exploiting the Photonic Crystal Properties of TiO₂ Nanotube Arrays to Enhance Photocatalytic Hydrogen Production, *ACS Catal.* 6 (2016) 1345–1353. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02817>.
- [15] H. Li, Z. Chen, C.K. Tsang, Z. Li, X. Ran, C. Lee, B. Nie, L. Zheng, T. Hung, J. Lu, B. Pan, Y.Y. Li, Electrochemical doping of anatase TiO₂ in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 229–236. <https://doi.org/10.1039/c3ta13963h>.
- [16] H. Sopha, L. Hromadko, K. Nechvilova, J.M. Macak, Effect of electrolyte age and potential changes on the morphology of TiO₂ nanotubes, *J. Electroanal. Chem.* 759 (2015) 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.11.002>.
- [17] S. Li, G. Zhang, D. Guo, L. Yu, W. Zhang, Anodization fabrication of highly ordered TiO₂ nanotubes, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 12759–12765. <https://doi.org/10.1021/jp903037f>.
- [18] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.
- [19] S. Giménez, J. Bisquert, F.B. Principles, A. Devices, Photoelectrochemical Solar Fuel Production, Springer, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-29641-8>.
- [20] S.R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Springer New York, NY, Plenum Press, New York 1980, 1980.
- [21] S.-R. Sim, D.-W. Ryu, A Method for Instant Estimation of the Temperature Experienced by Fire-Damaged Reinforced Concrete Structures Using Titanium, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1993. <https://doi.org/10.3390/ma13081993>.
- [22] W. Peng, W. Zeng, Y. Zhang, C. Shi, B. Quan, J. Wu, The effect of colored titanium oxides on the color change on the surface of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe alloy, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2013) 2588–2593. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0573-4>.
- [23] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals, *Science (80-.)*. 331 (2011) 746–750. <https://doi.org/10.1126/science.1200448>.
- [24] W F Zhang, Y L He, M S Zhang, Z Yin, Q Chen, Raman scattering study on anatase TiO₂

- nanocrystals, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33 (2000) 912–916. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/8/305>.
- [25] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, C. Pan, Raman spectroscopy: A new approach to measure the percentage of anatase TiO₂ exposed (001) facets, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 7515–7519. <https://doi.org/10.1021/jp301256h>.
- [26] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [27] C.J. Howard, T.M. Sabine, F. Dickson, Structural and thermal parameters for rutile and anatase, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 47 (1991) 462–468. <https://doi.org/10.1107/S010876819100335X>.
- [28] T. Novoselova, S. Malinov, W. Sha, A. Zhecheva, High-temperature synchrotron X-ray diffraction study of phases in a gamma TiAl alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 371 (2004) 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.015>.
- [29] M. Rezaee, S.M. Mousavi Khoie, K.H. Liu, The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO₂: An XRD and Raman spectroscopy investigation, *CrystEngComm* 13 (2011) 5055. <https://doi.org/10.1039/c1ce05185g>.
- [30] S. Palmas, A. Da Pozzo, M. Mascia, A. Vacca, A. Ardu, R. Matarrese, I. Nova, Effect of the preparation conditions on the performance of TiO₂ nanotube arrays obtained by electrochemical oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 8894–8901. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.105>.
- [31] Z. Xie, S. Shuang, L. Ma, F. Zhu, X. Liu, Z. Zhang, Annealing effect on the photoelectrochemical and photocatalytic performance of TiO₂ nanorod arrays, *RSC Adv.* 7 (2017) 51382–51390. <https://doi.org/10.1039/C7RA09801D>.
- [32] Z. Zhang, M.N. Hedhili, H. Zhu, P. Wang, Electrochemical reduction induced self-doping of Ti³⁺ for efficient water splitting performance on TiO₂ based photoelectrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 15637–15644. <https://doi.org/10.1039/c3cp52759j>.
- [33] Y. Yang, J. Liao, Y. Li, X. Cao, N. Li, C. Wang, S. Lin, Electrochemically self-doped hierarchical TiO₂ nanotube arrays for enhanced visible-light photoelectrochemical performance: an experimental and computational study, *RSC Adv.* 6 (2016) 46871–46878. <https://doi.org/10.1039/C6RA05805A>.
- [34] A.A. Christy, Y.Z. Liang, C. Hui, O.M. Kvalheim, R.A. Velapoldi, Effect of particle size on diffuse reflectance infrared spectra of polystyrene spheres, *Vib. Spectrosc.* 5 (1993) 233–244. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(93\)87073-3](https://doi.org/10.1016/0924-2031(93)87073-3).
- [35] L. Suhadolnik, Ž. Marinko, M. Ponikvar-Svet, G. Tavčar, J. Kovač, M. Čeh, Influence of Anodization-Electrolyte Aging on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Arrays, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 4073–4080. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09522>.
- [36] T.M. David, P.R. Dev, P. Wilson, P. Sagayaraj, T. Mathews, A critical review on the variations in anodization parameters toward microstructural formation of TiO₂ nanotubes, *Electrochem. Sci. Adv.* 2 (2022). <https://doi.org/10.1002/elsa.202100083>.
- [37] T.M. David, P.R. Dev, P. Wilson, P. Sagayaraj, T. Mathews, A critical review on the variations in anodization parameters toward microstructural formation of TiO₂ nanotubes, *Electrochem. Sci. Adv.* 2 (2022). <https://doi.org/10.1002/elsa.202100083>.

5. Modificación de TiO_2 para optimizar la fotólisis del agua

5.1 Introducción

El hecho de que el TiO_2 es capaz de utilizar solamente la región UV de la luz solar, lo que representa un obstáculo para elevar la eficiencia del material. Entre las modificaciones reportadas para resolver este problema se ha estudiado el dopado con metales y no-metales para lograr utilizar el espectro visible de la luz del sol [1–4]. Sin embargo, este tipo de dopado puede generar centros de recombinación de cargas, disminuyendo su eficiencia [5]. Un tipo de dopado que generó gran atención fue lo que se denominó “negro de Titania”, reportado por Chen en el 2011, mediante hidrogenación al TiO_2 [6]. El resultado obtenido fue un TiO_2 oscuro con un band gap de 1.54 eV. El consenso general indica que el color oscuro del negro de Titania se debe a un desorden en la estructura debido a vacancias de oxígeno y Ti^{3+} en la estructura [7]. La obtención del negro de Titania se basa en la reducción del TiO_2 la cual se puede realizar por diversas rutas como hidrogenación, reducción química, plasma, y electroreducción [8]. Dependiendo del proceso y tiempos de reducción, es posible obtener un rango de colores intermedios [9,10]. A pesar del trabajo llevado a cabo desde el 2011, no hay un claro consenso sobre el efecto del negro de Titania. Se ha reportado que el negro de Titania mejora la separación de cargas y aumenta el espectro utilizable, mejorando las características del material, pero al mismo tiempo que su generación provoca un aumento en la recombinación de cargas [7]. El resultado obtenido está vinculado tanto al proceso de obtención de este, como al uso que se le quiere dar, por lo que un resultado prometedor en un área de estudio no necesariamente implica una mejora en otra área. Por lo tanto, la generación del negro de Titania requiere de una modificación a medida para obtener resultados beneficiosos en cada campo de aplicación.

Otro conjunto de modificaciones que se utiliza para mejorar la respuesta de los semiconductores es mediante el decorado superficial con otras partículas [11]. Dependiendo del material con que se decore la superficie este puede mejorar la fotólisis del agua al absorber luz en otras regiones, al mejorar la separación del par e^-/h^+ , al mejorar la cinética de la reacción o al modificar las propiedades ópticas y electrónicas del material [12]. En el caso de un semiconductor tipo-n utilizado para la fotoelectrólisis del agua, el decorado debe ser escogido para la producción de oxígeno. Entre las diferentes opciones que se encuentran para este fin, como metales nobles y otros semiconductores [5], los hidróxidos dobles laminares (LDH, por sus siglas en inglés) han captado el interés en la actualidad [13,14]. Estos se caracterizan por ser láminas de cationes M^{2+} y M^{3+} con grupos hidroxilos asomándose de ambos lados. La capacidad de definir que cationes integran el LDH le dan a este tipo de material gran versatilidad según la función que se le quiera dar. El LDH de NiFe

se encuentra reportado como un buen catalizador para la reacción de evolución de oxígeno [15,16]. Sin embargo, a la hora de combinarlo con fotoánodos para ser utilizados en la lisis del agua los resultados obtenidos han sido mixtos [17,18]. Otro de los materiales que se utiliza para el decorado superficial son los materiales a base de carbón (nanotubos, grafeno o nanopartículas de carbono), debido a su capacidad de separar las cargas, aumentar el área superficial del material y modificar el espectro de absorción del material [2,19,20].

En este capítulo se expone el trabajo realizado en el dopado del TiO_2 al realizar negro de Titania por medio electroquímico, tanto sobre NTs de TiO_2 como también películas delgadas mesoporosas de TiO_2 . Se presenta la caracterización fisicoquímica, electroquímica y fotoelectroquímica de las diversas rutas que se realizaron para la obtención del negro de Titania y el efecto de este en la fotólisis del agua. Se presenta un posible mecanismo por el cual se explicaría los distintos resultados obtenidos, y se discute sobre cuál es el beneficio que aporta el negro de Titania a la fotólisis del agua.

Por último, se presentan las pruebas realizadas en el decorado de NTs para la lisis del agua. Se electrodepositaron LDH sobre los NTs con diferentes síntesis y se exploró la posibilidad de realizar una síntesis combinada de los NTs y LDH. Se presentan de forma comparativa los resultados fotoelectroquímicos de NTs decorados con nanopartículas de carbón. Finalmente se discute del efecto del decorado superficial y los desafíos que estos conllevan.

5.2 Negro de Titania

5.2.1 Comparación del sustrato en la estabilidad del negro de Titania

Se investigó el efecto de la electroreducción de los NTs sin y con tratamiento térmico. Según la literatura la reducción del Ti^{4+} a Ti^{3+} se da a -0.85 V [21,22]. Se utilizó la voltametría lineal a 10 mV s^{-1} desde 0 V hasta -1.9 V en una solución acuosa 0.1 M de Na_2SO_4 para llevar a cabo la reducción (síntesis N.A y N.B de la tabla 2.4). En la Figura 5.1 se pueden apreciar las fotografías de dos muestras de NTs (sin y con tratamiento térmico, respectivamente) llevadas hasta -1.9 V . Durante la reducción, ambas muestras presentaron un cambio de coloración al llegar a los -1.4 V . La muestra sin tratamiento térmico pasó de gris a negro, mientras que la muestra con tratamiento térmico paso de gris azulado a un azul más oscuro. Sin embargo, al remover el potencial aplicado se observó que la muestra con tratamiento térmico fue la única que, visualmente, retuvo el cambio de color, mientras que la muestra sin tratamiento térmico retomo su coloración inicial.

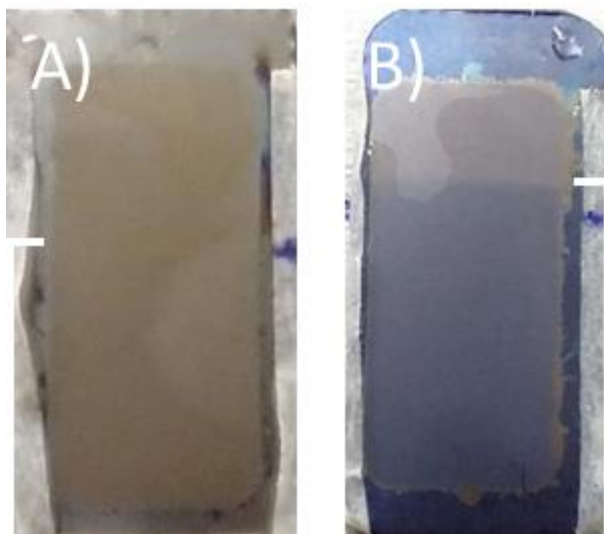


Figura 5.1 Fotografías de los NTs luego del proceso de electroreducción. A) sin tratamiento térmico. B) con tratamiento térmico a 450 °C. La línea blanca del costado de las fotos indica hasta donde se encontraban sumergidas las muestras en la solución durante la reducción.

Se realizaron imágenes SEM de los NTs con tratamiento térmico sin y con el proceso de reducción hasta -1.9 V (Figura 5.2). Bajo estas condiciones de reducción los NTs no se observó ninguna modificación superficial apreciable luego de la reducción.

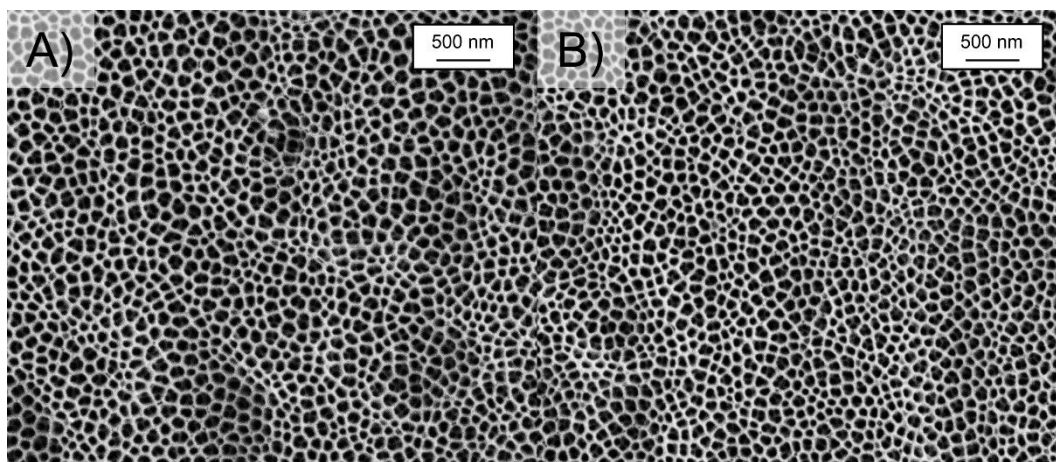


Figura 5.2 Imágenes SEM de los NTs. A) Sin electroreducir, B) Electroreducido hasta -1.9 V

Para corroborar que el cambio de color observado en la electroreducción corresponde al Ti^{3+} , se decidió realizar XPS siguiendo lo reportado por Zhang [23]. En la Figura 5.3 se presenta el espectro de XPS para la señal del Ti 2p, sin y con dos etapas de *sputtering*. Se puede apreciar en los tres espectros el pico a 459 eV correspondiente al Ti^{4+} , mientras que luego del *sputtering* se observa un pico adicional a 457.4 eV correspondiente a Ti^{3+} [23]. Estos resultados confirman lo encontrado en la bibliografía [24], de que el Ti^{3+} no es estable en la superficie, pero si en el centro del material. Sin embargo, se encontró también que el ataque con Ar en la superficie del TiO_2 reduce el Ti^{4+} a Ti^{3+} [25]. Por lo que, con esta información, solo podemos confirmar que el Ti^{3+} no es estable en la superficie, pero no se

puede corroborar que el cambio de color viene de la presencia del Ti^{3+} en el interior del material.

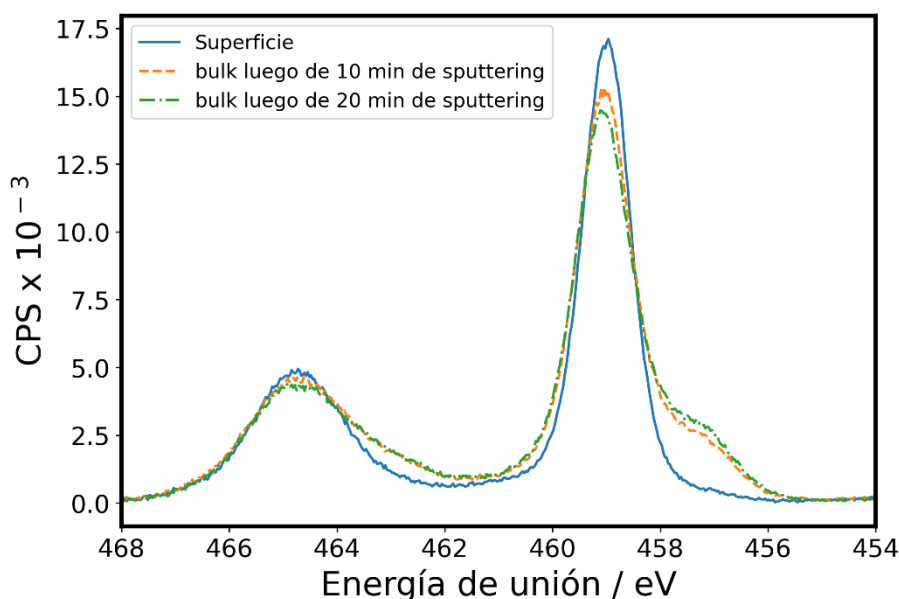


Figura 5.3 Espectro XPS para la señal del Ti 2p de NTs electroreducidos para distintos tiempos de sputtering.

En cuanto a la caracterización fotoelectroquímica, luego de realizar la electroreducción, se observan cambios en la corriente obtenida (Figura 5.4). Recordando que la secuencia de medición fue primero la voltametría lineal sin luz y luego con luz, tras realizar la reducción a los NTs sin tratamiento térmico la primera medición sin luz presenta una corriente de oxidación importante en todo el rango de potencial aplicado (Figura 5.4.A). Luego, al ser iluminados, la corriente observada posee una disminución significativa con respecto a sin iluminar, obteniendo una fotocorriente similar a la obtenida sin reducir (Figura 4.11.A). En el caso de los NTs tratados térmicamente, la primera medición sin luz no posee corriente apreciable. Al ser iluminados, la forma de la corriente obtenida se asemeja más a una línea recta que a las fotocorrientes discutidas de los NTs prístinos, en donde se observaba un primer aumento de corriente a bajos potenciales seguido por un *plateau* (Figura 4.11.A). En el par de mediciones subsiguientes (Figura 5.4.B), en el caso de los NTs sin tratamiento térmico, la corriente sin iluminar y la corriente al iluminar se asemejan a las obtenidas previo a la reducción electroquímica. En cambio, para los NTs tratados térmicamente, la respuesta sin luz se mantiene constante, y la corriente obtenida al iluminar permanece estable con respecto a la primera medición. En vista de los resultados, se puede concluir que el proceso de reducción no es estable en los NTs sin tratamiento térmico, debido a que en la primera medición electroquímica realizada tras la reducción (sin luz) se observa una corriente anódica prácticamente constante, independiente del potencial aplicado. El hecho de que aumente y luego se mantenga constante la corriente, pareciera indicar que el proceso de reoxidación está limitado por difusión. La medición posterior con luz al poseer menor

corriente que la medición sin luz, corrobora la inestabilidad del material. Por otro lado, los NTs tratados térmicamente, no presentan una corriente de oxidación posterior a ser electroreducidos, y la fotocorriente obtenida tras las mediciones se encuentra apreciablemente modificada. Esto indica que, a pesar de no observarse posteriormente una oxidación en el material, este debe encontrarse alterado tras la reducción.

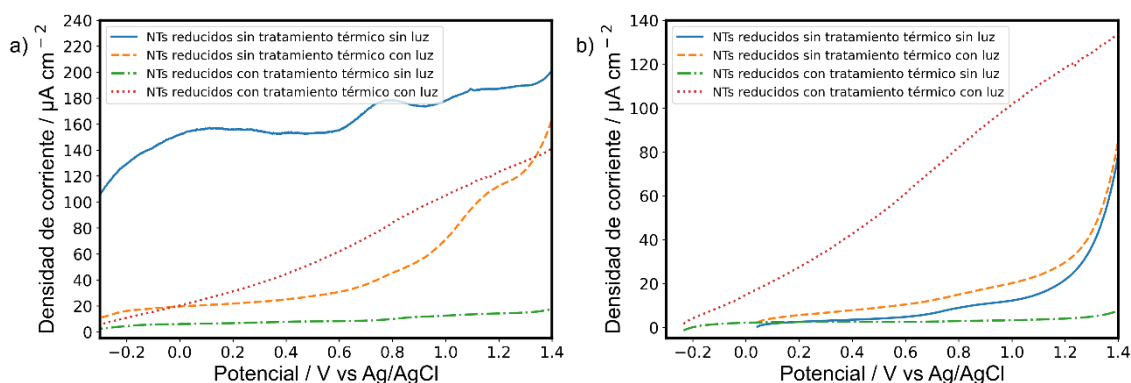


Figura 5.4 LSV de NTs sin y con tratamiento térmico luego de ser electroreducidos hasta -1.9 V. A) primer par de mediciones, B) segundo par de mediciones

El espectro de absorción y la fotocorriente a 1 V en función de la longitud de onda de los NTs tratados térmicamente antes y después del proceso de reducción se presentan en las Figura 5.5 A y B respectivamente. En el espectro de absorción (Figura 5.5.A), se observa que la absorbancia desde 220 nm hasta los 400 nm es similar antes y después de la electroreducción. Sin embargo, a longitudes de onda mayores de 400 nm, los NTs luego de la electroreducción presentan una absorción mayor (entre el 2 al 5 %). El aumento en la absorción en todo el rango visible se correlaciona directamente con lo observado con el oscurecimiento de la región electroreducida (Figura 5.1.B).

Para estudiar cómo el cambio de absorbancia impacta en la fotocorriente, se realizó una cronoamperometría a 1 V barriendo las longitudes de onda que llegaban a la muestra (Figura 5.5.B). Se puede apreciar que tanto para los NTs sin y con electroreducción el pico de fotocorriente se encuentra a 374 nm, siendo los NTs electroreducidos los que poseen una mayor fotocorriente. A pesar del cambio de absorbancia a longitudes mayores de 400 nm luego de la electroreducción, no se aprecian nuevas regiones del espectro que aporten a la fotocorriente.

A partir de estas observaciones, se deduce que, aunque no se incrementó la utilización del espectro visible para la generación de fotocorriente, la electroreducción del material conlleva a una separación de cargas más efectiva.

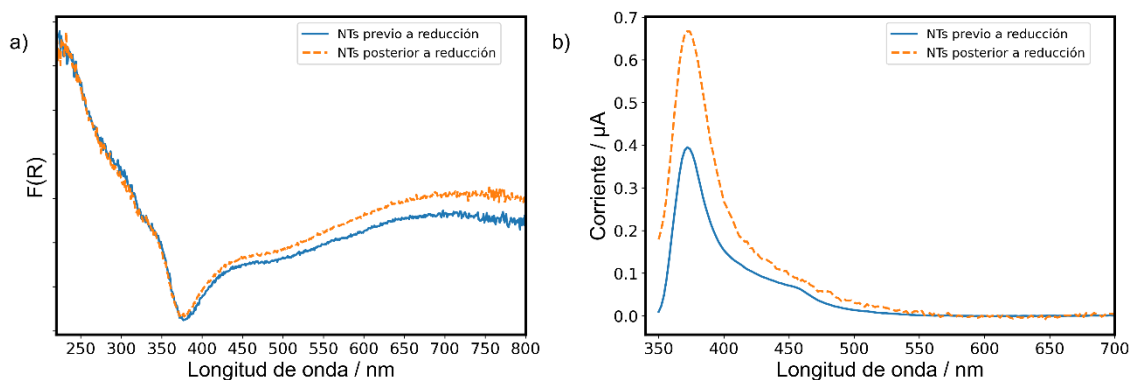


Figura 5.5 A) $F(R)$ vs longitud de onda para NTs previo y posterior electroreducción. B) Fotocorriente a 1 V en función de la longitud de onda para NTs previo y posterior electroreducción.

5.2.2 Efecto del potencial final en la electroreducción

Se estudió el efecto del grado de reducción en los NTs para determinar su respuesta en la fotocorriente y su estabilidad. Para eso, se electroredujeron NTs llevándolos hasta -1.2 V, previo a observarse cambio de color en el sustrato, y hasta -1.9 V, posterior al cambio de color (síntesis N.B y N.C de la tabla 2.4). En la Figura 5.6 se presenta la respuesta de fotocorriente antes, después y 7 días después de llevarse a cabo la electroreducción, para ambas muestras. En la Figura 5.6.A se ve la respuesta de los NTs reducidos hasta -1.9 V. Como se observó en la sección anterior, posterior a la reducción la forma de la fotocorriente obtenida se ve modificada apreciablemente, y luego de 7 días, la forma de la fotocorriente se mantiene con una disminución de la corriente máxima alrededor del 20%. Por otro lado, para la muestra electroreducida hasta -1.2 V (Figura 5.6.B) la fotocorriente obtenida se modifica también en una línea recta, con una fotocorriente final 40% mayor que para la muestra electroreducida hasta -1.9 V. Luego de 7 días, la fotocorriente obtenida vuelve a tener la forma de los NTs prístinos, sin embargo, el potencial al cual la corriente se vuelve estable se ve desplazado a potenciales mayores con una fotocorriente final mayor.

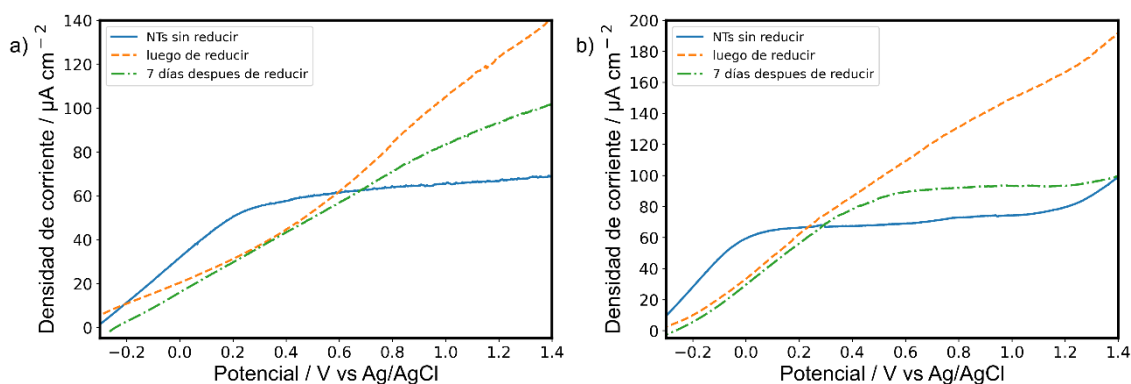


Figura 5.6 LSV de NTs bajo iluminación antes, después y 7 días después de la electroreducción. A) electroreducido hasta -1.9 V, B) Electroreducido hasta -1.2 V

El motivo de las formas de la fotocorriente en las distintas etapas de electroreducción puede explicarse utilizando el diagrama de bandas. Recapitulando, el proceso de generación del par electrón-hueco se da cuando el semiconductor promueve un e^- de la BV a la BC, en este caso, utilizando la energía proveniente de la radiación lumínica. Cuando el semiconductor se encuentra conectado a un circuito y este se encuentra abierto (OCP), los e^- excitados decaen nuevamente a la BV y/o se lleva el proceso de lisis del agua en el fotoánodo, ya que no se tendrá circulación de corriente. A medida que se aplique un diferencial de potencial al circuito, a potenciales mayores que el OCP, los e^- excitados van a ser atraídos hacia el contra electrodo, dejando a los h^+ disponibles para realizar la reacción de evolución de oxígeno. Este proceso se refleja en el voltograma como un aumento de la corriente a medida que aumenta el diferencial de potencial aplicado. Al seguir aumentando el diferencial de potencial, se alcanza un equilibrio en el cual se logra extraer la mayor cantidad de e^- fotogenerados, observándose un *plateau* en la corriente.

Al electroreducir los NTs, se generan estados localizados provenientes del Ti^{3+} por debajo de la BC [7]. Con estos nuevos estados, el e^- excitado además de decaer a la BV, ahora puede decaer a estos nuevos estados intermedios. Al comenzar la electroreducción del Ti^{4+} a Ti^{3+} , esta se iniciará desde la superficie. Cuanto menor sea el potencial final alcanzado en la voltametría lineal, mayor será la penetración de los estados intermedios en el material (Figura 5.7). Debido a que los estados de Ti^{3+} generados en la superficie no son estables [24], estos se reoxidarán, dejando solo los estados intermedios que se encuentran en el *bulk* del material (Figura 5.7.C y D).

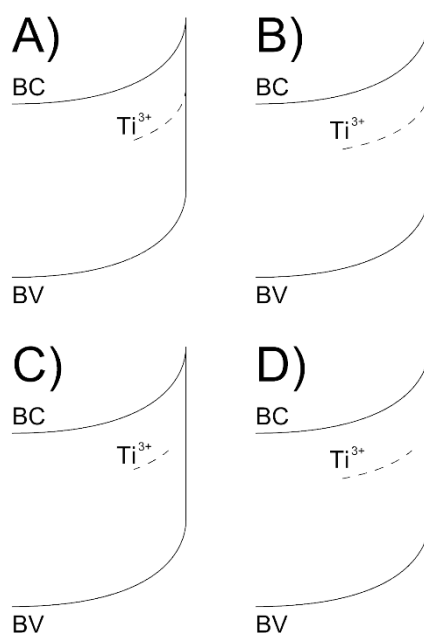


Figura 5.7 Diagrama de bandas para distintos estados de electroreducción del TiO_2 . A) reducido a -1.2 V , B) reducido a -1.9 V , C) reducido a -1.2 V con la superficie oxidada, D) reducido a -1.9 V con la superficie oxidada

Cuando uno empieza a aplicar un diferencial de potencial al TiO_2 , se genera un doblamiento de las bandas (incluyendo los estados intermedios) en contacto con la solución. Si los estados intermedios generados se encuentran por debajo del nivel de Fermi, al aplicar el diferencial de potencial, estos actuarán como trampas de e^- disminuyendo la corriente (Figura 5.8.A). De lo contrario, si el nivel de Fermi termina estando por debajo de los niveles intermedios, estos podrán actuar como separadores de carga aumentando la corriente (Figura 5.8.B).

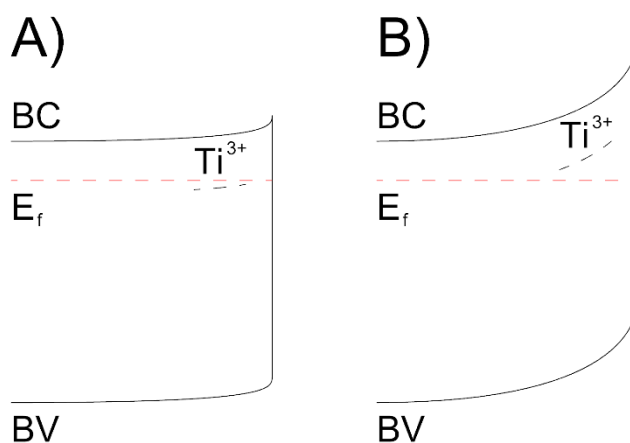


Figura 5.8 Diagrama de bandas con diferencia en el doblamiento de las bandas debido a la aplicación de un diferencial de potencial, A) bajo doblamiento, B) alto doblamiento

Teniendo en cuenta esto, se pueden explicar las formas obtenidas de las curvas de corriente bajo iluminación. En el caso de bajo dopado (Figura 5.7 C), mientras el potencial aplicado es bajo, parte de los estados generados se encontrarán por debajo del nivel de

Fermi, obteniéndose una menor corriente que si estos no estuvieran presentes. Al seguir aumentando progresivamente el diferencial de potencial aplicado, se podrán extraer más electrones de estos niveles, hasta alcanzar un diferencial de potencial en el cual todos los estados de Ti^{3+} se encuentran por encima del nivel de Fermi, llegando a un *plateau* en la corriente (Figura 5.9).

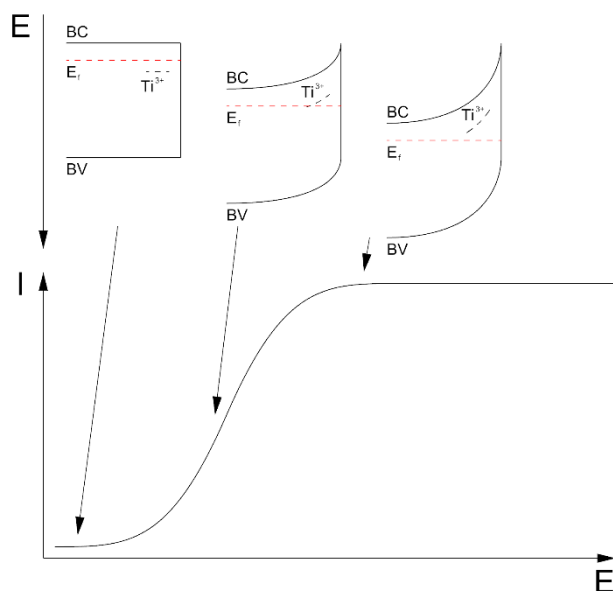


Figura 5.9 Esquema de curva de fotocorriente en función del potencial para el caso de la muestra de TiO_2 electroreducida a -1.2 V , con los distintos desdoblamientos de las bandas a medida que se va modificando el potencial aplicado.

Para el caso de alto dopado (Figura 5.7 D), los estados intermedios están más extendidos en el material. Debido a esto, será necesario un mayor diferencial de potencial para lograr extraer la totalidad de los e^- que decaigan a los nuevos estados de Ti^{3+} . En nuestro caso de estudio, esto genera que la región de la pendiente de la curva de fotocorriente se extienda a potenciales mayores. Como resultado, la respuesta de corriente adopta la forma de una línea recta (Figura 5.10).

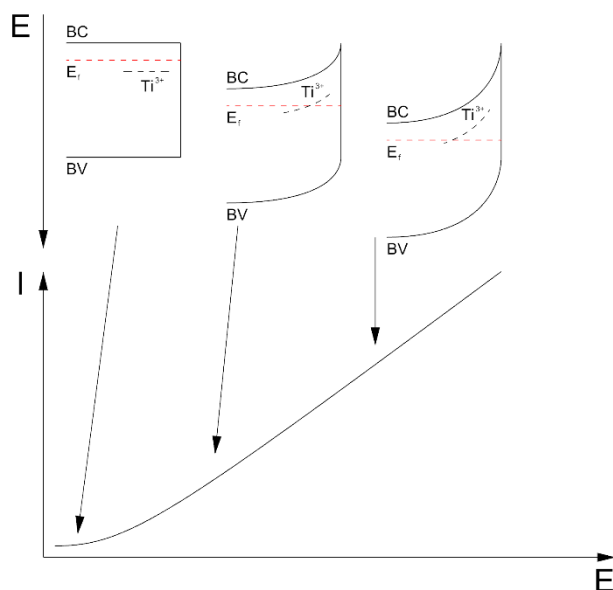


Figura 5.10 Esquema de curva de fotocorriente en función del potencial para el caso de la muestra de TiO_2 electroreducida a -1.9 V , con los distintos desdoblamientos de las bandas a medida que se va modificando el potencial aplicado.

En la Figura 5.11 se presenta la evolución de la fotocorriente a diversos potenciales para una muestra de NTs previo y posterior a llevar a cabo la electroreducción a -1.9 V , medida en varias ocasiones. Para construir este gráfico, se extrajeron de las voltametrías lineales los valores de fotocorriente a determinados potenciales. Previo a la electroreducción, se observa una gran variación de corriente en los primeros tres potenciales (0.00 , 0.25 , 0.50 V), que luego se estabiliza en un valor constante (0.75 , 1.00 , 1.25 V). Esta variación inicial de corriente, seguida de su estabilización, representa la clásica curva de fotocorriente en la voltametría lineal (Figura 5.6.A), resumida en seis puntos. Luego de la electroreducción, se observa que las corrientes a diversos potenciales están equiespaciadas, evidenciando el comportamiento lineal de la respuesta. Todas las mediciones realizadas el mismo día presentan variaciones despreciables de la corriente para todos los potenciales. Al volver a medir la misma muestra diez días después (fecha 2021-12-13 en la Figura 5.11), se observó el decaimiento de la fotocorriente a potenciales altos. Sin embargo, luego de 2 meses (fecha 2022-02-10 en la Figura 5.11), no se observaron nuevos cambios, lo que indicaría la estabilidad de la modificación tras la reducción.

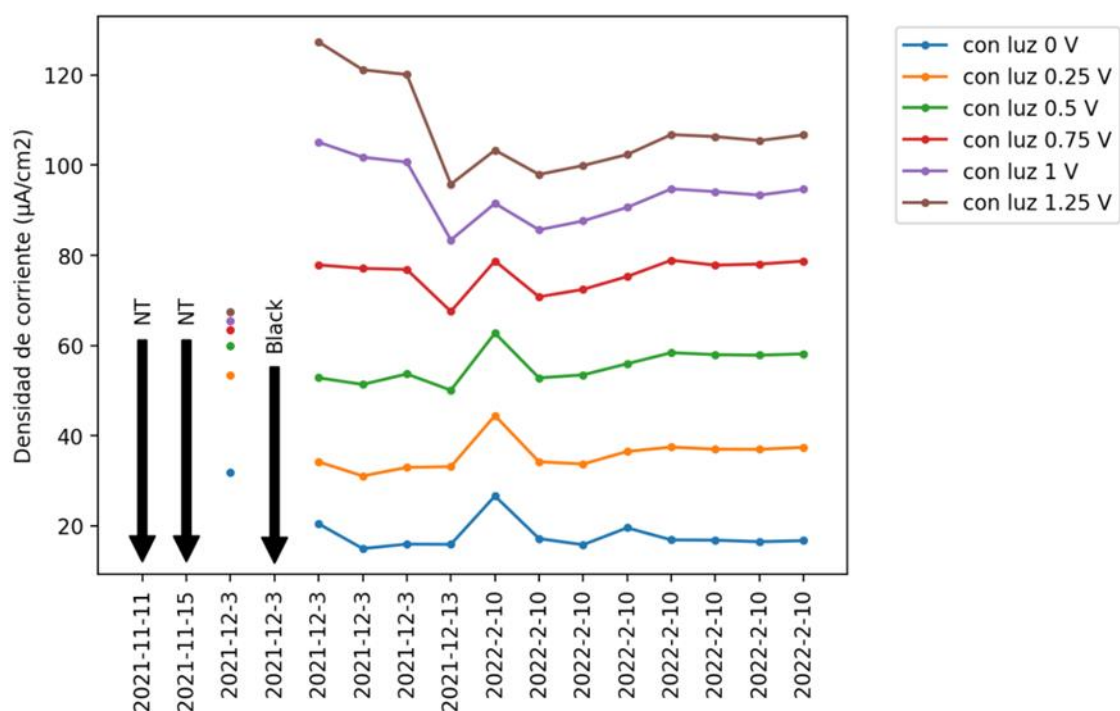


Figura 5.11 Fotocorriente a diversos potenciales de una muestra de NTs utilizada para estudiar el proceso de electroreducción a -1.9 V a lo largo de diversas mediciones.

5.2.3 Efecto de la síntesis de los NTs en el negro de Titania

Para comparar el efecto de la longitud de los NTs en la electroreducción se utilizaron NTs crecidos utilizando las fuentes de 30 y 100 V (síntesis N.C y N.D de la tabla 2.4). Como se vio en la sección 4.2.2.4, los NTs son más largos al utilizar un mayor potencial durante el mismo periodo de tiempo de anodización. En la Figura 5.12 se presentan las respuestas las voltametrías lineales con luz para ambas muestras, previo, posterior y 7 días después de la electroreducción mediante LSV hasta -1.2 V. Ambas muestras presentan el mismo comportamiento explicado anteriormente en la Figura 5.6, donde previo a la electroreducción ambas muestras presentan una subida rápida de la corriente seguido de un *plateau*, para luego de la reducción convertirse en una línea recta y luego de 7 días decae a una apariencia similar a la original, con una menor pendiente en la subida de la corriente pero con un *plateau* con corriente mayor. Lo interesante es que ambas muestras comienzan con una fotocorriente similar, sin embargo, después de la electroreducción la fotocorriente de los NTs crecidos con la fuente de 100 V es 35 % mayor que la de los NTs de 30 V en las mismas condiciones. Este efecto se mantiene luego de los 7 días, donde la fotocorriente de los NTs crecidos a 100 V es 30% superior a los NTs de 30 V.

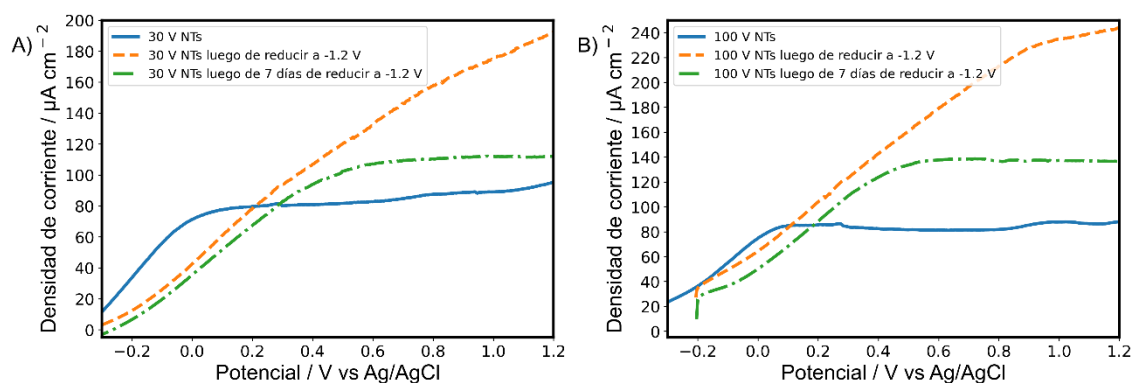


Figura 5.12 Voltametría lineal con luz para NTs antes, después, y 7 días de realizar una electroreducción a -1.2 V. A) Anodizados a 30 V, B) Anodizados a 100 V.

Esta diferencia de corriente tras la reducción indica que la reducción del Ti^{4+} debe ocurrir en toda la extensión de los NTs, mejorando la fotocorriente en proporción a la longitud de estos. Al mejorar el transporte de cargas tras la reducción, los NTs más largos presentan el mayor cambio al ser estos los más limitados por el transporte de cargas inicialmente.

5.2.4 Negro de Titania sobre TiO_2 Mesoporosos

En paralelo, se realizaron pruebas de electroreducción de TiO_2 en películas delgadas mesoporosas de TiO_2 (MTTFs, por sus siglas en inglés) sobre ITO, producidos por Mark Kreuzer, del Instituto de Nanosistemas de la UNSAM, para estudiar el efecto del negro de Titanio en otras estructuras. Al comenzar realizando una voltametría cíclica de 0 hasta -2.0 V a 10 mV s^{-1} se observó que al alcanzar los -1.7 V, el MTTFs se oscurecía. En la Figura 5.13 se presenta una foto de los MTTFs sin y con la realización de la voltametría cíclica. Se puede apreciar que la región en donde se encuentra el MTTFs prístino posee una coloración violácea y que en la parte superior sin el MTTFs se encuentra transparente. Luego de la voltametría cíclica la totalidad de la muestra se tornó oscura, tanto la región que se encontraba el MTTFs, como la región superior del ITO que se encontraba por fuera de la solución. Para corroborar a que se debía el cambio de color se realizó el mismo proceso de electroreducción sobre un ITO sin el MTTFs arriba y se observó el mismo oscurecimiento sobre este.

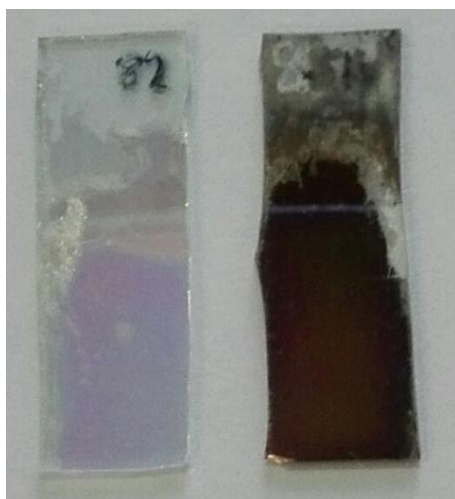


Figura 5.13 Imagen de MTTFs sobre ITO para una muestra virgen (izquierda) y luego de la voltametría cíclica (derecha)

En la Figura 5.14 se presentan las imágenes SEM de los MTTFs antes y después de la voltametría cíclica, como también el ITO luego de la voltametría cíclica. En la Figura 5.14.A se observa la estructura ordenada de TiO_2 . Luego de la voltametría cíclica se aprecian en el *film* regiones con rupturas (Figura 5.14.B) y en el ITO la formación de nanopartículas en la superficie (Figura 5.14.C), las cuales generan el oscurecimiento del sustrato y una presión en el MTTFs que lo termina rompiendo. Estas partículas observadas y el cambio de color se debe a la reducción de los cationes que constituyen al sustrato del ITO [26]. Obtenidos estos resultados, se sugirió cambiar el sustrato para la preparación de los MTTFs.

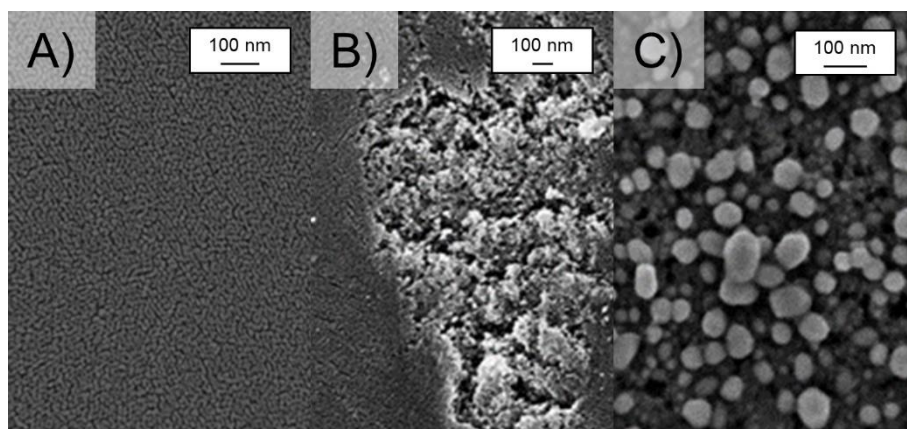


Figura 5.14 Imágenes SEM de A) MTTFs sobre ITO, B) MTTFs sobre ITO luego de la voltametría cíclica, C) ITO luego de la voltametría cíclica.

Se probaron el FTO, Ti y Au para reemplazar el ITO como sustrato, sin embargo, por los resultados obtenidos por Mark Kreuzer en la síntesis de los MTTFs, decidieron utilizar el FTO para las síntesis. Al realizar pruebas de electroreducción sobre las láminas de FTO, se observó una resiliencia del material frente a los potenciales utilizados. En la Figura 5.15.A se puede observar el resultado de una cronoamperometría a -2.0 V por 5 minutos. En

primera instancia, se puede percibir claramente qué región de la muestra estuvo sumergida en la solución, estando la parte inferior oscura y la superior prístina, contrastando notablemente con el sustrato de ITO (Figura 5.13). Por otro lado, el oscurecimiento del MTTFs es más predominante en el borde disminuyendo hacia el interior. Luego de 2 días, el MTTFs presentó un descoloramiento marcado.

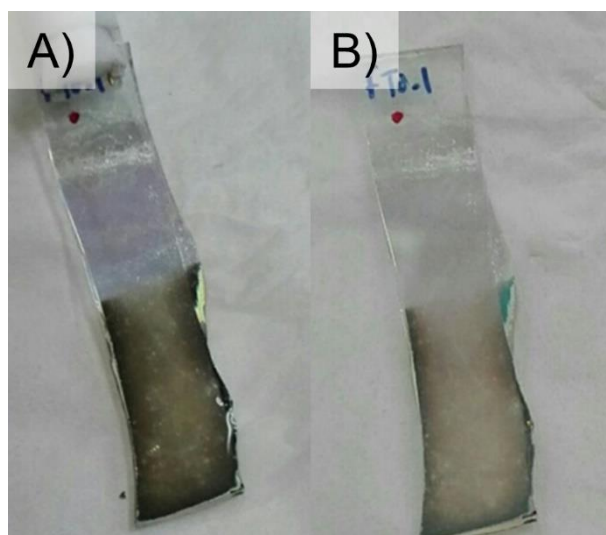


Figura 5.15 Fotografías de MTTFs sobre FTO A) Luego de la cronoamperometría a -2 V por 5 minutos. B) 2 días después.

Se variaron los protocolos de electroreducción para intentar obtener un cambio de coloración en el sustrato que perdurará en el tiempo. Utilizando una solución ácida 0.1 M de H_2SO_4 y potenciales de reducción menores (-1.2 V), se obtuvieron cambios de color más homogéneo y que perduraban en el tiempo (Figura 5.16). Es importante notar que al utilizar el medio ácido con los mismos potenciales que se utilizaban para la solución neutra (-2.0 V por 5 min), el FTO se dañaba y se desprendía el MTTF del mismo.

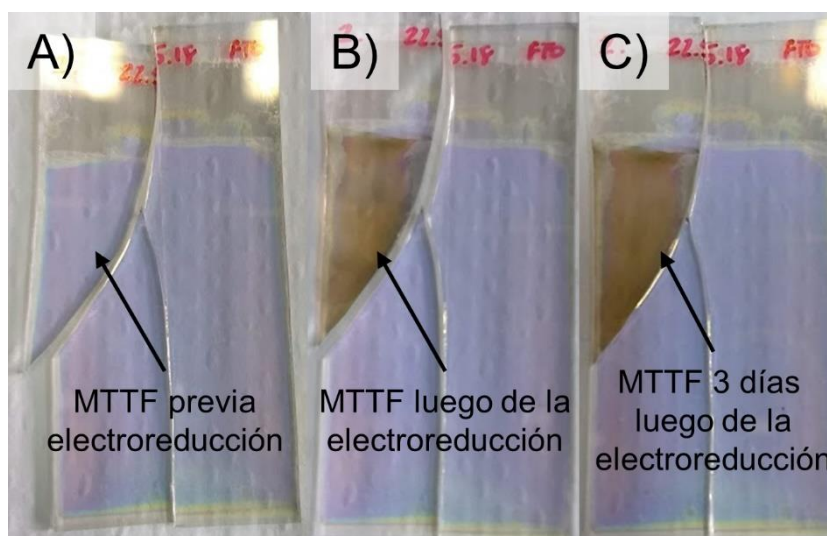


Figura 5.16 Imágenes de MTTFs A) antes, B) después y C) 3 días después del proceso de electroreducción a -1.2 V en 0.1 M H_2SO_4

Se midió XPS de los MTTFs en la región del Ti 2p tras la electroreducción para corroborar la presencia del Ti^{3+} (Figura 5.17). Al igual que para los NTs, las señales obtenidas corresponden solo al Ti^{4+} en la superficie del MTTFs.

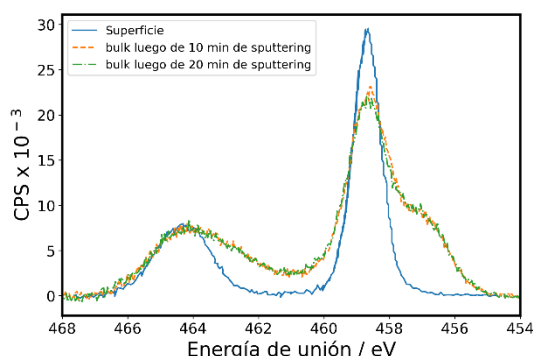


Figura 5.17 señal XPS del Ti 2p para la muestra de MTTFs tras la electroreducción.

En la Figura 5.18 se presentan las voltametrías lineales sin y con luz de las muestras de MTTFs sin y con cambio de color. Para ambas muestras sin luz la corriente obtenida es despreciable dentro del rango de potenciales estudiados. Al ser iluminadas las muestras, se observa el aumento inicial de corriente a bajos potenciales para estabilizarse luego a mayores potenciales. Con el cambio de color de la muestra tras la electroreducción, el OCP se ve desplazado hacia potenciales menores, pero la corriente límite que alcanza es menor.

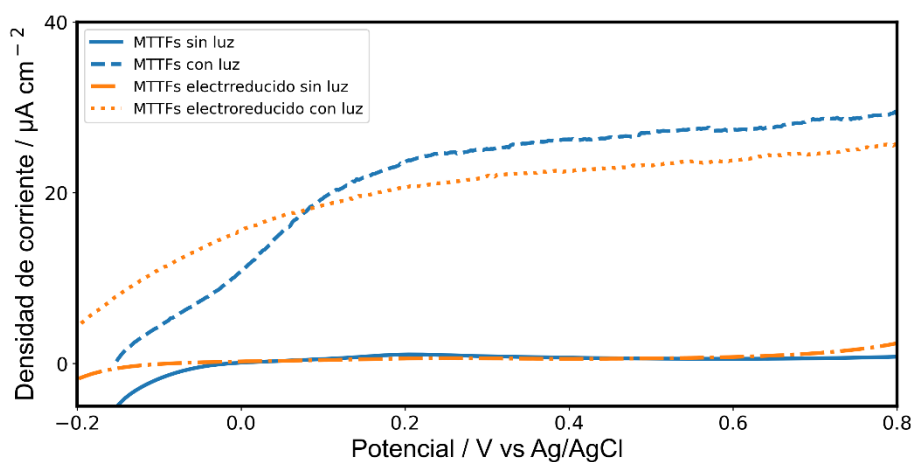


Figura 5.18 Voltametría lineal sin y con luz de MTTFs sin y con electroreducción (con cambio de color).

Teniendo en cuenta que el cambio de color no implicaba una mejora en la fotocorriente, se llevó a cabo una electroreducción mediante sucesivas voltametrías lineales hasta diversos potenciales finales (-1.2, -1.4 y -1.6 V) sin apreciar cambio de color y se midió la fotocorriente generada en cada instancia (Figura 5.19). Se puede observar que tras los procesos de electroreducción, la corriente que se obtiene sin luz es prácticamente despreciable tanto antes y después de las electroreducciones. Por el otro lado, a medida que se disminuye el potencial final, la fotocorriente que se obtiene va aumentando. Se

aprecia también que el OCP tras la reducción se desplazó hacia valores negativos, y es similar para todas las instancias de reducción.

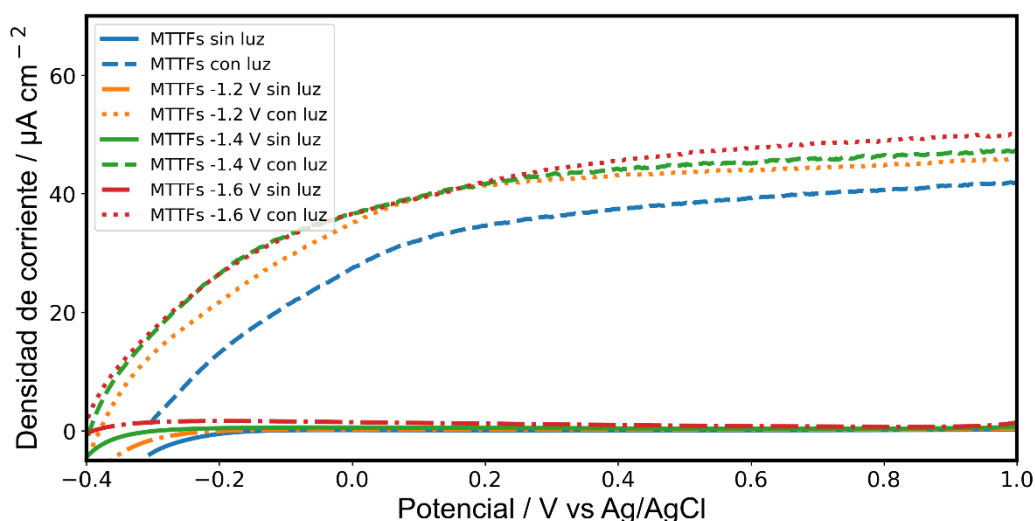


Figura 5.19 Voltametría lineal sin y con iluminación para un MTTFs con distintos grados de electroreducción

A diferencia de lo observado en los NTs, en el caso de los MTTFs al realizar la electroreducción controlada, no se observa un cambio de forma en la respuesta de fotocorriente, sino un desplazamiento del OCP y un aumento de la fotocorriente. Esta diferencia de comportamiento probablemente se deba a la diferencia de estructura. Al encontrarse el TiO_2 en forma de esferas ordenadas, esto hace que la superficie expuesta sea mayor que la de los NTs. Debido a esto, al realizar la electroreducción controlada, la mayoría de los estados intermedios son generados en la superficie y pocos perduran cerca de la superficie tras la reoxidación. Esto implica que los estados generados mejoran la transferencia de carga sin alterar la forma de la fotocorriente. Sin embargo, al buscar activamente el cambio de color en los MTTFs, se obtiene una disminución de la fotocorriente manteniendo la forma. En este caso, los estados intermedios terminan perjudicando a la fotocorriente obtenida, ya que actúan como centros de recombinación de cargas.

5.2.5 Observaciones del estudio de negro de Titania

5.2.5.1 Cambio de la solución de NaCl por Na_2SO_4 en las realizaciones del negro de Titania

Al comenzar con los experimentos de electroreducción se empleaba una solución 0.1 M de NaCl. En los primeros intentos de obtención de negro de Titania, se observó en ocasiones que al enjuagar los NTs la solución poseía una coloración rosada. Esto posiblemente fuera causado por la formación de TiCl_3 . Teniendo en cuenta que en las primeras instancias de obtención de NTs se utilizaron soluciones de Cl^- para complejar al Ti^{4+} [27], al realizar la

caracterización electroquímica con una solución de NaCl, esta puede remover al Ti de los NTs. Al llevar a cabo la electroreducción la estructura superficial se debilita al perder uniones Ti-O [7], por lo que probablemente la remoción del Ti^{3+} con el Cl^- resulte más fácil, lo que le da la coloración violácea a la solución en las cercanías a los NTs. Al cambiar la solución de NaCl por Na_2SO_4 , no se volvió a percibir la coloración violácea en los NTs.

5.2.5.2 Reducción de los NTs previo al tratamiento térmico y tratados a 200 grados

Utilizando como base el método propuesto por Li para la obtención de negro de Titania [28], se investigó que sucedía si se aplicaba un potencial de -30 V durante 1 hora tras la última etapa de anodización. El resultado de ello se puede observar en la Figura 5.20.A, en donde la región de los NTs se encuentra totalmente oscurecida. En la Figura 5.20.B se muestra el $F(R)$ en función de la longitud de onda, donde además de observarse el pico de TiO_2 , se observa un pico amplio en la región del visible centrado en 550 nm.

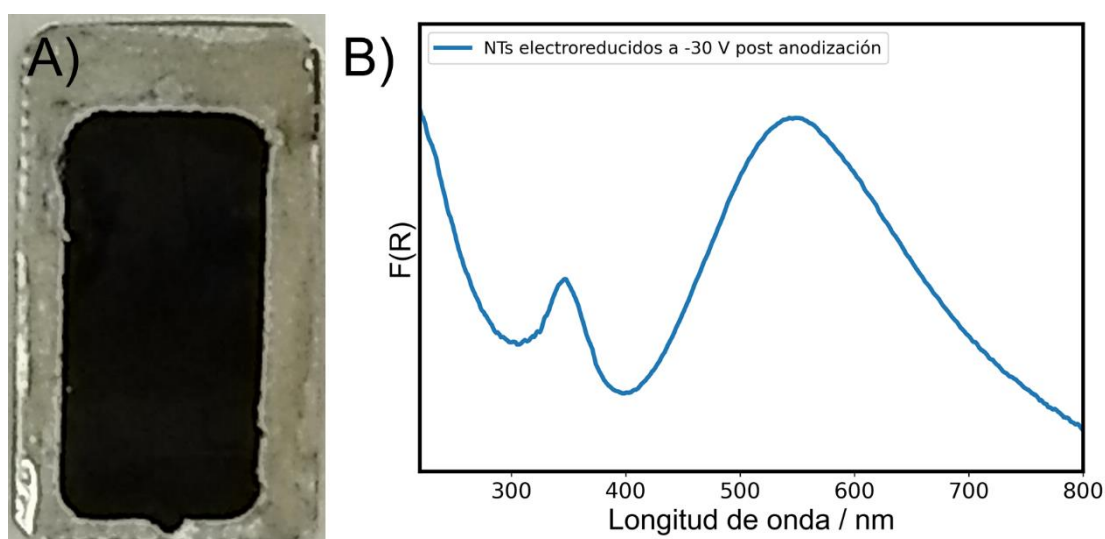


Figura 5.20 A) Fotografía de una muestra de NTs luego de la electroreducción a -30 V por 1 h en la solución de etilenglicol sin tratamiento térmico. B) $F(R)$ vs longitud de onda de los NTs luego de la electroreducción.

Sin embargo, al intentar medir su fotocorriente, se encontró que esta era de unos pocos μA (Figura 5.21), comparable con la obtenida en NTs sin tratamiento térmico debido a su estado amorfo.

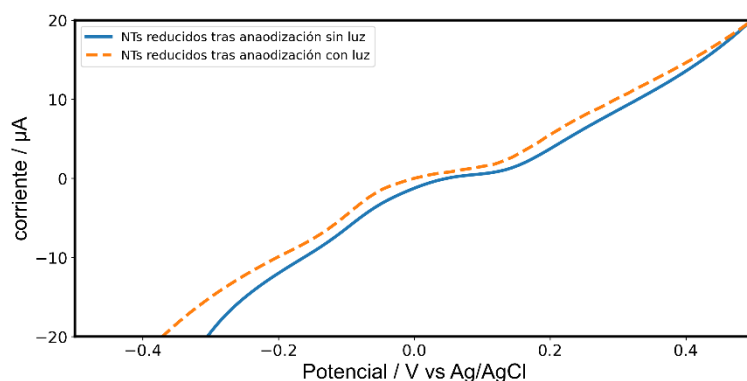


Figura 5.21 Voltametría lineal de la muestra de NTs electroreducidos a -30 V por 1h en la solución de etilenglicol sin tratamiento térmico

Para mejorar la fotocorriente se llevó a cabo la instancia de calentamiento a 450 °C luego de la electroreducción. Para comparar el resultado se realizó otra muestra bajo las mismas condiciones, excluyendo el paso de electroreducción. Visualmente las muestras no presentaban diferencias significativas y observando el espectro de $F(R)$ (Figura 5.22) se puede apreciar la similitud de los espectros, tanto en la posición del pico de TiO_2 como la señal en el visible.

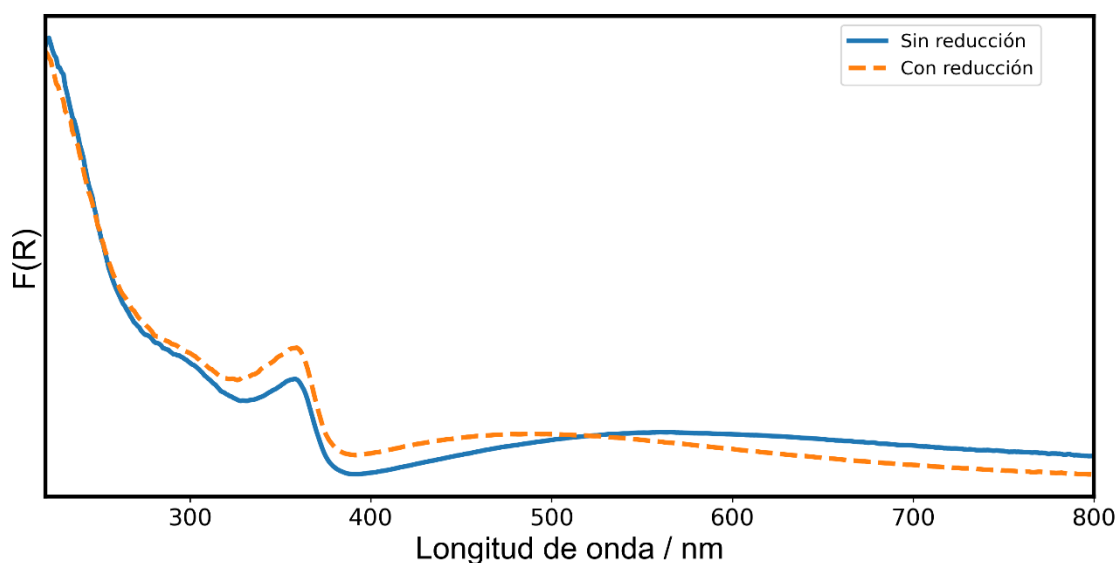


Figura 5.22 $F(R)$ vs longitud de onda para NTs sin y con procesos de electroreducción en etilenglicol previo a la instancia de tratamiento térmico.

Al realizar la voltametrías lineales sin y con luz (Figura 5.23) se puede apreciar que sin iluminar ambas muestras poseen nula corriente dentro de los potenciales analizados, y al iluminar presentan un aumento de la corriente, seguido por el *plateau*. Sin embargo, la corriente en el *plateau* para los NTs con el paso de electroreducción es 30 % menor que los NTs sin la electroreducción previa.

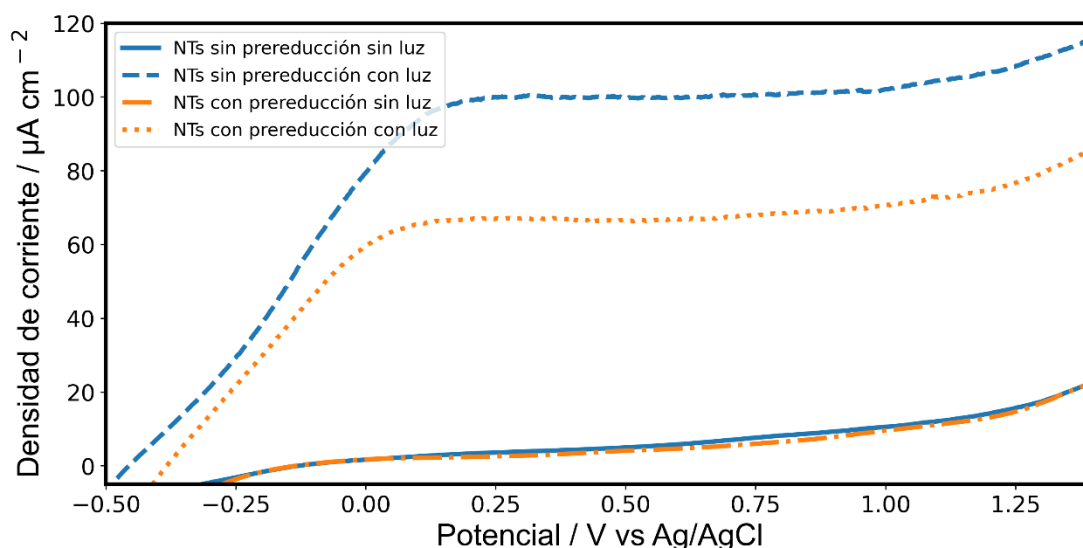


Figura 5.23 Voltametría lineal sin y con luz para NTs sin y con procesos de electroreducción en etilenglicol previo a la instancia de tratamiento térmico.

Se encontró en la bibliografía que, debido a la movilidad de las vacancias de oxígeno en la estructura de TiO_2 , estas se mantenían por debajo de los $200\text{ }^\circ\text{C}$ [24]. Con esto en mente, se llevó a cabo una prueba calcinando los NTs posteriormente a la electroreducción a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2:30 h. El resultado se puede apreciar en la Figura 5.24.A, en donde los NTs obtenidos poseen una coloración marrón. Al realizar la reflectancia difusa (Figura 5.24.B), no se logra dilucidar el pico del TiO_2 , sino que se encuentra un gran pico desde los 300 nm a los 600 nm.

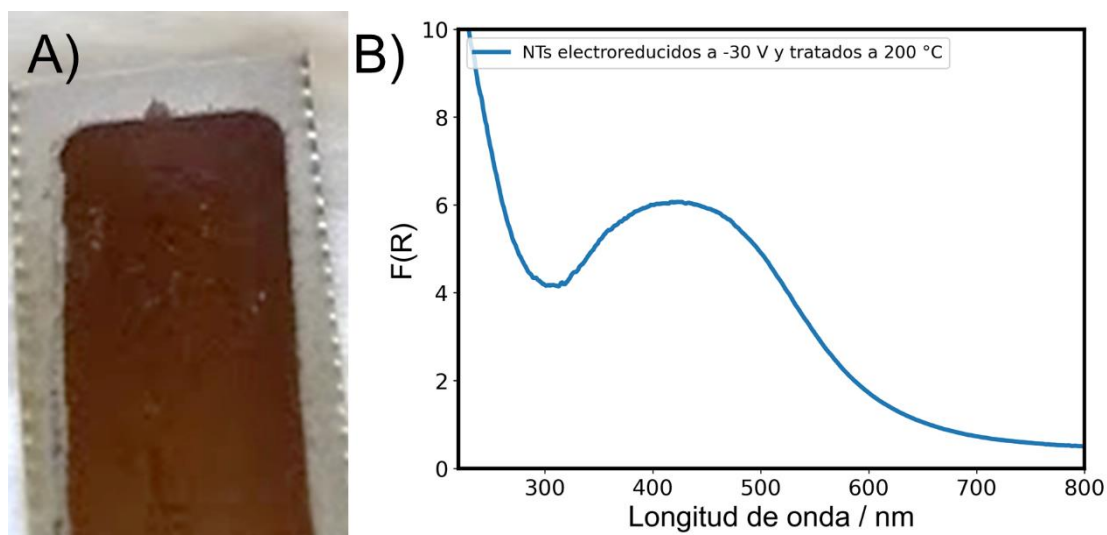


Figura 5.24 A) Fotografía de una muestra de NTs luego de la electroreducción a -30 V por 1 h en la solución de etilenglicol con tratamiento térmico a $200\text{ }^\circ\text{C}$. B) $F(R)$ vs longitud de onda de los NTs luego de la electroreducción y el tratamiento térmico a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Al realizar las medidas de fotocorriente se encontró nuevamente que la corriente obtenida presentaba la respuesta de un material amorfo. En la Figura 5.25 se presenta la cronoamperometría en donde se ve como al iluminar la muestra se obtiene un leve salto de

la corriente, seguido por una subida lineal de la corriente, y al dejar de iluminar se obtiene el efecto contrario, una leve caída de la corriente, seguida por una bajada lineal.

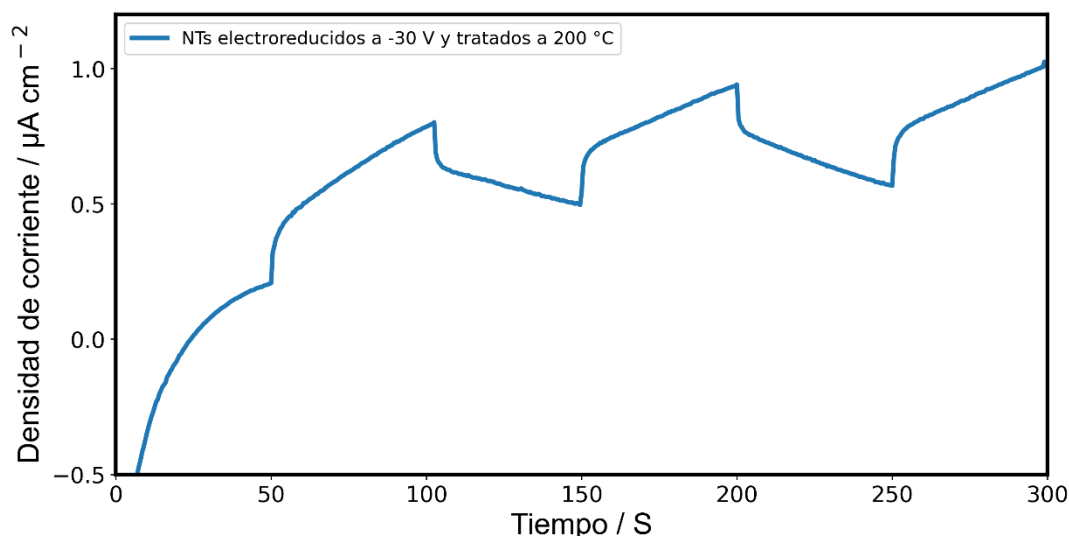


Figura 5.25 Cronoamperometría alternada sin y con luz a 0.5 V de los NTs electroreducidos y luego tratados térmicamente a 200 °C.

A pesar de obtener muestras con evidente oscurecimiento de los NTs, sin el tratamiento térmico hasta 450 °C las muestras poseen bajas cualidades fotoelectroquímicas.

5.2.5.3 Desprendimiento de los NTs al realizar la electroreducción

Realizando experimentos en la generación del negro de Titanio mediante cronoamperometría a -3 V (-60 mA) en una solución acuosa, se observó una producción abundante de hidrógeno. Bajo estas condiciones se logró observar el desprendimiento de los NTs de la lámina de Ti. En la Figura 5.26 se presenta la fotografía de la lámina, en donde se aprecia una región más brillante correspondiente a la pérdida de los NTs.



Figura 5.26 Fotografía de la lámina de Ti con NTs luego de la electroreducción a -3 V con región sin NTs tras su desprendimiento.

5.2.5.4 Producción de negro de Titania durante la medición electroquímica: la importancia de la elección del rango de potencial

Al comenzar a caracterizar los NTs en su respuesta fotoelectroquímica, se empezaron realizando voltametrías lineales de 1 a -1 V. Se observó que, al realizar sucesivas mediciones lineales, la respuesta de corriente con luz en la región de 0.2 a 1 V es superior, región que corresponde a utilización del par e^-/h^+ fotoexcitados (Figura 5.27). En retrospectiva, estas mediciones lograban generar una leve electroreducción del Ti^{4+} , lo que mejoraba la fotocorriente en las mediciones subsiguientes.

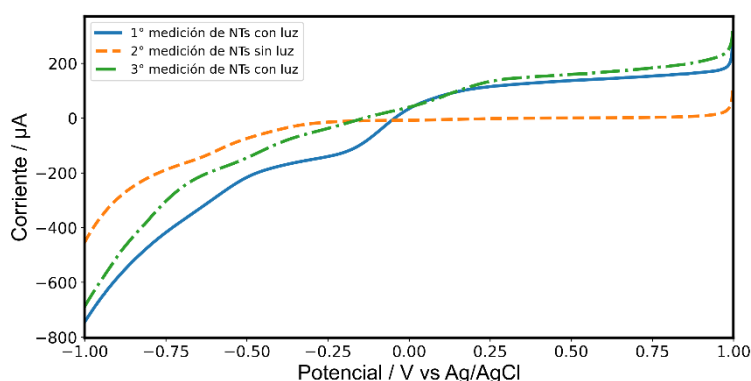


Figura 5.27 Voltametrías lineales de 1 a -1 V con luz de las primeras caracterizaciones foto electroquímicas realizadas para una muestra de NTs

5.2.6 Conclusiones

Se investigó el efecto de la electroreducción del TiO_2 tanto en los NTs como en los MTTFs. Se descubrió que, en contra de lo que describe parte de la literatura, la obtención del cambio de color tras la electroreducción para obtener el negro de titania no necesariamente implica una mejor fotocorriente, al generar un exceso de estados intermedios en el material los cuales actúan como centros de recombinación de cargas empeorando la respuesta del material. Bajo condiciones de electroreducción suave se observó que los NTs sin tratamiento térmico perdían todo vestigio de modificación, tanto cambio de color como respuesta fotoelectroquímica, reoxidándose el material al instante de remover el potencial de reducción. En cambio, los NTs con tratamiento térmico son estables al ser electroreducidos, con nula modificación de la respuesta de la corriente sin iluminar, y con marcada modificación de la respuesta de corriente al ser iluminados. Los mejores resultados fueron obtenidos al electroreducir los NTs sin cambio de color. Debido a que la electroreducción mejora la separación de cargas, se observó que al realizar la electroreducción en los NTs con mayor longitud, la mejora de fotocorriente es mayor.

Por otro lado, para los MTTFs, el cambio de color fue acompañado por una marcada reducción de la fotocorriente obtenida, logrando únicamente mejorar la respuesta del

material realizando voltametrías lineales hasta potenciales de reducción entre -1.2 y -1.6 V sin observar cambio de coloración alguna.

A pesar de realizar XPS, técnica ampliamente utilizada para corroborar la presencia de Ti^{3+} en la superficie, en ninguno de los dos tipos de materiales fue posible detectar la presencia de este en la superficie. La razón de esto puede deberse a la forma en que se llevó a cabo la reducción, donde la superficie del material se reoxidaba. Esto evidencia que la técnica utilizada para generar el negro de Titania es de gran importancia, ya que el estado final del material y su posible aplicación dependen de dicho procedimiento.

Se presentó un modelo de diagramas de bandas con el que se logran describir los cambios de fotocorriente observados bajo las distintas instancias de reducciones.

5.3 Decorado superficial

5.3.1 Decorado con hidróxidos dobles laminares (LDH)

Se exploró la mejora de la fotocorriente de los NTs mediante su decoración superficial con hidróxidos dobles laminares (LDH, por sus siglas en inglés), un catalizador ampliamente utilizado [13,14,29,30]. Los LDH consisten en láminas ordenadas de metales de transición con grupos oxhidrilos a los costados, acomodándose una arriba de la otra [13]. Para ello se exploró la síntesis y el efecto de depositar electroquímicamente los LDH con 2 y 3 metales de transición (NiFe y CoNiFe).

En el primer intento de síntesis de los LDH se siguió el protocolo propuesto por Ning (síntesis L.A de la tabla 2.5) [31]. Luego, se dejan reposar los LDH por un día para la oxidación espontánea del Fe^{2+} a Fe^{3+} [16].

En la Figura 5.28 se pueden observar la fotografía de NTs (izquierda) y lámina de Ti (derecha). Luego de electrodepositar, se puede apreciar en la lámina de Ti, la aparición de un recubrimiento marrón no homogéneo. Por otro lado, en los NTs se percibe un cambio de tonalidad, pasando del celeste grisáceo a negro en la región donde se electrodepositó.

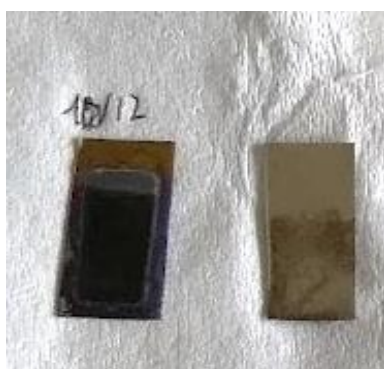


Figura 5.28 Fotografías de NTs (izquierda) y láminas de Ti (derecha) con el depósito de los LDH tras la electrodeposición

En la Figura 5.29 se presenta el espectro de absorbancia de los NTs previo y posterior depositar el NiFe. En el espectro de los NTs previo a depositar se distingue claramente la caída de absorbancia en la región de los 380 nm, correspondiente a un band gap de 3.18 eV. Luego de electrodepositar, el espectro presenta un aumento de la absorbancia para toda longitud mayor a 380 nm, presentando un pico máximo en 550 nm. Este cambio en el espectro se correlaciona con el cambio de color observado en la Figura 5.28. El cambio de color homogéneo de los NTs, contrasta a lo observado para el electrodeposición de los LDH en la lámina de Ti. Esta diferencia probablemente se deba a que durante la depositación de los LDH se produjo en simultáneo la electroreducción de los NTs. El potencial aplicado al

electrodepositar es menor que el potencial necesario para la electroreducción del Ti^{4+} [21,22], por lo que la generación del negro de Titania es una posibilidad.

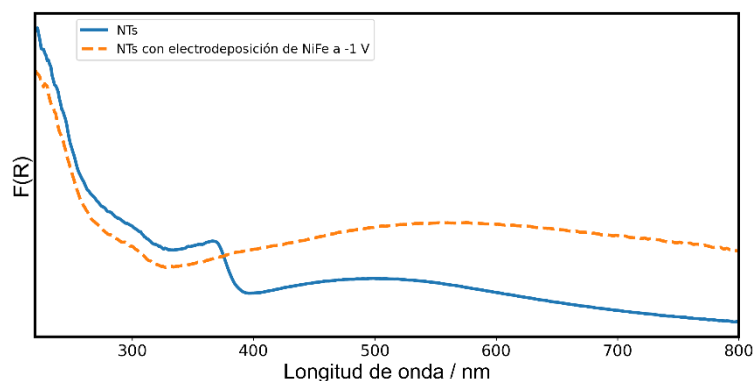


Figura 5.29 Espectros de $F(R)$ para una muestra de NTs antes y después de la electrodeposición del LDH.

En la Figura 5.30.A-C se presentan las imágenes SEM de los NTs luego de electrodepositar los LDH. Al igual que lo observado en la Figura 5.28 donde el depósito no era homogéneo, en las imágenes SEM se observan regiones en donde se perciben pequeñas acumulaciones de los LDH en forma de esferas laminares, como también regiones donde se aprecia un continuo de los LDH con su forma característica de láminas. En la Figura 5.30.D se presenta la señal del EDS de la región de los LDH, corroborando la presencia de Ni y Fe. De estas señales se determinó que el LDH depositado poseía una composición de 76 % Fe y 24 % Ni. Es interesante que a pesar de partir de una solución en la que ambos iones se encontraban en igual concentración (0.15 M) los LDH formados poseen una composición cercana de 3:1. Comparando con la literatura, en casos donde el método de depósito fue similar e igual concentración de iones en la solución utilizada, los LDH reportados difieren significativamente, donde Li reporta obtener un LDH con una relación de 20% Fe y 80% Ni [16], mientras que Ning reporta una relación de 44% Fe y 56 % Ni [31].

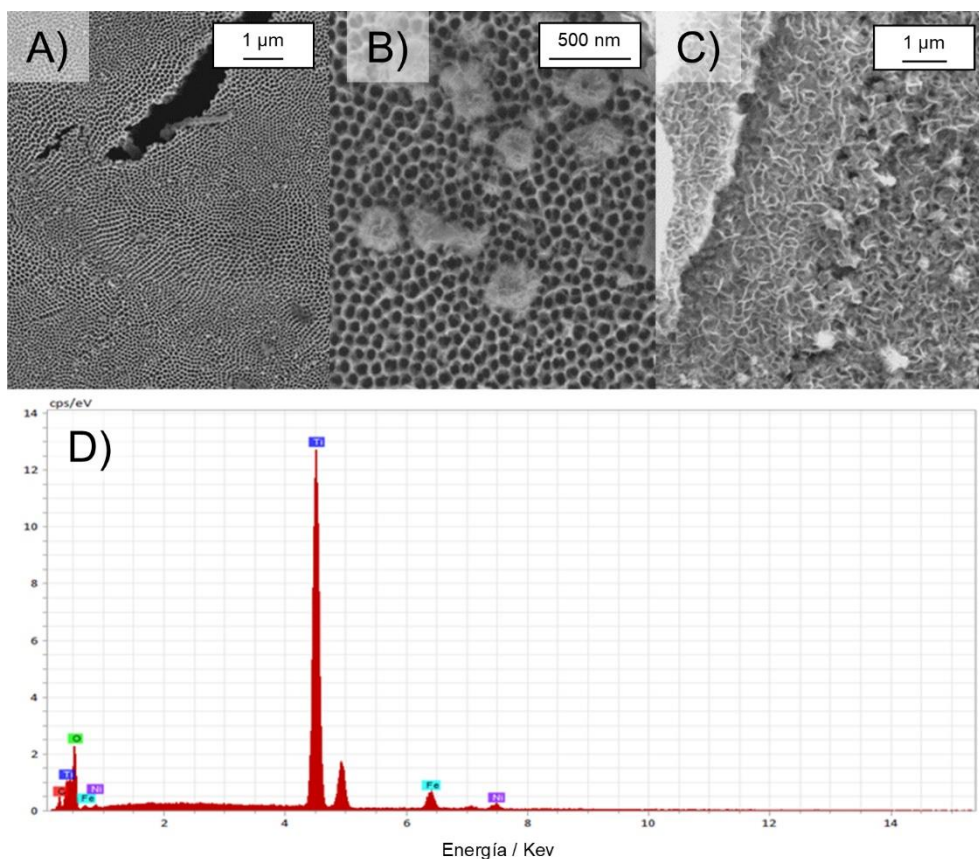
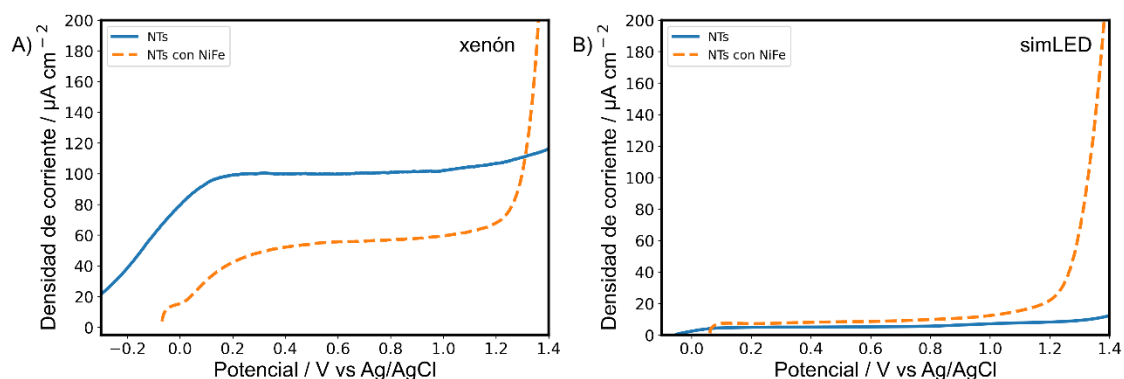


Figura 5.30 A-C) imágenes SEM de diversas regiones de los NTs con la electrodeposición de NiFe D) EDS de la señal obtenida de la región en la que se encontraba el LDH

En la Figura 5.31 A y B se presentan las curvas de fotocorriente de los NTs previo y posterior al depósito de los LDH, utilizando la lámpara de xenón y el simulador solar led, respectivamente. En Figura 5.31.A, previo a depositar los LDH, se observa la respuesta clásica de los NTs, con la subida rápida y posterior estabilización de la fotocorriente a lo largo del aumento del potencial. Por otro lado, luego de depositar los LDH, se observa un corrimiento del OCP hacia potenciales positivos. La fotocorriente obtenida posee cierta similitud con respecto a los NTs sin LDH, con un aumento abrupto de la fotocorriente, seguida por su estabilización, con una fotocorriente menor. A partir de los 1.1 V se observa un aumento marcado de la corriente, proveniente de la acción catalítica de los LDH frente a la evolución de oxígeno, disminuyendo el sobrepotencial que se le debe aplicar al material para obtener su evolución electroquímicamente [15]. Bajo el simulador solar led (Figura 5.31.B), se observa el comportamiento opuesto que para la lámpara de xenón, obteniendo para este caso que la fotocorriente de la muestra con LDH posee mayor fotocorriente que las muestras sin LDH.



*Figura 5.31 A) Voltametría lineal con la lámpara de xenón de los NTs antes y después de la electrodeposición.
B) Voltametría lineal con el simulador solar led de los NTs antes y después de la electrodeposición*

La diferencia entre la tendencia de fotocorriente observada al utilizar dos tipos de fuente de luz se puede deber a la eficiencia de la separación de cargas superficiales. Al depositar sobre los NTs los LDH se generan dos vías posibles por las cuales el h^+ fotogenerado puede reaccionar con la solución, de forma directa e indirecta [32,33]. El mecanismo directo implica que una vez generado el h^+ en la BV, este reaccione con la solución. Para el mecanismo indirecto, el h^+ es transferido a estados intermedios que se encuentren en la superficie, en nuestro caso provenientes de los LDH, para luego reaccionar con la solución. Estos estados intermedios funcionan como centros de separación de carga, pero al mismo tiempo generan otra ruta de recombinación de la cargas en superficie [33]. Al iluminar con la lámpara de xenón, en comparación con el simulador solar, mayor es la cantidad de fotones utilizados para la generación de pares e^-/h^+ , evidenciado por la mayor fotocorriente obtenida. Al agregar los LDH en la superficie y al ser iluminado con la lámpara de xenón, el gran flujo de e^- y h^+ , genera que los h^+ que se encuentran en los LDH actúen mayoritariamente como centros de recombinación, disminuyendo la fotocorriente obtenida. Por el otro lado, con el simulador solar, al poseer un nuevo estado en el cual los h^+ pueden transferirse, se logra una mejor separación de carga, mejorando la fotocorriente obtenida.

Para mejorar la homogeneidad del depósito de los LDH se modificó la síntesis de una cronoamperometría a una cronopotenciometría (síntesis L.B de la tabla 2.5). En la Figura 5.32 se presentan las fotografías de los NTs antes, después y un día después de electrodepositar los LDH. Se puede apreciar que luego de electrodepositar, la muestra posee una leve coloración homogénea sobre los NTs, sin la apreciación de un oscurecimiento de los mismos. Luego de un día (Figura 5.32.C) la región con el depósito de LDH presenta una coloración marrón, probablemente por la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} comentado anteriormente.

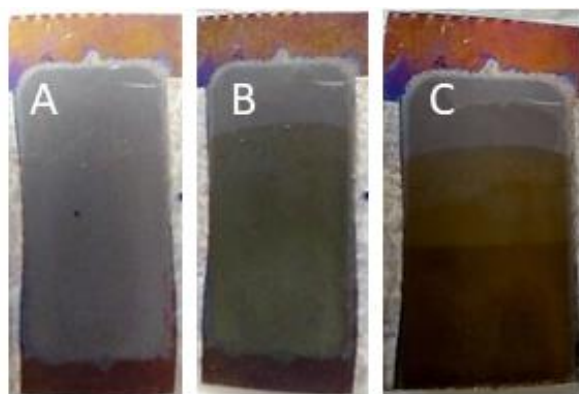


Figura 5.32 a) Antes, b) después y c) un día después de la electrodeposición de LDH

El no oscurecimiento de los NTs tras electrodepositar realizando la cronopotenciometría a -1 mA se debe a que el potencial máximo alcanzado fue de -0.8 V. Dicho diferencial de potencial no es suficiente para la reducción del Ti^{4+} , por lo que los cambios de color observados provienen del LDH. En la Figura 5.33 se presentan los espectros de $F(R)$ tras la electrodeposición de LDH, tanto por el método cronopotenciométrico y cronoamperométrico (comentado previamente en la Figura 5.29.A). Se puede apreciar que al depositar mediante cronopotenciometría, no se observa el pico correspondiente al TiO_2 en la región de 380 nm, sino que aparecen dos picos anchos en la región de 200 y 350 nm, extendiendo el espectro por arriba de los 400 nm. A diferencia de la cronoamperometría, en la cronopotenciometría no se aprecia un hombro de señal en la región de 400 a 800 nm.

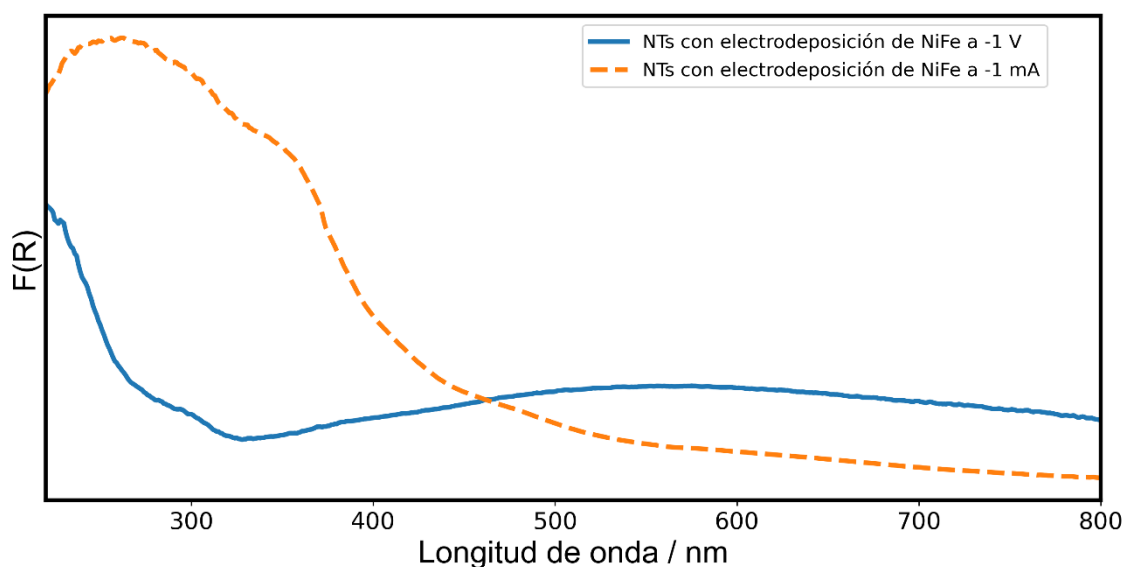


Figura 5.33 Espectros de $F(R)$ para una muestra de NTs luego de electrodepositar los LDH por cronoamperometría y cronopotenciometría.

En las imágenes SEM (Figura 5.34) se logra apreciar un depósito homogéneo sobre los NTs luego de la cronopotenciometría en concordancia a lo observado en las fotografías.

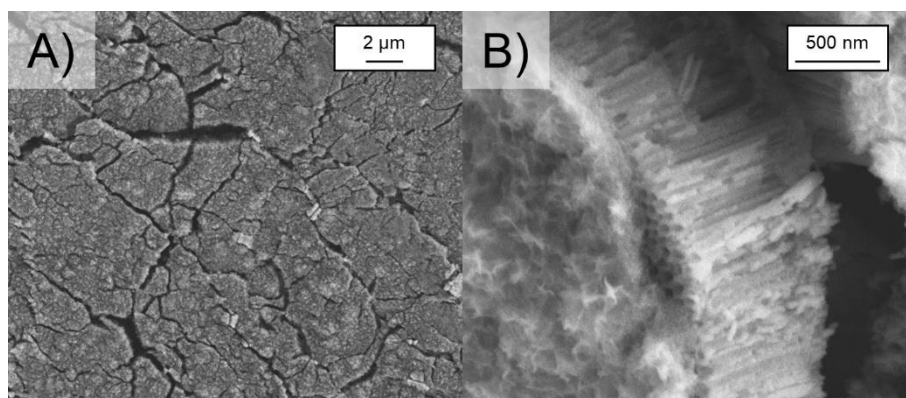


Figura 5.34 Imágenes SEM de los NTs con el LDH electrodepositado en la superficie. A) vista superior. B) vista lateral.

En la Figura 5.35 se puede apreciar la cronoamperometría sin y con luz (xenón) para la muestra antes y después de electrodepositar los LDH. En ambos casos se observa nula corriente en oscuridad y un aumento abrupto de la corriente tras iluminar. Sin embargo, al dejar de iluminar, se puede observar cómo la muestra con los LDH presenta un proceso catódico, seguido de una estabilización de la corriente en 0 μA , proceso que está ausente en el caso de los NTs sin los LDH. Esta variación en la respuesta indica que el mecanismo de reacción implica la oxidación de alguna especie, que al interrumpir la iluminación experimenta una reducción.

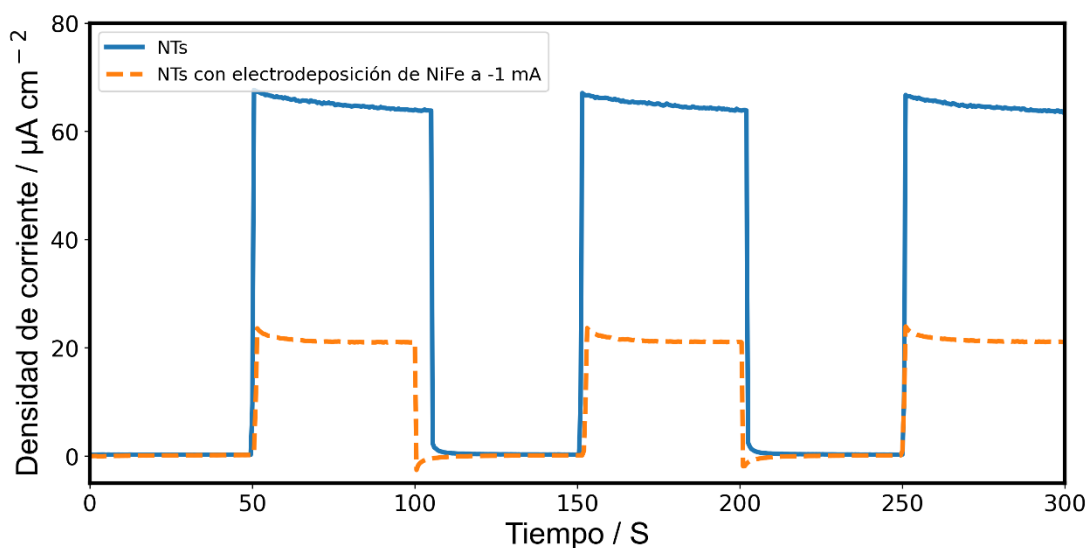


Figura 5.35 Cronoamperometría sin y con luz a 0.5 V para NTs sin y con LDH depositado mediante cronopotenciometría a -1 mA.

En paralelo se trabajó extensamente con MTTFs dopados con fosfatos de cobalto (CoPi) junto a Priscila Vensaus del Instituto de Nanosistemas de la UNSAM [34] donde se observó, al igual que para los LDH, que la deposición de gran cantidad de CoPi perjudicaba la fotocorriente obtenida, y que al depositar pequeñas cantidades de este sobre los MTTFs se lograba obtener una mejora de la fotocorriente.

Para corroborar si estos resultados se extrapolaban a las muestras con los LDH, se realizaron electrodepositos con distintos tiempos sobre láminas de Ti tratadas térmicamente (síntesis L.C de la tabla 2.5). En la Figura 5.36 se presentan las $F(R)$ para las tres muestras con los LDH y una lámina de Ti. Sin electrodepositar, la muestra de coloración dorada tras el tratamiento térmico posee un pico ancho bien marcado en 460 nm. Luego de 60 segundos de electrodepositar, el pico en 460 nm va perdiendo intensidad y se aprecia un aumento de la señal de 200 a 350 nm. Para las muestras con 150 y 300 segundos el espectro vuelve a tener el espectro observado para el depósito generado sobre los NTs (Figura 5.33), con la caída de la señal extendiéndose más por el visible

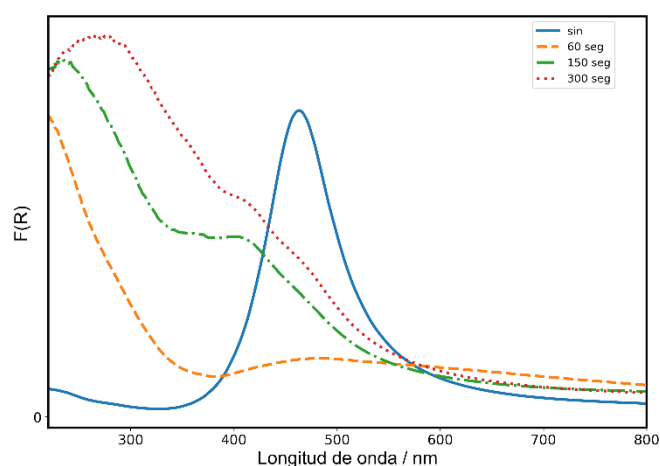


Figura 5.36 Espectro $F(R)$ para unas láminas de Ti con distintos tiempos de electrodeposición de LDH.

En la Figura 5.37 se presentan las voltametrías lineales de las láminas de Ti con y sin los LDH. A medida que aumenta el tiempo del electrodeposito, el OCP de la medición se ve desplazada hacia potenciales mayores, mientras que la fotocorriente obtenida disminuye. Al mismo tiempo, la subida de corriente proveniente de la evolución de oxígeno por los LDH (>1.2 V) es más prominente.

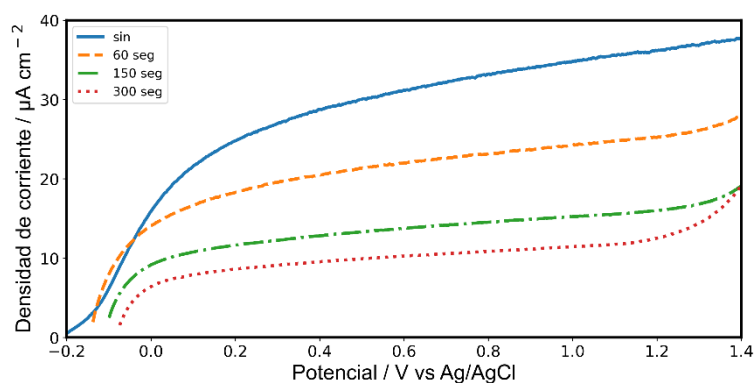


Figura 5.37 Voltametrías lineales con luz (xenón) para unas láminas de Ti con distintos tiempos de electrodeposición de LDH.

Obtenidos estos resultados, se decidió disminuir aún más los tiempos para electrodeponer a 10, 20, 30, 60 segundos (síntesis L.D y L.E de la tabla 2.5). Sin embargo, al realizar EDAX a las muestras, no se logró determinar la presencia de ninguno de los metales, ni en el caso de NiFe ni en el de CoNiFe. A pesar de ello, se realizaron las caracterizaciones fotoelectroquímicas, y en la Figura 5.38 se muestran las cronoamperometrías de las muestras tanto sin luz como con luz. En el caso del intento de NiFe, las muestras con 10 a 30 segundos poseen una fotocorriente similar, mientras que a los 60 segundos posee una marcada disminución de corriente. Por el otro lado, para el intento de CoNiFe, la muestra con 20 segundos posee la mayor corriente, con la de 10 y 30 siendo semejantes y nuevamente la de 60 segundos es menor. Comparando las muestras con 20 segundos de electrodeposición, la muestra con los precursores de CoNiFe presenta una mayor fotocorriente ($56 \mu\text{A cm}^{-2}$ vs $40 \mu\text{A cm}^{-2}$).

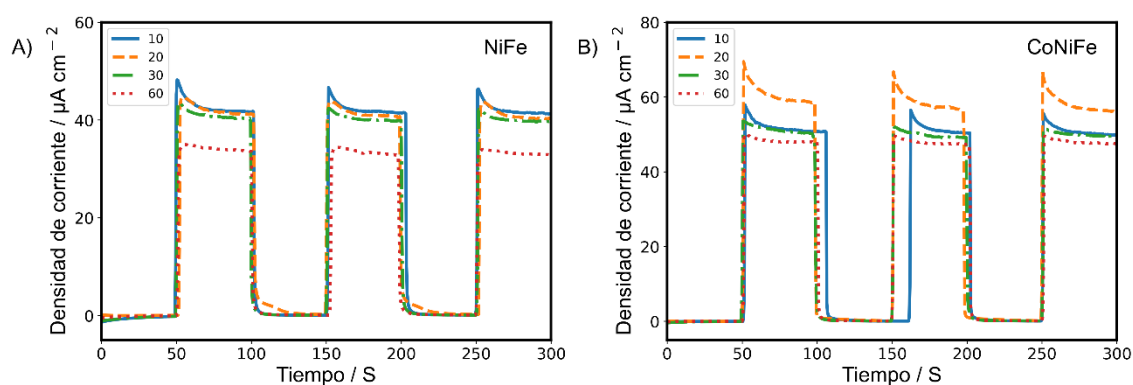


Figura 5.38 Cronoamperometría sin y con luz a 0.5 V vs Ag/AgCl para los distintos tiempos de depósito de LDH sobre los NTs. A) NiFe, B) CoNiFe

A pesar de no observarse el depósito de los LDH por SEM, el cambio de fotocorriente es notorio. Una posible causa para el cambio de corriente observado es la posible deposición dispersa de iones metálicos sobre los NTs [35,36], en lugar de los LDH.

5.3.2 Utilización de precursores de los LDH durante la anodización de los NTs

Se realizó una prueba de concepto para determinar la viabilidad de decorar a los NTs con LDH durante su anodización. Para ello, se agregó a la solución de anodización los precursores de los LDH. Se llevó a cabo un proceso de dos instancias de anodización. La primera instancia de anodización se realizó durante 1 h con la solución de etilenglicol 0.1 M de NH_4F y 1 M de H_2O . Luego de la remoción de los NTs, se llevó a cabo la segunda instancia de anodización por 2 h utilizando las soluciones presentadas en la Tabla 5.1. Cabe mencionar que, durante la síntesis de los NTs, por la polaridad de los electrodos, la electrodeposición de los LDH se dio en el contraelectrodo, evidenciado por la coloración marrón con la cual se encontraba el contraelectrodo de Pt tras realizar la anodización. Luego de la segunda instancia de anodización se calcinaron las muestras a 450 °C por 2:30 h.

Tabla 5.1 Soluciones de etilenglicol utilizadas para la segunda instancia de anodización de los NTs

Muestra	Solución:	H_2O (M)	NH_4F (M)	FeSO_4 (M)	NiSO_4 (M)
1	a	1	0.1	0.1	0.1
2	b	1	0.1	0.001	0.001
3	c	1	0.1	0.0001	0.0001

En la Figura 5.39 se presentan las imágenes SEM de la vista superior de lo obtenido tras la síntesis. En la Figura 5.39.A se aprecia la aparición de un depósito sobre los NTs junto con la formación de cristales. Para las muestras con menor concentración de los precursores (Figura 5.39.B y C), la superficie de los NTs se encuentra mayormente libre, con pocos cristales localizados en la superficie.

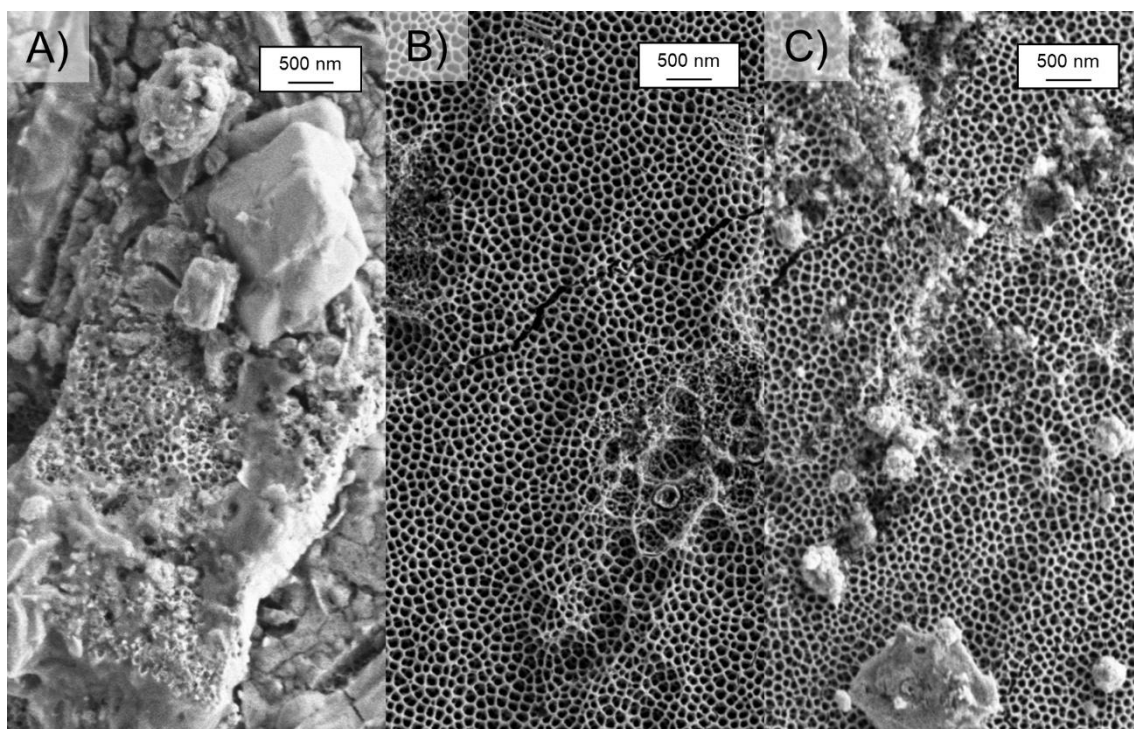


Figura 5.39 Imágenes SEM de la vista superior de los NTs crecidos utilizando las soluciones de la Tabla 5.1. A) a, B) b, C) c.

En la Figura 5.40 se presentan los mapeos de EDS realizados a la muestra 1 (Tabla 5.1). En estos se puede apreciar que en las zonas que los NTs se encuentran tapados, la capa superior consiste en una distribución homogénea de Ni y Fe, mientras que los cristales bien formados corresponden a una composición de Ni-S-O, probablemente a cristales de NiSO_4 .

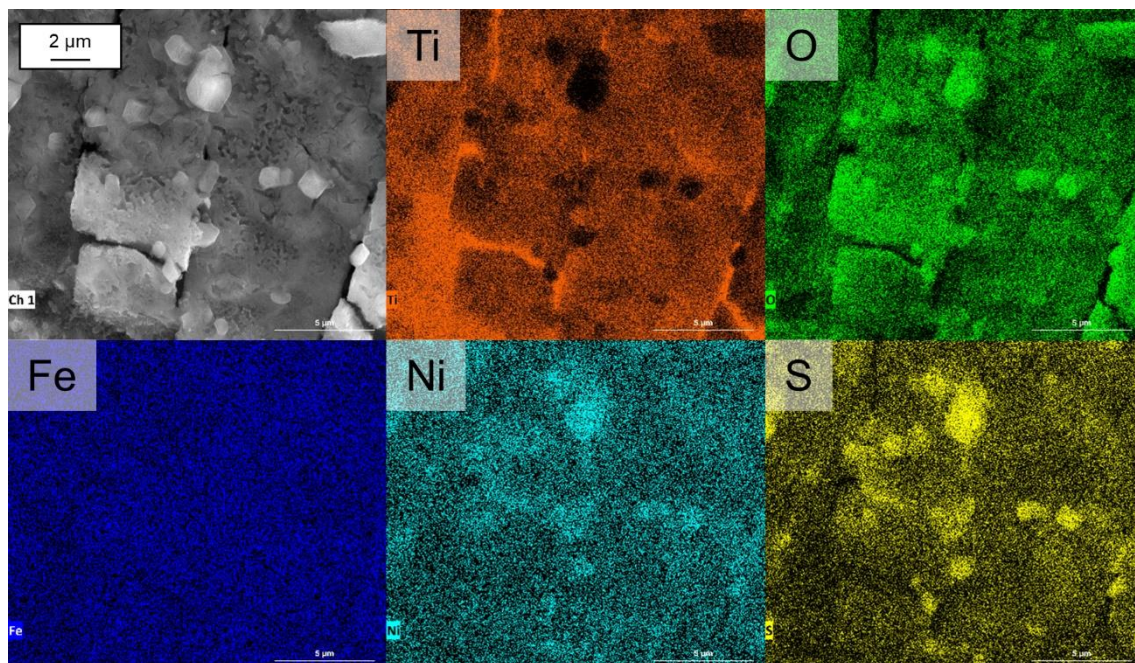


Figura 5.40 Mapeo EDS de la superficie de la muestra realizada con la solución "a"

Sin embargo, al igual que las muestras 2 y 3, en la muestra 1 también se encuentran regiones donde los NTs están expuestos, y no se detectaron señales de Ni y Fe por EDS.

En la Figura 5.41 se presentan las voltametrías lineales con luz para los distintos NTs, como también unos NTs prístinos (NTs sol: Selli). Al igual que al electrodepositar los LDH, a medida que hay mayor concentración de precursores en la solución, menor fue la fotocorriente obtenida. Al mismo tiempo, el corrimiento del OCP a potenciales mayores está en correlación directa con el aumento de la concentración de los precursores en la síntesis. Sin embargo, es interesante marcar que, a pesar de no detectarse cambios estructurales en la muestra realizada utilizando la solución “c”, la fotocorriente obtenida resultó ser mayor que la de los NTs prístinos. Este cambio, al igual que en la sección anterior, puede provenir de la incorporación de pequeñas impurezas en la estructura de los NTs al llevar a cabo la anodización.

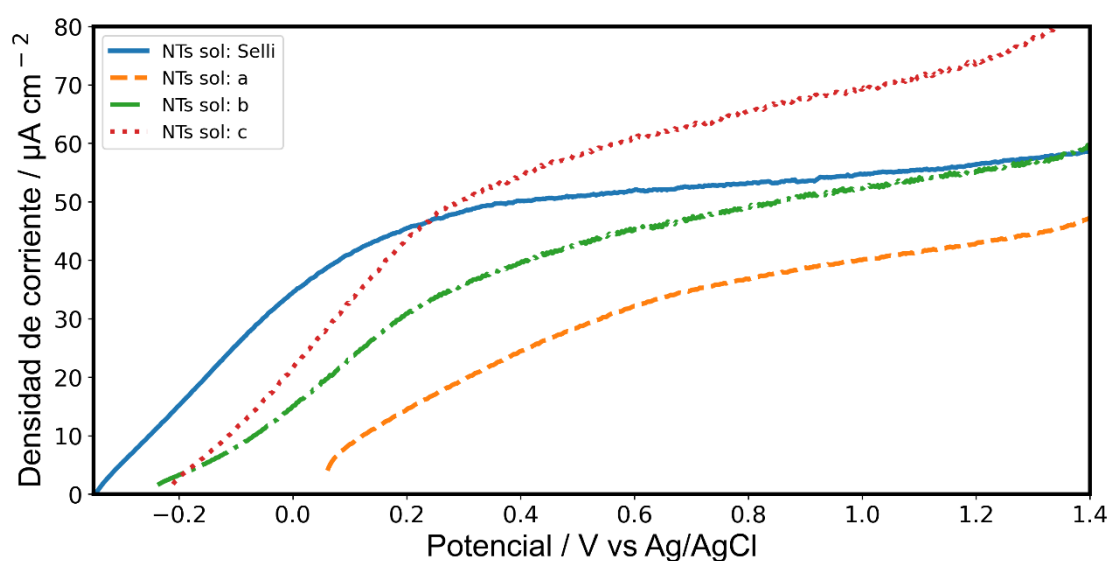


Figura 5.41 Voltametría lineal con luz para los NTs realizados con distinta concentración de precursores de LDH en la solución de anodización

5.3.3 Decorado con nanopartículas de carbono

Otra prueba de concepto que se realizó fue el depósito de nanopartículas de carbono sintetizadas por Mercedes Messina de YTec [37] sobre los NTs. Para el depósito de las nanopartículas de carbono, se preparó una suspensión de estas en agua, y se depositaron gotas de la suspensión sobre los NTs. Luego, las muestras se colocaron en una mufla a 80 °C para evaporar el solvente. En las Figura 5.42 se presentan las respuestas fotoelectroquímicas tanto para la lámpara de xenón, como el simulador solar LED respectivamente. Con la lámpara de xenón, se aprecia que en la voltametría lineal (Figura 5.42.A) luego del agregado de las nanopartículas presenta una disminución de la corriente en la totalidad de los potenciales, con un corrimiento del OCP a potenciales mayores. Esto se repite en la cronoampetometría sin y con luz (Figura 5.42.B) observando una disminución de la corriente en un 50%. Sin embargo, con el simulador solar LED, el comportamiento observado es el opuesto. Para la voltametría lineal (Figura 5.42.C) el OCP

con las nanopartículas se mueve hacia potenciales menores y la corriente obtenida es mayor en la totalidad de los potenciales aplicados. En la cronoamperometría sin y con luz (Figura 5.42.D), se aprecia que la corriente obtenida con luz es el doble que la señal obtenida sin las nanopartículas.

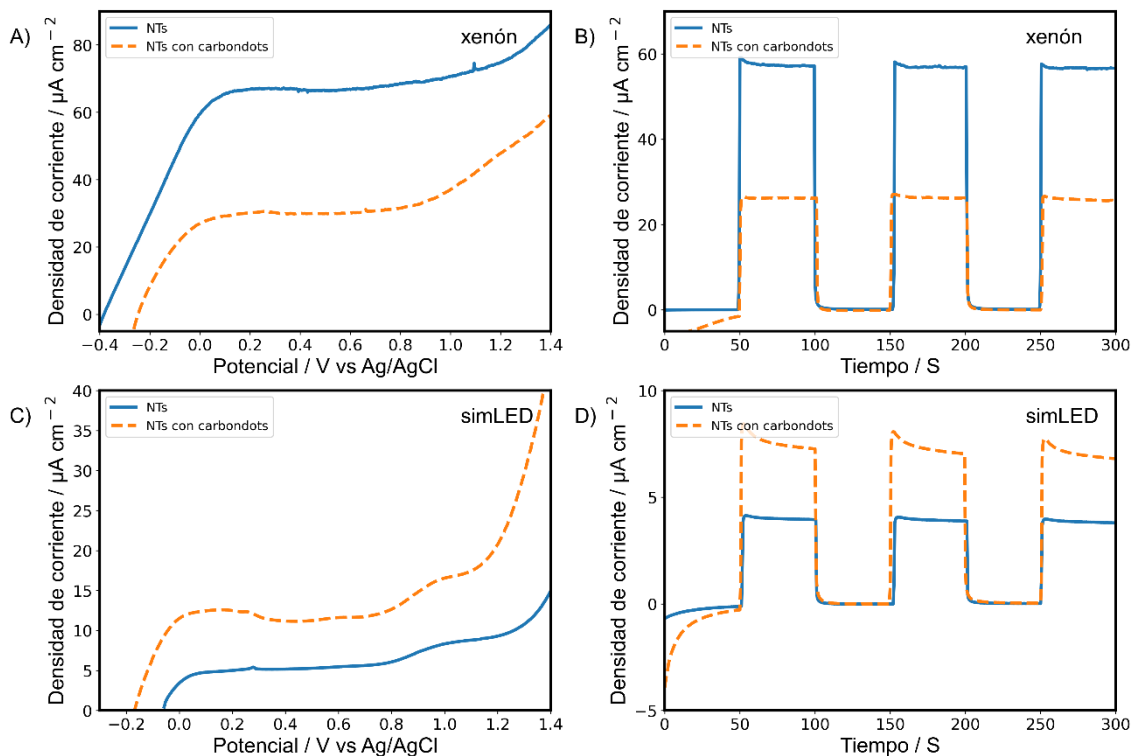


Figura 5.42 Caracterización fotoelectroquímica de una muestra de NTs sin y con nanopartículas de carbón. A) Voltametría lineal con lámpara de xenón, B) cronoamperometría sin y con lámpara de xenón, C) Voltametría lineal con simulador solar, D) cronoamperometría sin y con simulador solar.

En la Figura 5.43 se presentan las respuestas de cronoamperometría sin y con luz con fuentes de luz monocromáticas de A) 365 nm y B) 455 nm. Al igual que lo observado con el simulador solar LED (el cual no posee luz UV) y la lámpara de xenón (posee luz UV), la corriente obtenida bajo la radiación UV disminuye tras el agregado de las nanopartículas de carbón (Figura 5.43.A), mientras que irradiando con 455 nm la corriente obtenida aumentó (Figura 5.43.B).

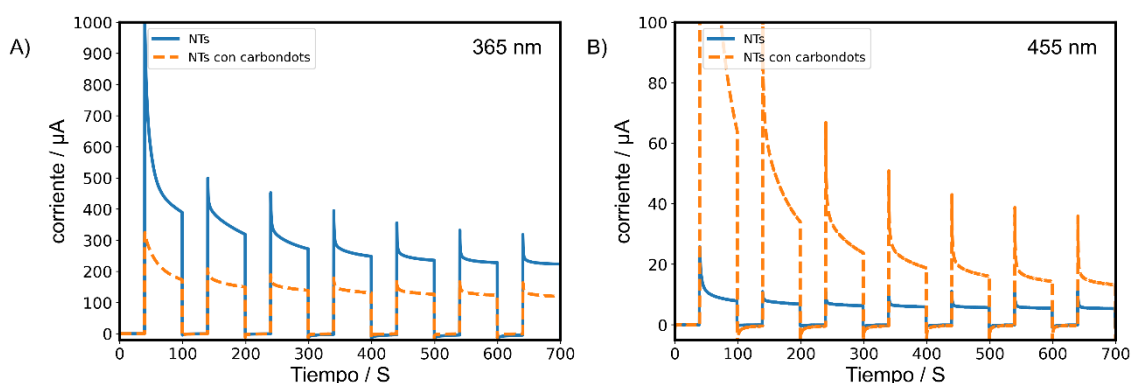


Figura 5.43 Cronoamperometría a 0.5 V sin y con luz para muestras de NTs sin y con nanopartículas de carbón utilizando como fuente de luz un led de: A) 365 nm, B) 455 nm.

Al igual que lo observado para los LDH, el agregado de las nanopartículas de carbón lleva a efectos opuestos dependiendo de la fuente de luz utilizada. A pesar de que la lámpara de xenón posee mayor luz visible que UV, la disminución de la fotocorriente pareciera provenir de un acumulamiento de carga y recombinación en los centros que son generados por las nanopartículas de carbono.

5.3.4 Conclusiones

A pesar de que en la mayoría de la literatura el agregado de decorados sobre los materiales genera una mejora en la fotocorriente, se observó tanto en la síntesis de los LDH, como en los experiencias realizadas con CoPi [34], una gran cantidad de depósito poseía un efecto contraproducente en la fotocorriente. Así mismo, se percató que el uso de la fuente de luz para caracterizar los materiales tiene implicancia directa con las tendencias observadas. La búsqueda de una concentración óptima del agregado de decorados superficiales es de vital importancia para el aumento de la fotocorriente, evitando el agregado excesivo de centros de recombinación de cargas. Se obtuvieron los mejores resultados fotoelectroquímicos al tratar de decorar utilizando bajos tiempos al depositar o utilizando bajas concentraciones. Sin embargo, al caracterizarlos por SEM y EDAX la variación de los resultados no se pudieron justificar por un cambio estructural, sugiriendo la posibilidad de tratarse de modificaciones del campo de átomo único.

5.4 Referencias

- [1] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science* (80-.). 293 (2001) 269–271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>.
- [2] J. Tian, Y. Leng, Z. Zhao, Y. Xia, Y. Sang, P. Hao, J. Zhan, M. Li, H. Liu, Carbon quantum dots/hydrogenated TiO₂ nanobelt heterostructures and their broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation, *Nano Energy*. 11 (2015) 419–427. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.025>.
- [3] Q. Wang, J. Qiao, X. Xu, S. Gao, Controlled synthesis of Cu nanoparticles on TiO₂ nanotube

- array photoelectrodes and their photoelectrochemical properties, *Mater. Lett.* 131 (2014) 135–137. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.086>.
- [4] Y.R. Smith, R. Gakhar, A. Merwin, S.K. Mohanty, D. Chidambaram, M. Misra, Anodic Titania Nanotube Arrays Sensitized with Mn- or Co-Doped CdS Nanocrystals, *Electrochim. Acta.* 135 (2014) 503–512. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.005>.
 - [5] M.-Z. Ge, C.-Y. Cao, J.-Y. Huang, S.-H. Li, S.-N. Zhang, S. Deng, Q.-S. Li, K.-Q. Zhang, Y.-K. Lai, Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review, *Nanotechnol. Rev.* 5 (2016). <https://doi.org/10.1515/ntrev-2015-0049>.
 - [6] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals, *Science* (80-.). 331 (2011) 746–750. <https://doi.org/10.1126/science.1200448>.
 - [7] T.S. Rajaraman, S.P. Parikh, V.G. Gandhi, Black TiO₂: A review of its properties and conflicting trends, *Chem. Eng. J.* 389 (2020) 123918. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123918>.
 - [8] X. Liu, G. Zhu, X. Wang, X. Yuan, T. Lin, F. Huang, Progress in Black Titania: A New Material for Advanced Photocatalysis, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201600452>.
 - [9] R. Ren, Z. Wen, S. Cui, Y. Hou, X. Guo, J. Chen, Controllable synthesis and tunable photocatalytic properties of Ti³⁺-doped TiO₂, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep10714>.
 - [10] K. Zhang, L. Wang, J.K. Kim, M. Ma, G. Veerappan, C.L. Lee, K.J. Kong, H. Lee, J.H. Park, An order/disorder/water junction system for highly efficient co-catalyst-free photocatalytic hydrogen generation, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 499–503. <https://doi.org/10.1039/c5ee03100a>.
 - [11] S. Giménez, J. Bisquert, F.B. Principles, A. Devices, Photoelectrochemical Solar Fuel Production, Springer, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-29641-8>.
 - [12] C.X. Kronawitter, L. Vayssieres, S. Shen, L. Guo, D.A. Wheeler, J.Z. Zhang, B.R. Antoun, S.S. Mao, A perspective on solar-driven water splitting with all-oxide hetero-nanostructures, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3889. <https://doi.org/10.1039/c1ee02186a>.
 - [13] H. Boumeriame, E.S. Da Silva, A.S. Cherevan, T. Chafik, J.L. Faria, D. Eder, Layered double hydroxide (LDH)-based materials: A mini-review on strategies to improve the performance for photocatalytic water splitting, *J. Energy Chem.* 64 (2021) 406–431. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.050>.
 - [14] K. Wang, T. Wang, Q.A. Islam, Y. Wu, Layered double hydroxide photocatalysts for solar fuel production, *Chinese J. Catal.* 42 (2021) 1944–1975. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63861-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63861-5).
 - [15] F. Dionigi, P. Strasser, NiFe-Based (Oxy)hydroxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction in Non-Acidic Electrolytes, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201600621>.
 - [16] X. Li, X. Hao, Z. Wang, A. Abudula, G. Guan, In-situ intercalation of NiFe LDH materials: An efficient approach to improve electrocatalytic activity and stability for water splitting, *J. Power Sources.* 347 (2017) 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.062>.
 - [17] Y. Xu, R. Ahmed, Q. Lin, G. Zangari, (Photo) electrochemical water oxidation at anodic TiO₂

- nanotubes modified by electrodeposited NiFe oxy-hydroxides catalysts, *Electrochim. Acta*. 308 (2019) 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.018>.
- [18] P. Vensaus, Y. Liang, F.C. Herrera, G.J.A.A. Soler-Illia, M. Lingenfelder, Synergistic enhancement of photo-assisted water splitting by mesoporous TiO₂/NiFe LDH composite nanomaterials, *Int. J. Hydrogen Energy*. 59 (2024) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.325>.
- [19] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim, Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>.
- [20] F.C. Herrera, V. Sireus, P. Rassu, L. Stagi, M. Reale, A. Sciortino, F. Messina, G.J.A.A. Soler-Illia, L. Malfatti, P. Innocenzi, Chemical Design of Efficient Photoelectrodes by Heterogeneous Nucleation of Carbon Dots in Mesoporous Ordered Titania Films, *Chem. Mater.* 35 (2023) 8009–8019. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01164>.
- [21] W. Liao, J. Yang, H. Zhou, M. Murugananthan, Y. Zhang, Electrochemically self-doped tio₂ nanotube arrays for efficient visible light photoelectrocatalytic degradation of contaminants, *Electrochim. Acta*. 136 (2014) 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.091>.
- [22] H. Zhou, Y. Zhang, Electrochemically self-doped TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 5626–5636. <https://doi.org/10.1021/jp4082883>.
- [23] Z. Zhang, M.N. Hedhili, H. Zhu, P. Wang, Electrochemical reduction induced self-doping of Ti³⁺ for efficient water splitting performance on TiO₂ based photoelectrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 15637–15644. <https://doi.org/10.1039/c3cp52759j>.
- [24] P. Scheiber, M. Fidler, O. Dulub, M. Schmid, U. Diebold, W. Hou, U. Aschauer, A. Selloni, (Sub)Surface Mobility of Oxygen Vacancies at the TiO₂ Anatase (101) Surface, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 136103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.136103>.
- [25] E. McCafferty, J.P. Wightman, X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium, *Appl. Surf. Sci.* 143 (1999) 92–100. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00927-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00927-1).
- [26] J.D. Benck, B.A. Pinaud, Y. Gorlin, T.F. Jaramillo, Substrate selection for fundamental studies of electrocatalysts and photoelectrodes: Inert potential windows in acidic, neutral, and basic electrolyte, *PLoS One*. 9 (2014). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0107942>.
- [27] N.K. Allam, C.A. Grimes, Formation of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using a fluoride free HCl aqueous electrolyte, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 13028–13032. <https://doi.org/10.1021/jp073924i>.
- [28] H. Li, Z. Chen, C.K. Tsang, Z. Li, X. Ran, C. Lee, B. Nie, L. Zheng, T. Hung, J. Lu, B. Pan, Y.Y. Li, Electrochemical doping of anatase TiO₂ in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 229–236. <https://doi.org/10.1039/c3ta13963h>.
- [29] Q. Wang, D. O'Hare, Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets, *Chem. Rev.* 112 (2012) 4124–4155. <https://doi.org/10.1021/cr200434v>.
- [30] A. Malak-Polaczyk, C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, Carbon/layered double hydroxide (LDH) composites for supercapacitor application, *Energy and Fuels*. 24 (2010) 3346–3351. <https://doi.org/10.1021/ef901505c>.

- [31] F. Ning, M. Shao, S. Xu, Y. Fu, R. Zhang, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, TiO₂/graphene/NiFe-layered double hydroxide nanorod array photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2633–2643. <https://doi.org/10.1039/c6ee01092j>.
- [32] I. Mora-Seró, T.L. Villarreal, J. Bisquert, Á. Pitarch, R. Gómez, P. Salvador, Photoelectrochemical Behavior of Nanostructured TiO₂ Thin-Film Electrodes in Contact with Aqueous Electrolytes Containing Dissolved Pollutants: A Model for Distinguishing between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer from Photocurrent Measurement, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 3371–3380. <https://doi.org/10.1021/jp045585o>.
- [33] L. Bertoluzzi, P. Lopez-Varo, J.A. Jiménez Tejada, J. Bisquert, Charge transfer processes at the semiconductor/electrolyte interface for solar fuel production: insight from impedance spectroscopy, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 2873–2879. <https://doi.org/10.1039/C5TA03210E>.
- [34] P. Vensaus, L.N. Mendioroz, F.C. Herrera, M.P. Kreuzer, F.A. Viva, G.J.A.A. Soler Illia, CoPi-Modified Mesoporous Titania Photoelectrodes for Water Splitting: Why Less Is More, *ACS Appl. Eng. Mater.* 2 (2024) 224–235. <https://doi.org/10.1021/acsaenm.3c00489>.
- [35] S.E. Jun, J.K. Lee, S. Ryu, H.W. Jang, Single Atom Catalysts for Photoelectrochemical Water Splitting, *ChemCatChem.* 15 (2023). <https://doi.org/10.1002/cctc.202300926>.
- [36] L. Zhou, S. Lu, S. Guo, Recent progress on precious metal single atom materials for water splitting catalysis, *SusMat.* 1 (2021) 194–210. <https://doi.org/10.1002/sus2.15>.
- [37] M.M. Messina, S.D. Barrionuevo, M.E. Coustet, M.P. Kreuzer, F.D. Saccone, P.C. dos Santos Claro, F.J. Ibañez, Graphene and Carbon Dots for Photoanodes with Enhanced Performance, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 7309–7318. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01295>.

6. Determinación de la relación sol-a-hidrógeno

6.1 La importancia de detectar el hidrógeno

La relación sol-a-hidrógeno (STH, por sus siglas en inglés) es la caracterización más importante que se le debe realizar a un material a la hora de estudiar sus propiedades fotoelectrocatalíticas para la lisis del agua. Esto se debe a que el STH es el único indicador que permite comparar los materiales de forma fehaciente para la fotólisis del agua [1]. El valor de STH se obtiene a partir de la Ecuación 6.1, donde 237000 J/mol es la energía libre de Gibbs para la generación de 1 mol de hidrógeno, el área corresponde a la del semiconductor en solución, P_{total} es la potencia de luz con la cual se ilumina la muestra (de ser AM1.5, equivale a 100 mW/cm²) y de la producción de hidrógeno generada por segundo.

$$STH = \left[\frac{(mmolH_2/s) \times (237000J/mol)}{P_{total}(mW/cm^2) \times \text{Área}(cm^2)} \right]_{AM1.5G} \quad (6.1)$$

Las vías clásicas para la determinación de la producción de hidrógeno requieren acoplar el sistema de medición a un cromatógrafo gaseoso o un espectrómetro de masas [2]. El presente capítulo detalla la puesta a punto de los sistemas utilizados para la detección del hidrógeno generado en una celda electroquímica. En primera instancia se expone el arreglo experimental entre la celda fotoelectroquímica y un espectrómetro de masas. Luego, se presenta el desarrollo de un arreglo experimental para detección del hidrógeno producido haciendo uso del electrodo rotatorio de disco anillo (RRDE, por sus siglas en inglés), en donde el material a caracterizar es un fotoánodo.

6.2 Detección mediante espectrometría de masas

Se propuso la utilización de un espectrómetro de masas para detectar el hidrógeno producido en las celdas estudiadas en esta tesis/trabajo. Para ello, se llevaron a cabo ensayos que permitieron poner a punto la correcta detección de H₂ y optimizar el diseño de la celda fotoelectroquímica para acoplarse al espectrómetro de masas (arreglo experimental final descrito en la sección 2.3.2). En primer lugar, se expone la validación del uso del espectrómetro de masas disponible para la detección del hidrógeno (sección 6.2.1). Luego, se describe la puesta a punto del arreglo experimental para la detección de hidrógeno producido por vía fotoelectroquímica (sección 6.2.2). Por último, se presenta la calibración de la respuesta del espectrómetro de masas para expresar los resultados a valores de concentración (sección 6.2.3).

6.2.1 Validación del método propuesto

El espectrómetro de masas con el que se disponía en el laboratorio estaba montado en un arreglo experimental para ser utilizado en electroquímica diferencial (DEMS, por su sigla en inglés, *Differential Elechthrochemical Mass Spectrometer*), como se observa en la Figura 6.1. En la Figura 6.2 se presenta un esquema del DEMS donde se indican sus partes constitutivas. En él se puede apreciar, de derecha a izquierda, el espectrómetro de masas, una primera cámara de alto vacío/ultra alto vacío, un regulador de presión, una segunda cámara de medio vacío y, por último, un puerto impermeable para el ingreso de gases. El vacío de la primera cámara se realizó mediante una bomba mecánica y una turbo molecular, mientras que el vacío de la segunda cámara solamente se realizó con una bomba mecánica con un dedo frío de por medio.



Figura 6.1 Equipo utilizado para la detección del hidrógeno. A la izquierda la celda fotoelectroquímica, a la derecha el espectrómetro de masas del DEMS.

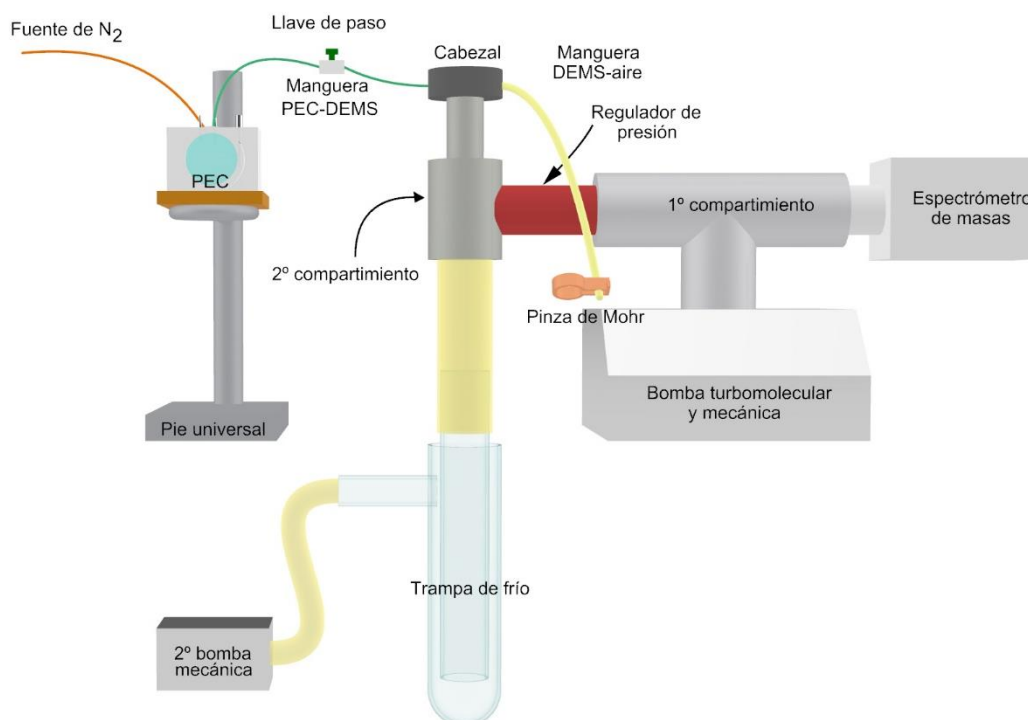


Figura 6.2 Esquema representativo del DEMS.

En este arreglo del DEMS, las variables que se podían modificar eran:

- Los parámetros de detección del espectrómetro de masas
- El regulador de presión entre las dos cámaras
- La conexión de la entrada de gases

La adquisición de datos del espectrómetro de masas, descrita en el capítulo 2.3.2, se configuró para registrar a las especies de hidrógeno (m/z 2), agua (m/z 18), nitrógeno (m/z 28), oxígeno (m/z 32), argón (m/z 40) y la presión de la primera cámara en función del tiempo. Se optó por la detección de masa/carga (m/z) particulares frente a un barrido de masa/carga debido a las siguientes razones:

- 1) en la electrólisis de una solución acuosa de Na_2SO_4 0.1 M, con electrodos “nobles” como el Pt y el TiO_2 , los únicos productos gaseosos que se obtienen al aplicar un diferencial de tensión son el hidrógeno y oxígeno.
- 2) el argón se utiliza para determinar si la señal obtenida posee o no aire ambiente.
- 3) al realizar un barrido de m/z de 2 hasta 60, el 83 % del tiempo el equipo se encuentra midiendo valores que no son de nuestro interés. Considerando que las mediciones podían ser de corta duración, el uso eficiente del tiempo era importante.

- 4) como método exploratorio, registrar valores de m/z puntuales en función del tiempo genera un registro visual permitiendo determinar los cambios y su evolución.

El controlador de presión entre las dos cámaras permite regular la presión que se encuentra en la primera cámara al dejar pasar gas de la segunda cámara, debido a la diferencial de presión. Cuanto mayor sea la presión que se defina en la primera cámara, mayor será la concentración de especies que pasen de la segunda a la primera cámara, y mayor será la señal obtenida en el espectrómetro de masas. La presión utilizada para las mediciones fue de 5×10^{-6} mbar, valor con el que se obtuvo buena respuesta con el espectrómetro, con margen de variación de la presión en la primera cámara para que los filamentos no se apaguen (se discutirá más adelante).

El conector para la entrada de gases de la segunda cámara cuenta con un fritado metálico sobre el cual eran colocadas las celdas electroquímicas. Al fin de utilizar el módulo del espectrómetro de masas del DEMS, se colocó un adaptador para el ingreso de gases (Figura 6.3). En el esquema se puede observar que el mismo cuenta con un canal transversal, con dos aberturas en los extremos. Dicho canal cuenta con una abertura adicional en el medio que permite el flujo de gases hacia la entrada del DEMS. Entre el fritado metálico y el adaptador, por motivos de seguridad, se colocó una membrana para evitar el ingreso de líquidos al equipo y permitir el paso de gases. Por una de las aberturas del adaptador se conectó una manguera de HPLC con válvula de paso, para conectar a la celda. Por la otra abertura se colocó una manguera de goma y se reguló su apertura con una pinza de Mohr, para permitir (o no) la entrada del aire del ambiente.

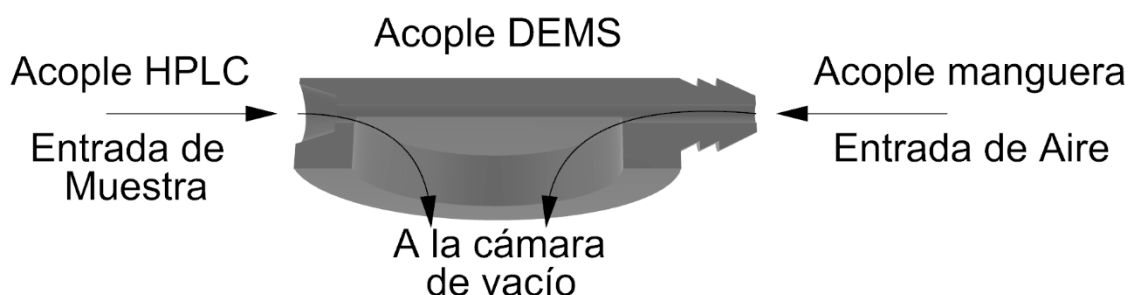


Figura 6.3 Esquema del adaptador para la entrada de gases al DEMS.

Habiendo definido la configuración del DEMS, se realizó una prueba de concepto en conjunto con la primera celda fotoelectroquímica desarrollada (PEC) (capítulo 3.3). La celda se utilizó como se ilustra en la Figura 6.4. En los cartuchos (Figura 6.4.2) se colocaron una lámina de titanio como electrodo de trabajo y un alambre de Pt como contra electrodo. En el cartucho del electrodo de trabajo, adicionalmente, se colocó la entrada de gas del N_2 (Figura 6.4.4) y la manguera de HPLC para conectar al DEMS (Figura 6.4.5). Las aberturas

de los cartuchos que quedaron sin utilizar fueron selladas. Con la PEC armada y los electrodos conectados al potenciostato, se burbujeó la celda con N₂, se reguló la presión de la primera cámara y se tomó registro de la respuesta del espectrómetro. Una vez estabilizada la respuesta del espectrómetro de masas, se aplicó un diferencial de potencial de -5 V entre los electrodos, obteniendo una corriente de -40 mA y se observó un aumento de la señal para la m/z del hidrógeno (Tabla 6.1). El aumento del m/z=2 al aplicar el diferencial de potencial entre los electrodos corroboró que se podía utilizar el espectrómetro de masas para detectar el H₂ producido, y que la unión de la PEC y el DEMS era apropiada para llevar adelante las mediciones.

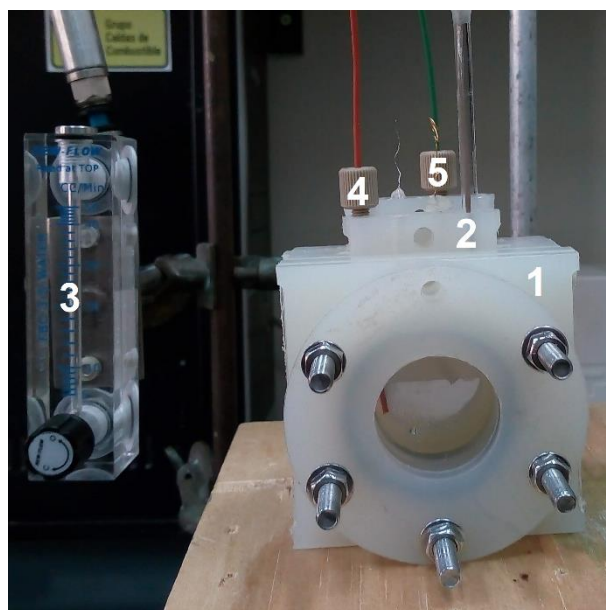


Figura 6.4 Configuración de la CFEP para ser utilizada junto al DEMS. 1) CFEP, 2) cartucho, 3) regulador del nitrógeno, 4) entrada de nitrógeno a la celda, 5) salida de gases hacia el DEMS

Tabla 6.1 Corrientes obtenidas del espectrómetro de masas antes y durante la evolución de hidrógeno

	Corriente estabilizada (A)	Corriente durante la cronoamperometría (A)
N ₂	7×10^{-8}	7×10^{-8}
O ₂	3.4×10^{-10}	3.4×10^{-10}
H₂	5×10^{-10}	2.3×10^{-8}
Ar	4×10^{-12}	4×10^{-12}

Sin embargo, en el transcurso de los primeros ensayos se detectaron algunos problemas. Al dejar de burbujear la PEC se observó un aumento de las señales de oxígeno y argón, denotando que la PEC no era estanca. Al mismo tiempo, al tener la PEC un tabique en la parte superior, se generaban 2 regiones con gases en la parte superior. Al dejar de burbujear con N₂ el compartimiento que se une al DEMS durante la medición, el nivel de la solución subía poniendo un límite al tiempo que se podía medir. Al realizar pruebas con

medición continua y una corriente de -2 mA, no se observó variación de la señal del H₂, exponiendo que en las condiciones de generación fotoelectroquímica iba a ser necesario acumular el H₂ en la celda.

6.2.2 Puesta a punto del arreglo experimental

Con los resultados mencionados en la sección anterior, se definió que para utilizar el espectrómetro de masas junto a la celda fotoelectroquímica iba a ser necesario acumular los productos de reacción y luego llevar a cabo la medición con el DEMS. Utilizando *Parafilm* en los cartuchos se logró mejorar el sello de la PEC. Con la PEC estanca, se conectaron las mangueras para purgar con N₂ y conectar al DEMS al igual que en la Figura 6.4. Previo a la medición, con la válvula hacia el DEMS abierta, se burbujeó con N₂ la PEC para remover todo rastro de aire en ella.

Con la celda purgada, se cerró la válvula que conecta la PEC al DEMS, se dejó de burbujear N₂, y se prosiguió a corroborar su estanqueidad. Ajustada la presión de la primera cámara de vacío en 5×10^{-6} mbar y con los filamentos del espectrómetro de masas prendidos, se prosiguió a abrir la válvula (Figura 6.5.1). La apertura de la válvula generó un aumento de presión abrupto en la segunda cámara que el regulador de presión no logró compensar a tiempo, generando también un aumento de presión en la primera cámara de vacío. Este aumento de presión activó el sistema de protección del espectrómetro de masas apagando los filamentos.

Para evitar aumentos abruptos de presión en la primera cámara del DEMS, se definió el protocolo descrito en la Figura 6.5.2. Luego de purgado de la PEC y previo al sensado, se saca la pinza de Mohr de la manguera de goma y se configura la presión de la primera cámara a 5×10^{-6} mbar. Una vez estabilizada la presión, se empiezan a adquirir los datos. En el momento de la detección en la PEC, se abre la válvula con la que se conecta al DEMS y se cierra con la pinza de Mohr la entrada de aire en simultáneo. Una vez finalizada la medición de la PEC se cierra la válvula y permite el ingreso de aire nuevamente.

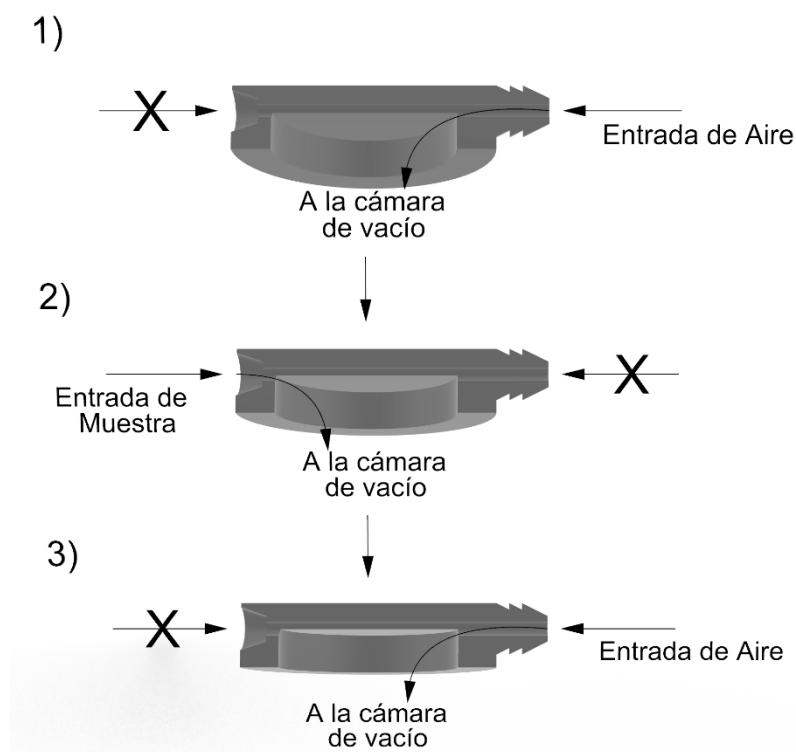


Figura 6.5 Protocolo de apertura de válvulas para la detección del H_2 con el DEMS

En la Figura 6.6 se muestran las respuestas de señal para el oxígeno, hidrógeno, argón y nitrógeno a lo largo del tiempo junto con la presión para una de las primeras mediciones realizadas con la PEC estanca habiendo aplicado $-200 \mu A$ durante 1 h para simular las condiciones fotoelectroquímicas. En primer lugar, se puede apreciar claramente en qué momento se abrió la válvula, denotado por el aumento en la señal de hidrógeno y nitrógeno, y la disminución de las señales de oxígeno y argón. De esta forma no es posible asegurar fehacientemente que el sellado de la celda sea perfecto, ya que la señal del oxígeno y argón no es cero. Sin embargo, el equipo posee corriente de base para todo m/z. A pesar de ello, al haber estado una hora sin burbujear y la señal de oxígeno y argón disminuyeran junto con el aumento del hidrógeno, fue un buen indicador de que el arreglo experimental propuesto funcionaba.

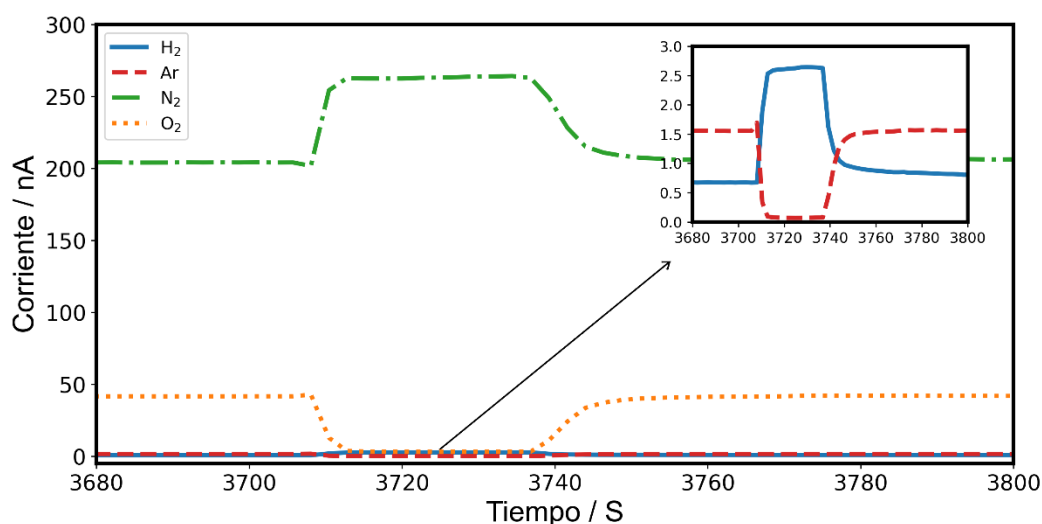


Figura 6.6 Señal de corriente para valores de $m/z = 2, 28, 32$ y 40 en función del tiempo para el sensado de la celda luego de acumular hidrógeno por 1 h. El inserto corresponde a la corriente obtenida solamente para los $M/z = 2$ y 40 .

Habiendo corroborado la factibilidad de acumular los gases generados en la PEC, se realizó un ensayo cronoamperométrico de una muestra de NTs aplicando 0.5 V primero sin iluminación y luego con iluminación, para corroborar que el cambio de fotocorriente tenía correlación con el hidrógeno producido con el arreglo experimental presentado en la Figura 6.7. La cronoamperometría fue realizada durante 1 h, y previo a realizar las mediciones se purgó la PEC con N_2 y los gases fueron recolectados del compartimiento del contraelectrodo. En la Figura 6.8 se presenta la corriente obtenida con y sin luz y sus respectivas respuestas en el espectrómetro de masas para la señal de $M/Z=2$. Para la respuesta del espectrómetro de masas luego de 1 h sin ser iluminado se observó una perturbación despreciable en la señal en concordancia con la nula corriente. En cambio, cuando los NTs fueron iluminados durante 1 h, se obtuvo una corriente promedio de unos 65 μA y se registró un aumento de la respuesta en el espectrómetro para el hidrógeno. A partir de este resultado prometedor se corroboró la factibilidad del arreglo experimental utilizando el DEMS junto a la celda fotoelectroquímica, por lo cual se diseñó y fabricó una nueva celda teniendo en cuenta la estanqueidad como requisito principal (capítulo 3.4.1).



Figura 6.7 Arreglo experimental utilizando la lámpara de xenón, la PEC y el DEMS.

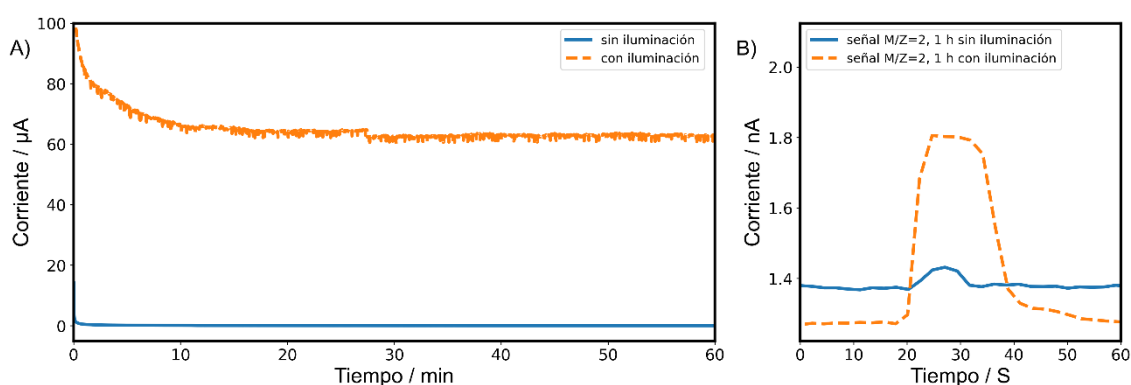


Figura 6.8 A) Cronoamperometría a 0.5 V con y sin iluminar NTs de TiO₂. B) Señal del espectrómetro de masas para hidrógeno recolectado luego de 1 h del compartimiento del contraelectrodo.

6.2.3 Calibración de la respuesta

La calibración de la respuesta del espectrómetro de masas frente al hidrógeno era imprescindible para expresar la señal en términos de concentración. Para esto se realizaron ensayos con “patrones” de hidrógeno de distintas concentraciones. Los patrones se obtuvieron realizando la electrólisis del agua aplicando 15 V a una solución acuosa de Na₂SO₄ 0.1 M utilizando dos electrodos de Pt. El hidrógeno generado en el cátodo fue acumulado en tubos Falcon invertidos de 50 ml los cuales se encontraban inicialmente llenos de la solución. Una vez acumulado el hidrógeno requerido en los tubos Falcon, se les agregó nitrógeno para tener mezclas de H₂:N₂. Se realizaron tres mezclas distintas de H₂:N₂ para determinar la variación de la respuesta en función de la concentración. Se utilizó la

escala volumétrica de los tubos Falcon para determinar la cantidad de hidrógeno acumulado en cada tubo (Tabla 6.2), y se los llevó todos hasta el nivel de 35 ml con nitrógeno.

Tabla 6.2 Concentración de los tubos Falcon utilizados como patrones

Tubo	Cantidad de H ₂	Concentración H ₂
1	10 ml	29 %
2	5 ml	14 %
3	2 ml	6 %

El procedimiento para realizar las mediciones con las mezclas de H₂/N₂ fue la misma descrita en la Figura 6.5.2, con la diferencia de que la recolección de los gases se realizó directamente desde los tubos Falcon como se muestra en la Figura 6.9. La respuesta del espectrómetro de masas para las distintas mezclas se presenta en la Figura 6.10. El momento de detección de las mezclas de gases es bien marcada con una subida de la corriente para el m/z=2. La señal, durante la medición de las mezclas, presentaba un primer momento de aumento de la señal, que luego disminuyó en el caso de las dos más concentradas. Por otro lado, al dejar de sensar el contenido de los tubos Falcon, está marcado por una primera caída de la señal, que luego continúa con una disminución progresiva de la señal, denotando que el sistema requiere un tiempo de estabilización.

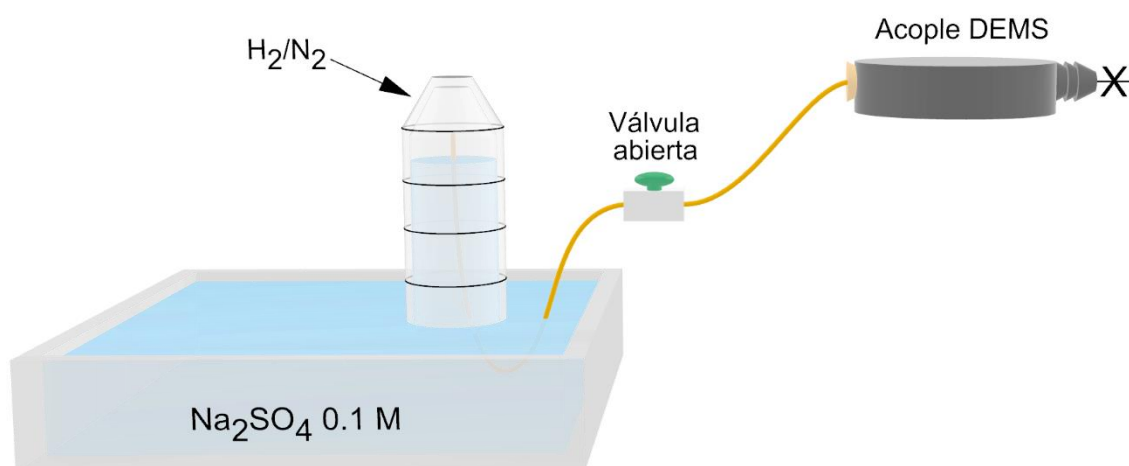


Figura 6.9 Esquema de detección de los tubos Falcon con la mezcla de H₂/N₂

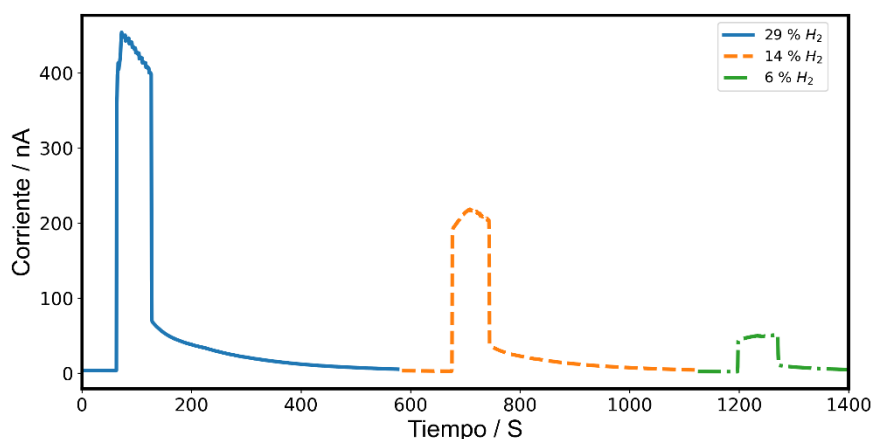


Figura 6.10 Señal de corriente del espectrómetro de masas del hidrógeno para las 3 mezclas de H_2/N_2 .

La falta de estabilidad en la señal de hidrógeno durante el periodo de medición fue llamativa y requirió un estudio adicional. Para ello, se realizó una mezcla de $H_2:N_2$ (10:25 ml) en un tubo Falcon y se registró la mezcla en el DEMS en alícuotas de 5 ml cada 1 h un total de seis veces (Figura 6.11). A diferencia de lo que se esperaba observar, seis picos de $M/Z=2$ con la misma corriente, se observó una disminución continua de la señal de hidrógeno. Este decaimiento de la señal en el tiempo también es visible en el resto de las especies, siendo la del nitrógeno la más marcada.

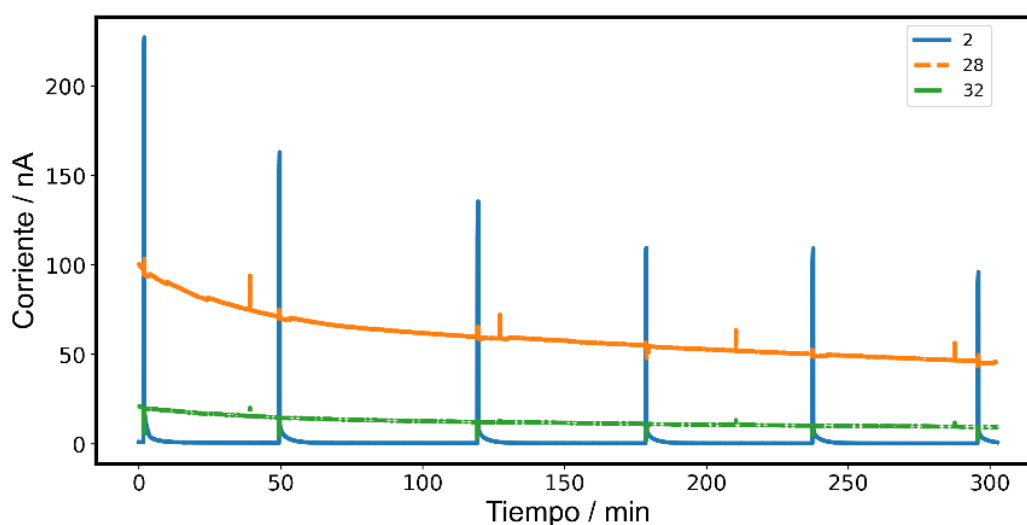


Figura 6.11 Señal de corriente para distintos valores de m/z en función del tiempo para el censado del tubo Falcon con mezcla H_2/N_2 en periodos de 1 h.

Este decaimiento de la señal fue atribuida al mal estado de los filamentos [3]. Se realizaron pruebas para regenerar los filamentos, mediante la opción *degas* del programa, utilizando mezclas de $H_2:N_2$ (10:25). En la Figura 6.12.A se presenta la medición de varias alícuotas de la mezcla de gases, con la medición de aire entre mediciones. Al igual que lo observado en la Figura 6.11, a pesar de ser una misma muestra de gases, la señal de esta varió con el tiempo, como también la señal del nitrógeno se aprecia como decayó con el tiempo. Luego

del *degas* de los filamentos (Figura 6.12.B), la señal obtenida aumenta considerablemente dependiendo de la especie (10 veces para el H_2 , más de 20 veces para el N_2 y O_2). Sin embargo, esta mejora decaía rápidamente. Se llegó a la conclusión de que los filamentos del espectrómetro de masas estaban al final de su vida útil y se decidió detener el uso del equipo hasta lograr reemplazarlos. Sin embargo, no se logró reponer los filamentos hasta la fecha impidiendo la continuación de estos estudios.

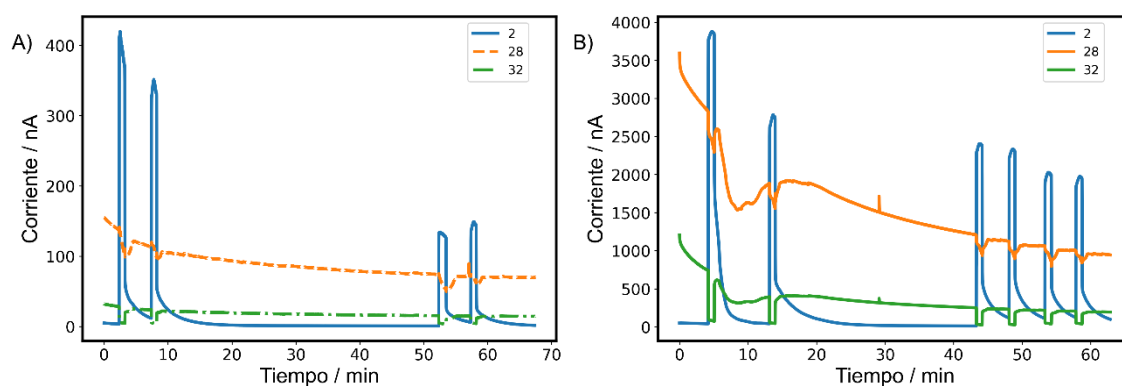


Figura 6.12 Respuesta del espectrómetro de masas para distintas señales de M/Z , con detección intermedia a distintos tiempos de mezclas 10:25 de $H_2:N_2$. A) antes y B) después de la regeneración de filamentos.

6.2.4 Conclusión parcial

Se logró acoplar la celda fotoelectroquímica con el DEMS logrando detectar la generación de hidrógeno foto generado. Esto derivó en un protocolo para determinar la producción de hidrógeno acumulándolo en la celda y el diseño de una segunda PEC con la estanquidad de ella como punto principal. Se llevó a cabo la calibración del espectrómetro de masas para lograr la conversión de la corriente obtenida en el espectrómetro a concentración. Sin embargo, no se logró realizar satisfactoriamente la calibración de la respuesta debido al estado de los filamentos del espectrómetro de masas, pero se establecieron los pasos a seguir para dicha calibración.

6.3 Detección mediante RRDE

Al no poder utilizar el espectrómetro de masas para cuantificar el hidrógeno producido, se consideraron otras formas por las cuales se podía detectar y cuantificarlo. Una de las alternativas que surgió fue el uso del potencióstato en el modo bipotenciostato junto con el electrodo de disco-anillo, el cual permite el seguimiento de reacciones al utilizar dos electrodos de trabajo. Se desarrolló una celda fotoelectroquímica nueva para ser utilizada con el electrodo de disco-anillo rotatorio, y se puso a punto la técnica para la detección del hidrógeno. En primer lugar, se expone la validación del uso del bipotenciostato y su uso junto al electrodo rotatorio de disco-anillo (sección 6.3.1). Luego, se describe la puesta a punto del arreglo experimental para la detección de hidrógeno producido por vía fotoelectroquímica (sección 6.3.2). Por último, se presenta la calibración de la respuesta del electrodo de disco-anillo (sección 6.3.3).

6.3.1 Validación del método propuesto

El uso del bipotenciostato permite seguir las reacciones electroquímicas que ocurren en dos electrodos de trabajo (WE1 y WE2), por lo que se propuso utilizar el WE2 para seguir la evolución del hidrógeno en el contraelectrodo (CE), al realizar la fotólisis del agua, con el arreglo presentado en la Figura 6.13. Haciendo uso de la PEC se realizó una primera prueba de concepto al utilizar un resorte de Pt (WE2) alrededor de un alambre de Pt (CE) colocando entre medio de ellos un separador de plástico para evitar el contacto directo entre los electrodos. El conjunto de electrodos fue colocado de forma horizontal para garantizar que las burbujas de hidrógeno generadas en el CE entren en contacto con el WE2. Para completar el sistema el WE1 fue una muestra de NTs de TiO_2 , y el RE el electrodo de Ag/AgCl en una solución acuosa 0.1 M de Na_2SO_4 . Se realizó una cronopotenciometría a 0.5 mA en el WE1 con el objetivo de producir H_2 en el CE, y al WE2 se le aplicó un diferencial de potencial de 0.5 V para garantizar que el H_2 que entrara en contacto con este se oxidara. La señal obtenida en el WE2 para este experimento se observa en la Figura 6.14. Se puede observar que por el WE2 circuló una corriente de alrededor de los 60 μA y que dicha corriente no es constante, observándose subidas y bajadas abruptas de corrientes con ocasionales picos de corriente. Esta corriente se la puede relacionar a la oxidación del hidrógeno generado en el CE debido a que a este potencial en estas condiciones no había otra especie que se pudiera oxidar, mientras que las alteraciones de la respuesta abruptas se las atribuye a la llegada de burbujas de H_2 al WE2 modificando el área superficial disponible del resorte de Pt. Estos primeros resultados indicaron que la generación de H_2 en el CE podía ser registrada mediante el WE2, sin embargo, al no ser forzado el H_2 hacia el WE2, la señal obtenida no es estable.

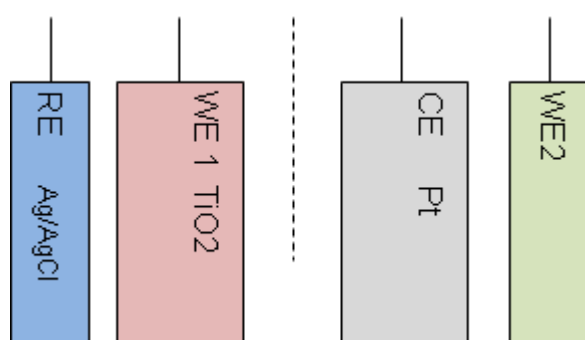


Figura 6.13 Diagrama de la disposición de los electrodos en la PEC

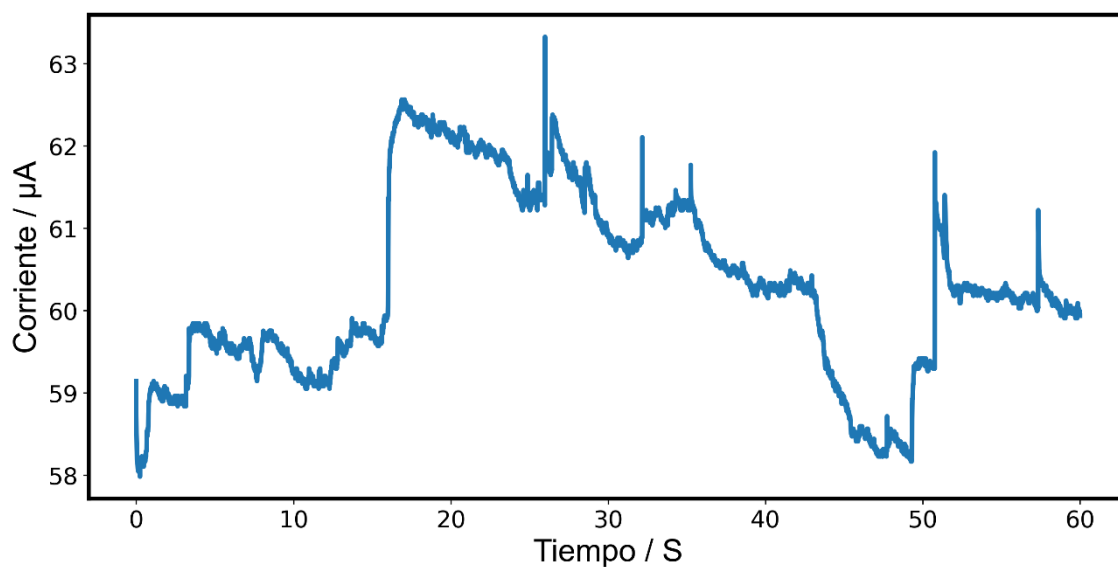


Figura 6.14 Cronopotenciometría del WE2 aplicando 0.5 V vs Ag/AgCl durante la producción de H_2 en el CE.

Para garantizar que el H_2 generado en el CE llegara al WE2 se consideró utilizar el electrodo rotatorio de disco-anillo (RRDE, por sus siglas en inglés) que se contaba en el laboratorio en la configuración presentada en la Figura 6.15. Para hacer uso del RRDE con la celda fotoelectroquímica, se requirió diseñar y fabricar un nuevo módulo central para la celda que permitiera el uso del RRDE como CE. La celda fotoelectroquímica (PEC-R) obtenida fue la presentada en la sección 3.4.2.

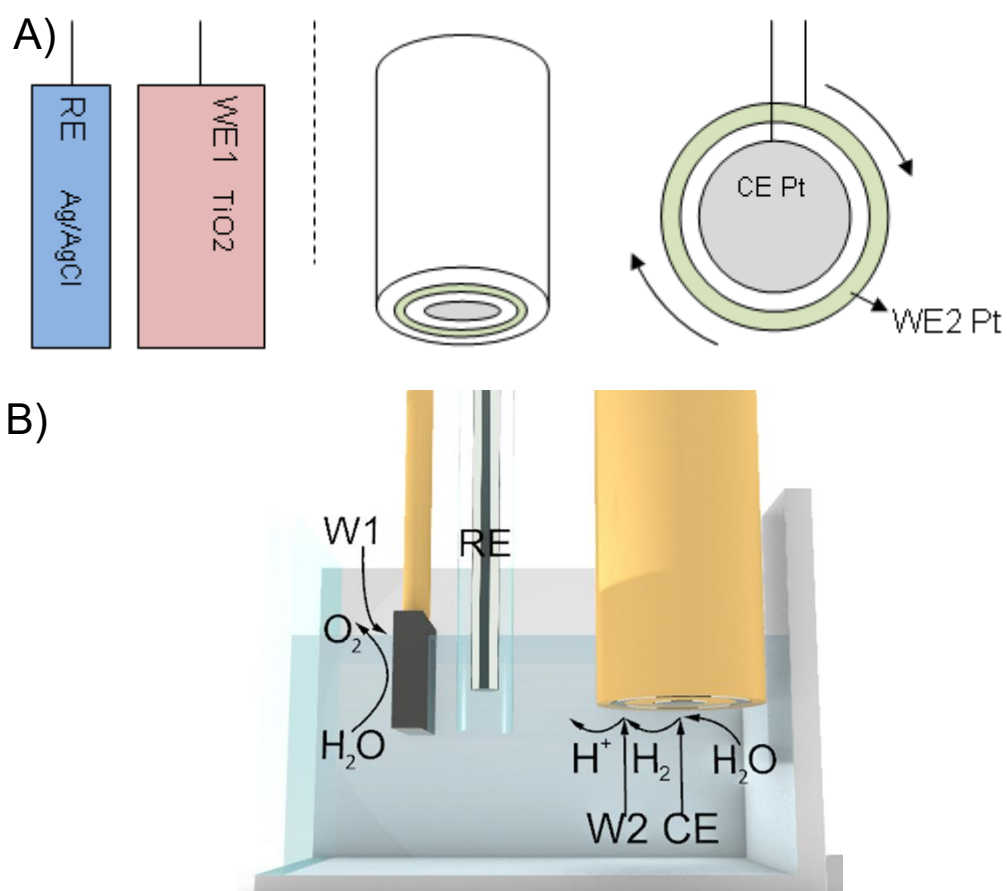


Figura 6.15 A) Diagrama de la disposición de los electrodos en la celda fotoelectroquímica utilizando el RRDE. B) Esquema de las reacciones involucradas utilizando la PEC-R junto al RRDE

La configuración propuesta para utilizar el RRDE no es la que se encuentra normalmente en literatura [4]. El uso clásico del RRDE es haciendo uso del disco y anillo como electrodos de trabajo, donde el producto generado en el disco vuelve al reactivo original en el anillo (6.2), o se transforma en otro producto (6.3).



La organización propuesta (Figura 6.15) posee una complicación debido a que la corriente que circula por ambos electrodos de trabajo converge al contraelectrodo (ecuación 6.4), por lo que al cuantificar el hidrógeno producido por esta vía podría modificar la cantidad de hidrógeno generado.

$$I_{CE} = I_{W1} + I_{W2} \quad (6.4)$$

Teniendo en cuenta esto, se realizó una cronoamperometría sin y con luz con la PEC-R para determinar la viabilidad del método propuesto. En la Figura 6.16 se presenta la cronoamperometría sin y con luz a 0.5 V de los NTs de TiO_2 en una solución acuosa 0.1 M de Na_2SO_4 (superior), mientras se realizaba una cronoamperometría a 0.8 V en el anillo (inferior) con una rotación de 200 RPM en el RRDE. El gráfico superior muestra la respuesta ya descrita anteriormente de los NTs al variar la iluminación, mientras que el gráfico inferior muestra una corriente anódica que sigue de cerca la respuesta obtenida en los NTs, con una diferencia de corriente entre el WE1 y WE2 mayor de 100. Este resultado indicó que con esta configuración de la PEC-R se podía seguir la evolución de H_2 en el CE y que con la diferencia de corriente entre el WE1 y el WE2, la retroalimentación era despreciable.

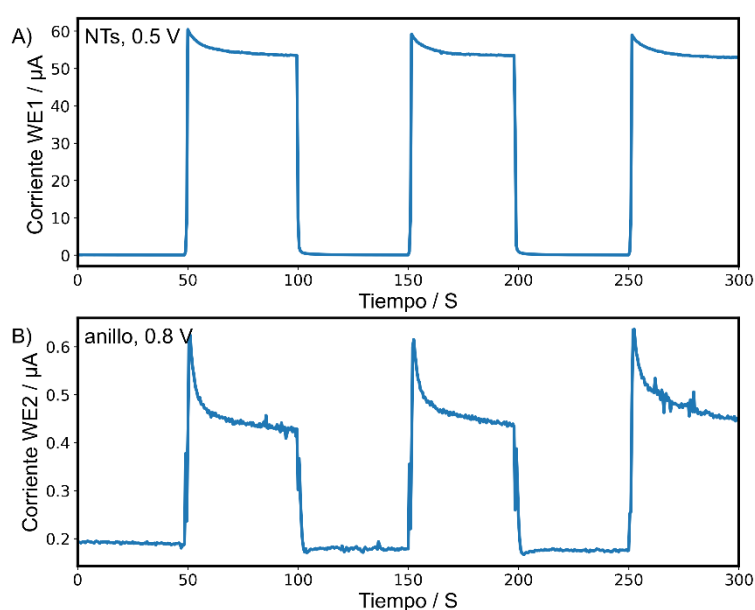


Figura 6.16 A) Medición de cronoamperometría sin y con luz a 0.5 V en el WE1 NTs en Na_2SO_4 0.1 M. B) Cronopotenciometría del WE2 (anillo) a 0.8 V Vs Ag/AgCl a 200 RPM.

Con estos primeros resultados se prosiguió a poner a punto el nuevo arreglo experimental.

6.3.2 Puesta a punto del arreglo experimental

El uso del bipotenciostato junto al RRDE permitía ajustar tres parámetros al realizar los experimentos:

- El potencial al que se aplicaba en el anillo
- Las revoluciones del RRDE
- Las características del RRDE (dimensiones del disco y anillo, y el material)

Mientras que las dimensiones del disco y anillo están definidas al seleccionar el RRDE (Tabla 6.3), el potencial aplicado y las revoluciones se podían ajustar durante las mediciones.

Tabla 6.3. Características del electrodo del RRDE utilizado

Nombre del electrodo	E6R1 Charge Disk
Diámetro del disco	5mm
Área del disco	0.19 cm ²
Material del disco	Pt
Diámetro interno del anillo	6.5 mm
Diámetro externo del anillo	7.5 mm
Área del anillo	0.11 cm ²
Material del anillo	Pt
Eficiencia de colección (teórico)	26%

Para detectar el H₂ generado en el disco, el potencial que se aplicaba en el anillo debía garantizar que toda molécula de H₂ que llegará a él se oxidará. Se realizó la voltametría cíclica del anillo en una solución acuosa 0.1 M de Na₂SO₄ (Figura 6.17) para determinar la ventana de potencial en la cual se puede trabajar. En la Figura 6.17 se observa como picos anódicos a -0.8 V la oxidación del H₂ a H⁺, y a 1.3 V se observa la evolución de O₂. En cuanto a los procesos catódicos, a -0.3 V se aprecia el pico catódico de reducción del O₂ a H₂O, mientras que a partir de los -0.8 V se ve la generación del H₂. Con esta información se definió en una primera instancia que el rango de potencial para el anillo debía de encontrarse entre -0.4 y 1.2 V.

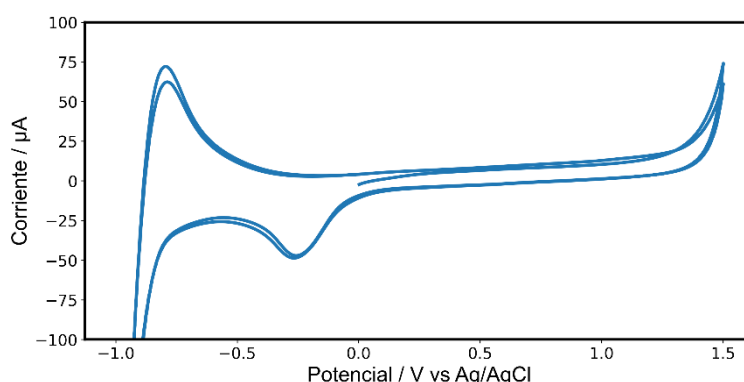


Figura 6.17 Voltametría cíclica de anillo de Pt en una solución acuosa 0.1 M de Na₂SO₄.

Una vez establecida la ventana de potencial a utilizar en el anillo, se exploró el efecto de las revoluciones en la respuesta de este. Para ello se realizaron LSV con luz de una muestra de TiO₂ (Figura 6.18) y a continuación cronoamperometrías con y sin luz (Figura 6.19) a distintas revoluciones, manteniendo el potencial del anillo constante en 0.4 V. En la Figura 6.18.A se observó la respuesta promedio de los NTs de TiO₂, con un leve aumento de la corriente del *plateau* con el aumento de las revoluciones. En el caso del anillo (Figura 6.18.B), la corriente obtenida varió en función de la revolución. A 0 RPM la corriente del anillo permaneció constante durante el aumento del potencial en el WE1, y recién percibiendo un aumento de corriente alcanzados los 0.25 V, sin embargo, esta respuesta

siguió aumentando de forma sinusoidal. Con el aumento progresivo de las revoluciones, la corriente del anillo va teniendo un aumento de corriente similar al WE1 a bajos potenciales. Sin embargo, al llegar al *plateau* de la corriente en el TiO_2 , progresivamente la corriente del anillo va disminuyendo la deriva positiva en la corriente y al mismo tiempo disminuye la respuesta sinusoidal. A partir de 160 RPM la respuesta del anillo sigue de cerca la tendencia observada en el WE1.

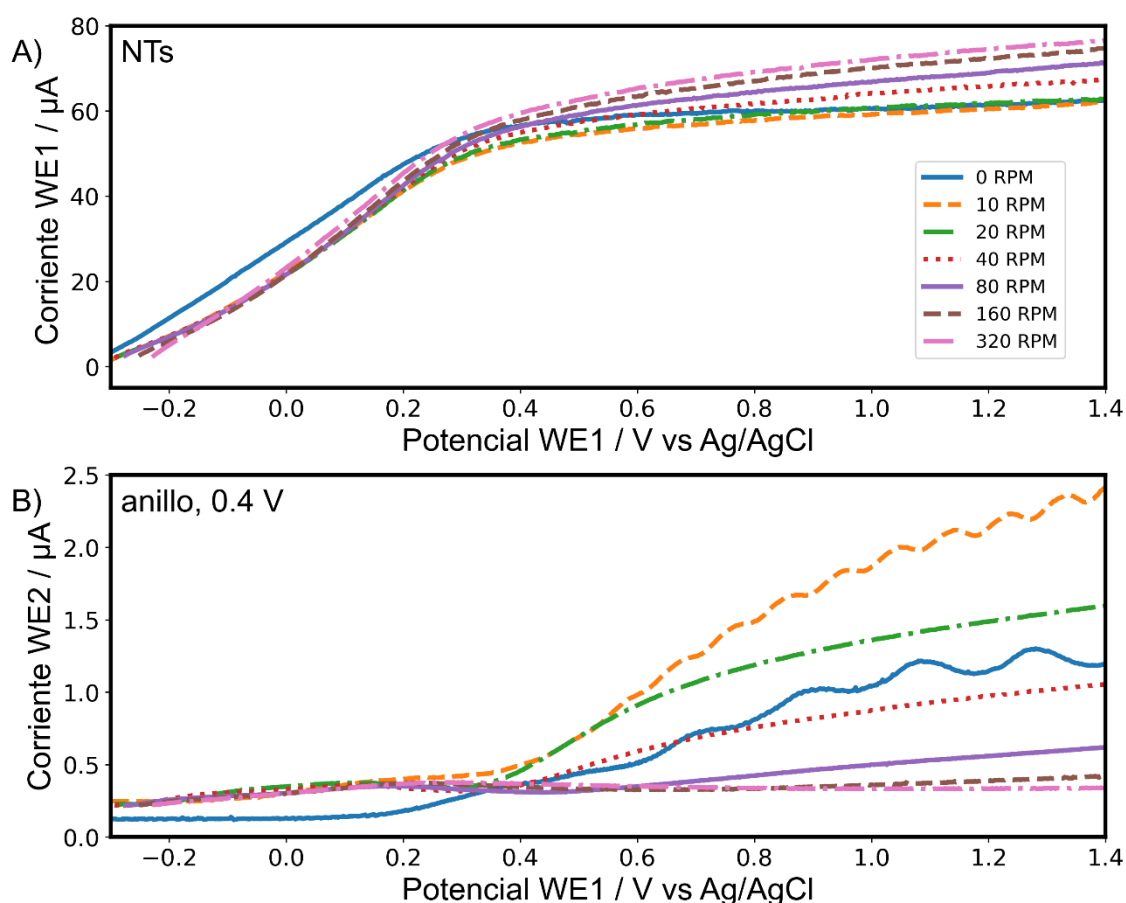


Figura 6.18 A) Voltametría lineal con luz para una muestra de NTs, B) cronoamperometría a 0.4 V para el anillo, para distintas revoluciones del RRDE.

Luego de la LSV con luz se realizó inmediatamente la cronoamperometría sin y con luz (Figura 6.19). En el TiO_2 se percibe el mismo comportamiento en el aumento de fotocorriente con el aumento de las revoluciones observado en la Figura 6.18.A. En cuanto a la respuesta del anillo sin revoluciones (Figura 6.19.B), esta presenta una corriente sinusoidal sin ninguna correlación directa a la señal del WE1. Aumentando las revoluciones, la similitud entre la corriente del TiO_2 y el anillo mejora, siendo a partir de los 160 RPM que se consiguió una buena relación entre las respuestas del WE1 y el WE2. Previo a los 160 RPM se ve como el momento que aumenta y disminuye la corriente en el anillo tiene una demora con respecto a los saltos de corriente del TiO_2 . Asimismo, a medida que aumentó las revoluciones la corriente en el anillo disminuye.

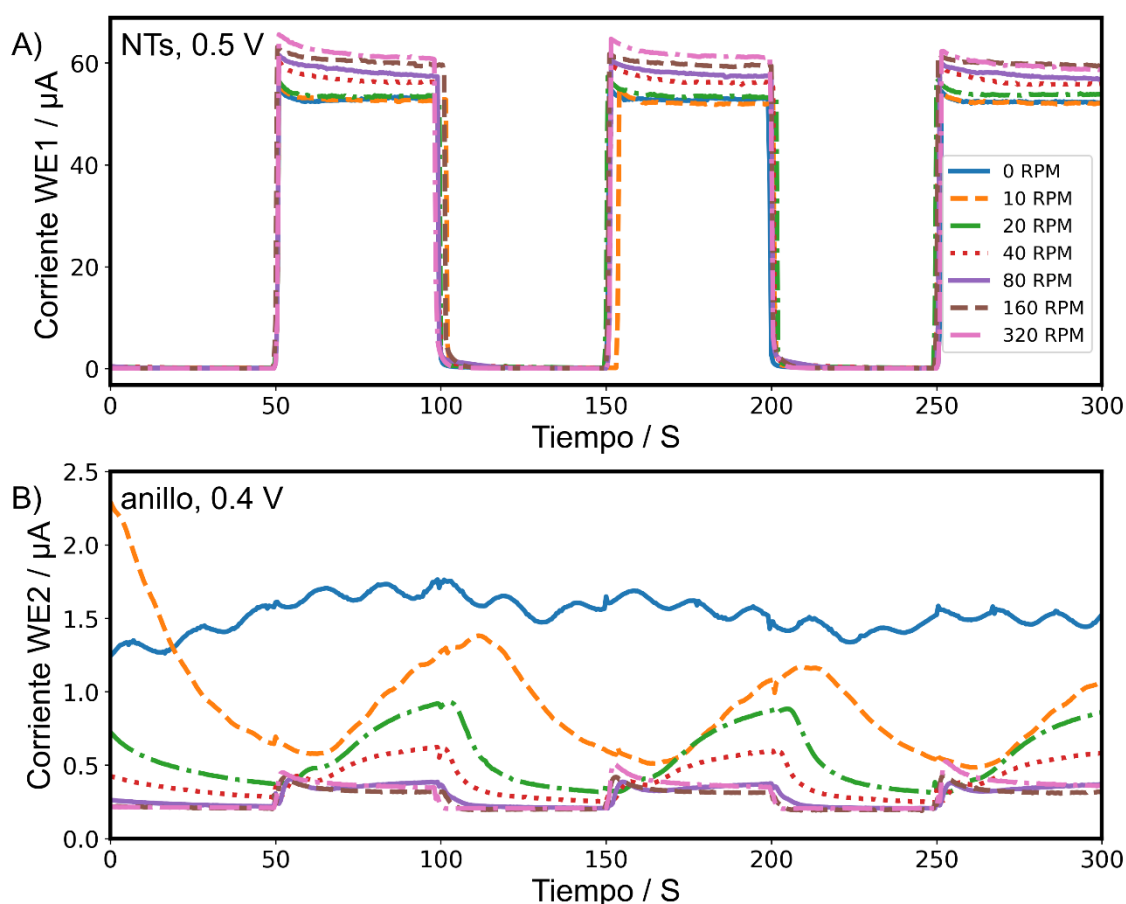


Figura 6.19 A) Cronoamperometría sin y con luz a 0.5 V para una muestra de NTs, B) cronoamperometría a 0.4 V para el anillo, para distintas revoluciones del RRDE.

Esta variación de la corriente del anillo a distintas revoluciones se las puede atribuir a la competencia entre una difusión pasiva y activa del hidrógeno generado en el disco. Sin hacer rotar el RRDE, el hidrógeno generado en el disco se dispersa pasivamente llegando al anillo. A medida que se aumentan las revoluciones el hidrógeno generado es forzado fuera del disco, pero a bajas revoluciones se logran acumular H_2 en el disco lo que genera que se obtenga respuestas en el anillo con demoras. Por otro lado, el aumento de las revoluciones genera que a pesar de tener un tabique separando el RRDE del WE1, el nivel de la solución aumente, lo que genera que mayor área del electrodo está expuesta a la solución. Esto genera que más área del electrodo de TiO_2 aporte a la fotocorriente obtenida.

Establecido que las revoluciones debían ser superiores a 160 RPM para obtener respuestas relacionadas entre el TiO_2 y el anillo, se realizó una primera exploración del efecto que tenía el potencial aplicado en el anillo. Mediante una cronoamperometría sin y con luz a 0.5 V con el TiO_2 como WE1, se varió el potencial en el anillo explorando los valores más altos de la ventana de potencial (0.8-1.2 V), partiendo de la premisa de que cuanto mayor es el potencial aplicado, mayor es la probabilidad de reducir al H_2 que llegue al anillo. El resultado de estas mediciones se observa en la Figura 6.20. A medida que se aumenta el potencial en

el anillo, la corriente obtenida va en aumento al ser iluminada la muestra. Sin embargo, tres problemas se observan al trabajar con potenciales altos en el anillo. Primero, la corriente de base obtenida mientras que el TiO_2 no está iluminada, se eleva al aumentar el potencial aplicado, indicando que reacciones de oxidaciones secundarias se están obteniendo en el anillo. Segundo, al aumentar el potencial en el anillo y al estar iluminada la muestra, va perdiendo semejanza la corriente entre ellas, en particular el pico de corriente que se observa en el momento de transición entre sin a con luz. Tercero, al aumentar el potencial y elevar la corriente obtenida, la suposición de que la corriente en el anillo es despreciable frente al WE1, por lo que la retroalimentación de la señal puede convertirse en un problema.

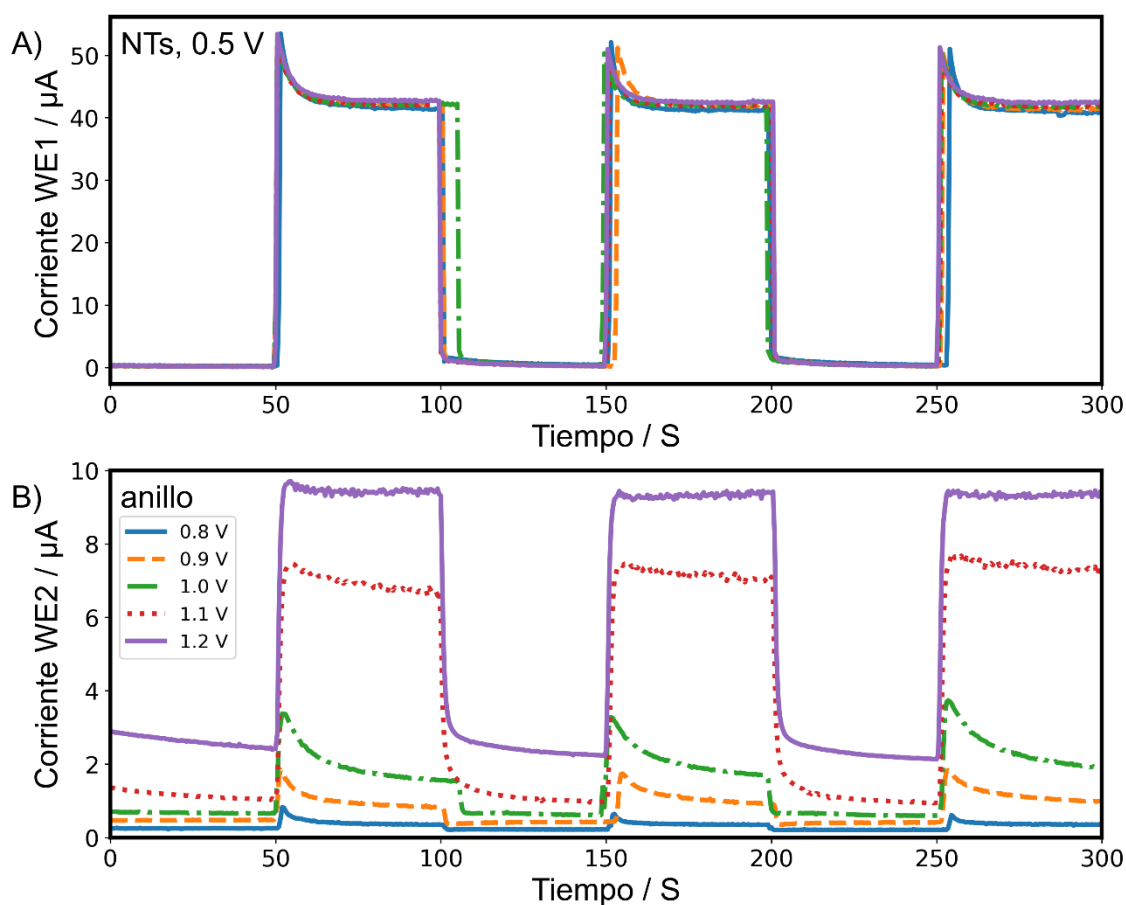


Figura 6.20 A) Cronoamperometría sin y con luz a 0.5 V para una muestra de NTs, B) cronoamperometría a distintos potenciales del anillo.

Establecido el límite superior de potencial en el anillo, se interrogó el resto los potenciales dentro de la ventana de potencial realizando una voltametría lineal, utilizando esta vez al disco como WE1 y el anillo como WE2, para desvincular cualquier efecto que pudiera tener el arreglo propuesto. Como CE se utilizó un alambre de Pt y como RE el Ag/AgCl. La voltametría lineal se realizó desde 0 V hasta -1.4 V, manteniendo constante el potencial del anillo en -0.4, 0, 0.4, y 0.8 V. Al mismo tiempo se volvió a variar las revoluciones en el RRDE de forma secuencial entre medición y medición, alcanzando valores más elevados.

En la Figura 6.21 se presenta la respuesta de corriente obtenida para el disco en una de las corridas. Se puede apreciar que a partir de -1.0 V se tiene la caída de corriente debido a la generación de H_2 en dicho electrodo.

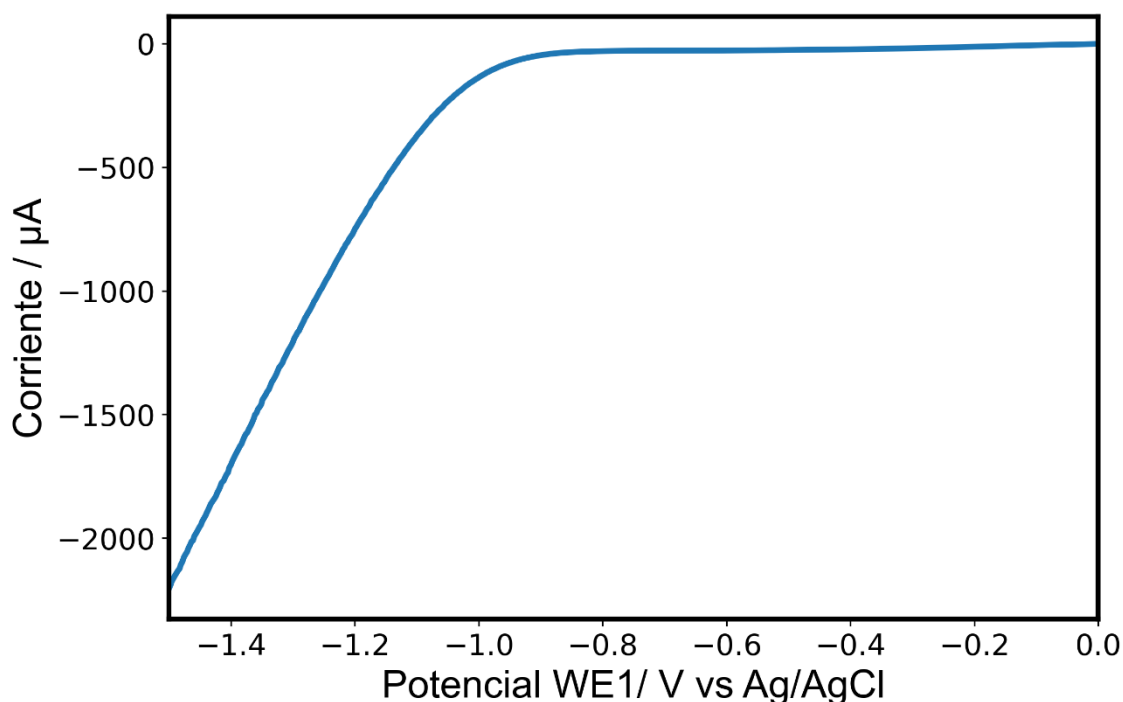


Figura 6.21 Respuesta de disco para la voltametría lineal de 0 a -1.5 V.

En la Figura 6.22 se presentan las respuestas de corriente obtenidas en el anillo a los diferentes potenciales y revoluciones aplicados. En todos los casos se observa que a medida que se aumentan las revoluciones, la línea de base de la señal, de 0.0 a -0.8 V disminuye, donde a partir de 320 RPM en adelante la señal se vuelve estable. Por otro lado, se aprecia que al llegar a -1.0 V en el disco, la corriente en el anillo posee un aumento anódico. Observando en particular cada potencial aplicado en el anillo, en la Figura 6.22.A en donde se aplicó -0.4 V, la corriente de base obtenida en el anillo es negativa, denotando la evolución de un proceso catódico. Observando nuevamente la Figura 6.17, el potencial aplicado se encuentra a potenciales menores que del hombro de reducción del O_2 , por lo que la corriente negativa observada provenga de la oxidación del oxígeno presente en la solución. Para los potenciales 0 y 0.4 V en el anillo (Figura 6.22.B-C) a medida que se aumenta el potencial en el anillo, la señal obtenida aumenta. Sin embargo, al llegar a -1.2 V en el disco, la corriente obtenida en el anillo empieza a parecer como un pico. Esto probablemente se deba a que el potencial aplicado no es suficiente para oxidar en su totalidad al H_2 generado, lo que termina generando que las burbujas disminuyan el área del anillo, disminuyendo la corriente generada. Por último, a 0.8 V (Figura 6.22.D) la corriente obtenida es mayor que en el resto de los potenciales, y no observa una corriente máxima, probablemente a la posibilidad de oxidar por completo al H_2 que llega al anillo.

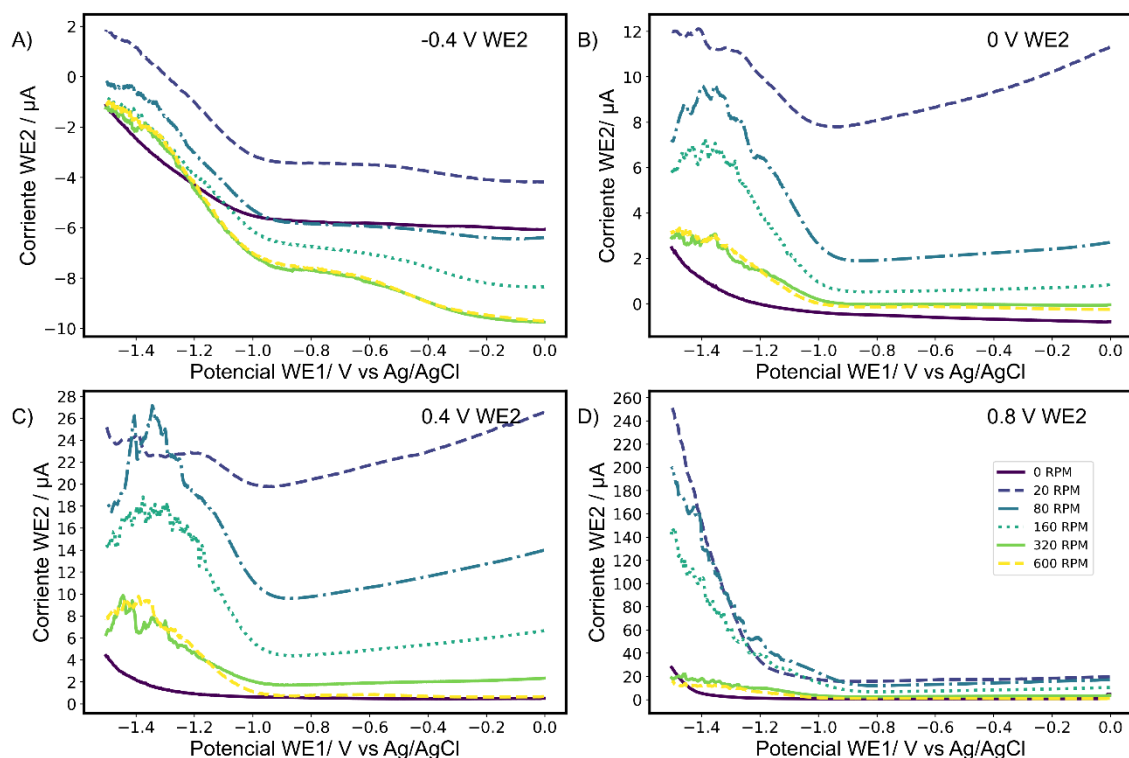


Figura 6.22 Respuesta de la cronoamperometría a distintos potenciales en el anillo para la voltametría lineal de 0 a -1.5 V en el disco para distintas revoluciones. A) -0.4 V, B) 0 V, C) 0.4 V, D) 0.8 V.

Con esta información fue seleccionado 0.4 V como el potencial a aplicar en el anillo para detección del H_2 generado ya que presentaba la mayor pendiente a la hora de la detección, siguiendo de cerca la forma de la señal obtenida con la del disco dentro de la ventana de corriente esperada, sin aplicar un sobrepotencial excesivo capaz de llevar a cabo reacciones secundarias.

6.3.3 Calibración de la respuesta

La utilización de la corriente del anillo para cuantificar la producción de hidrógeno requería determinar el coeficiente de recolección del RRDE. Este coeficiente indica la relación entre la cantidad de especies que se generan en el disco y las que son detectadas en el anillo (ecuación 6.5) [4].

$$N = \frac{-I_R}{I_D} \quad (6.5)$$

A pesar de que para obtener el N del RRDE solo es necesario relacionar una corriente del disco con una corriente del anillo, se decidió obtener el N de una serie de corriente para corroborar, al mismo tiempo, que la respuesta obtenida poseía un comportamiento lineal. Para ello se trabajó en un sistema de 4 electrodos, donde el WE1 utilizado fue el disco, el WE2 el anillo, el RE de Ag/AgCl y el CE de Pt, para evitar en la obtención del N cualquier efecto de la retroalimentación (ecuación 6.4). Se realizaron cronopotenciometrías en el

disco desde $-10\ \mu\text{A}$ hasta $-100\ \mu\text{A}$, con intervalos de $10\ \mu\text{A}$ por 30 segundos y se registró la corriente que se obtenía en el anillo al realizar una cronoamperometría a $0.4\ \text{V}$. El rango de corriente en el disco se escogió estar en el orden de fotocorriente con el que habitualmente se trabajaba. Este procedimiento se realizó para 100, 200, 400, 600 y 900 RPM. En la Figura 6.23.A se presenta la corriente generada para la cronopotenciometría, y en la Figura 6.23.B se ve el potencial que el potenciostato debió aplicar en el disco para obtener dicha corriente. Se observa que, para $-10\ \mu\text{A}$ y $-20\ \mu\text{A}$, el potencial aplicado en el disco posee gran deriva en comparación al resto de las corrientes que se establecen en un potencial dado. Teniendo en cuenta la cíclica en anillo (Figura 6.17), esta deriva en el potencial se puede deber a la reducción del oxígeno adsorbido en el disco, y una vez que este se completa, el potencial se estabiliza en la producción de hidrógeno.

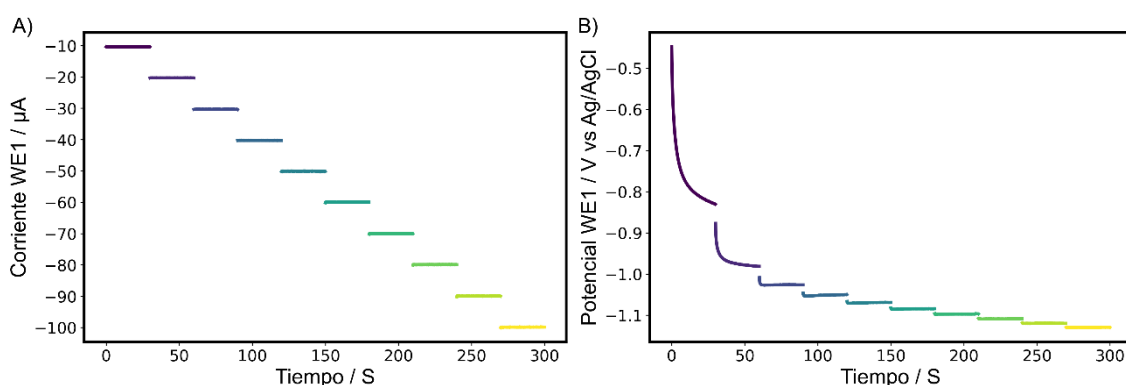


Figura 6.23 A) Corriente que circuló por el disco, B) potencial aplicado en el disco para obtener cada intensidad de corriente

En la Figura 6.24.A se presenta la respuesta de corriente obtenida en el anillo para 100 RPM. Se puede apreciar que la respuesta obtenida es escalonada, con saltos bien definidos en concordancia a lo observado en el disco (Figura 6.23.A). Descartando las primeras 2 corrientes del anillo por lo establecido anteriormente en el disco, y quedándonos con los 10 segundos centrales para descartar toda alteración generada por la estabilización del electrodo (Figura 6.24.B), se puede apreciar que la corriente en el anillo es estable para las mediciones realizadas a 100 RPM.

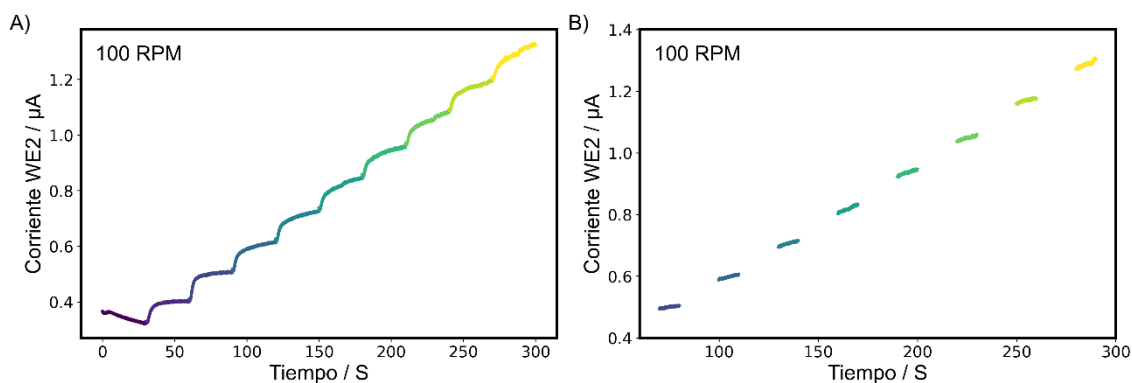


Figura 6.24 Corriente que circuló por el anillo durante la calibración al aplicar 0.4 V a 100 RPM, A) durante todo el experimento. B) los 10 segundos centrales y sin las primeras 2 respuestas.

En la Figura 6.25 se presenta la corriente del anillo para el resto de las revoluciones. En todos los casos la respuesta obtenida posee la forma de escalera, con las dos primeras respuestas (-10 y -20 μA del disco) teniendo una tendencia diferente al resto de las corrientes observadas. Dos observaciones de la corriente del anillo se pueden realizar en relación con el aumento de las revoluciones. Al aumentar las revoluciones la corriente en el anillo presenta mayor variación para cada salto de corriente en el disco. Por otro lado, para una misma corriente en el disco, la corriente en el anillo va disminuyendo con el aumento de las revoluciones.

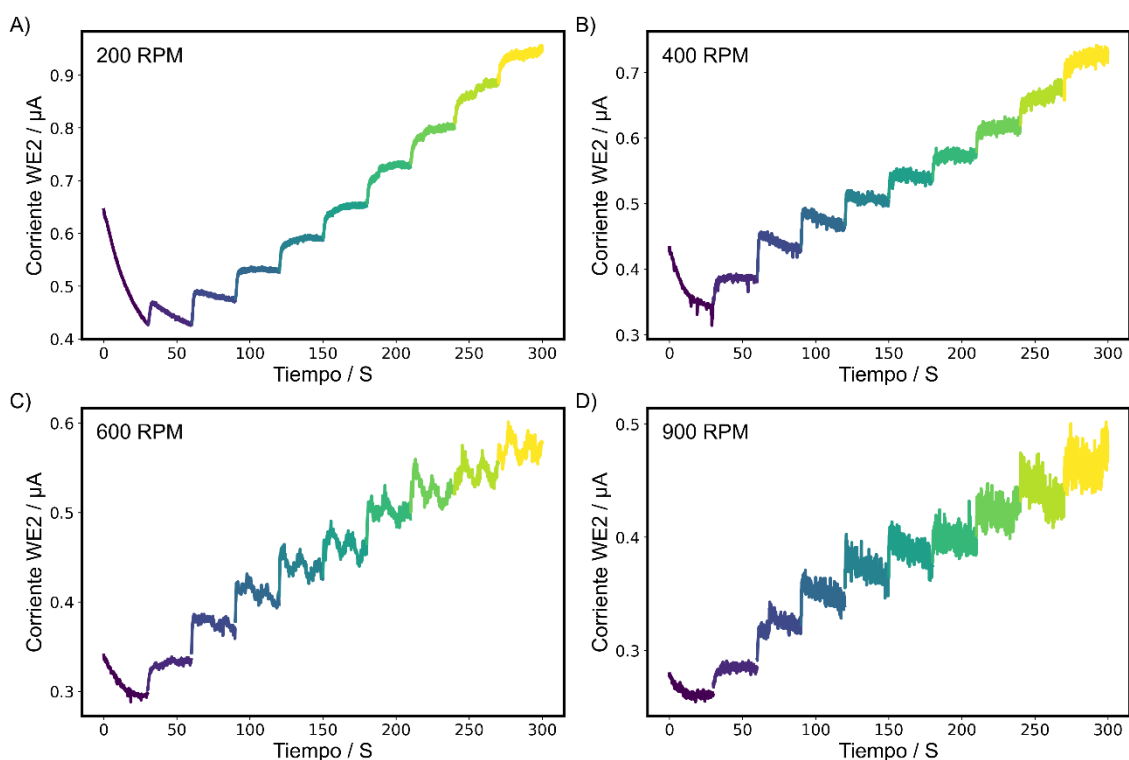


Figura 6.25 Corriente que circuló por el anillo durante la calibración al aplicar 0.4 V a distintas revoluciones. A) 200 RPM, B) 400 RPM, C) 600 RPM, D) 900 RPM. La variación de color corresponde a las distintas cronoamperometrías del WE1 realizadas en serie.

Para obtener el valor de N , como se mencionó anteriormente, se puede obtener de la pendiente del gráfico de la corriente del disco vs la corriente del anillo. En la Figura 6.26 se presentan las linealizaciones para las distintas revoluciones. En ellas se pueden apreciar que, en todos los casos, dentro del rango de corriente estudiado, presentan una respuesta lineal. Sin embargo, como se vio anteriormente en la Figura 6.25, a medida que aumentan las revoluciones, el ruido en la corriente hace que disminuya la certeza de la medición, ya que para mismos valores de corriente en el anillo pueden estar asociados a más de una corriente del disco, convirtiendo a las medidas de menores revoluciones las más confiables. También, la disminución de corriente en el anillo con el aumento de las revoluciones se traduce en que la pendiente obtenida es menor, obteniendo menor sensibilidad de la corriente para el mismo potencial aplicado en el anillo (Tabla 6.4).

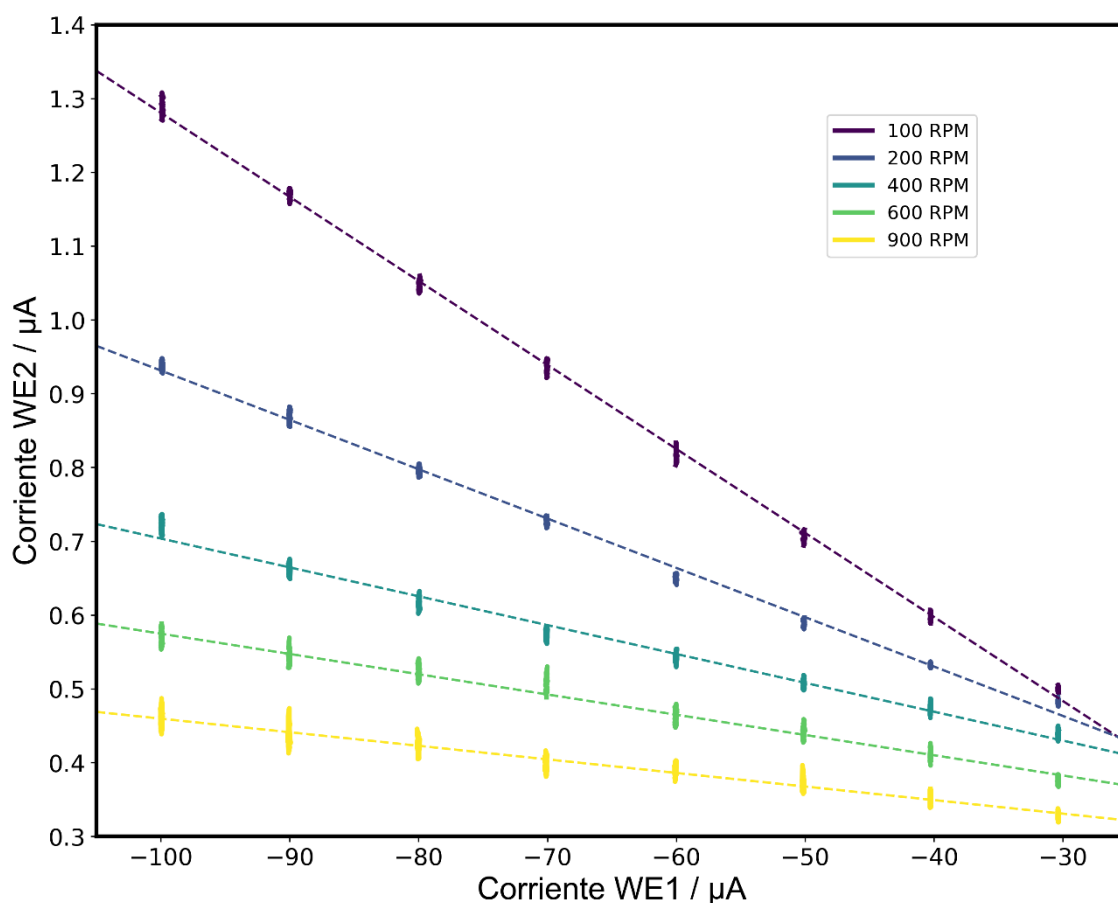


Figura 6.26 Corriente del anillo vs corriente del disco para las distintas revoluciones. A) 100 RPM, B) 200 RPM, C) 400 RPM, D) 600 RPM, E) 900 RPM.

Tabla 6.4 N obtenidos de las pendientes presentadas en la Figura 6.26

100 RPM	200 RPM	400 RPM	600 RPM	900 RPM
0.0114	0.0067	0.0039	0.0027	0.0018

Es interesante observar que los valores obtenidos de N para la cuantificación de H_2 es mucho menor al valor teórico establecido para este electrodo (<1% vs 26%) (Tabla 6.3). Esto se puede deber a la diferencia de cinética que se genera al tratar de detectar el H_2 vs especies que se encuentren disueltos en solución.

Para corroborar la robustez de la técnica se decidió realizar repeticiones de la calibración, nuevamente utilizando el mismo potencial del anillo y las mismas velocidades de revoluciones múltiples veces, obteniendo las corrientes en el anillo presentadas en la Figura 6.27. De ser una técnica reproducible todas las mediciones deberían presentar la misma pendiente, sin embargo, como se observa en la Tabla 6.5, el valor de N se reduce entre medición y medición para mismos valores de revolución.

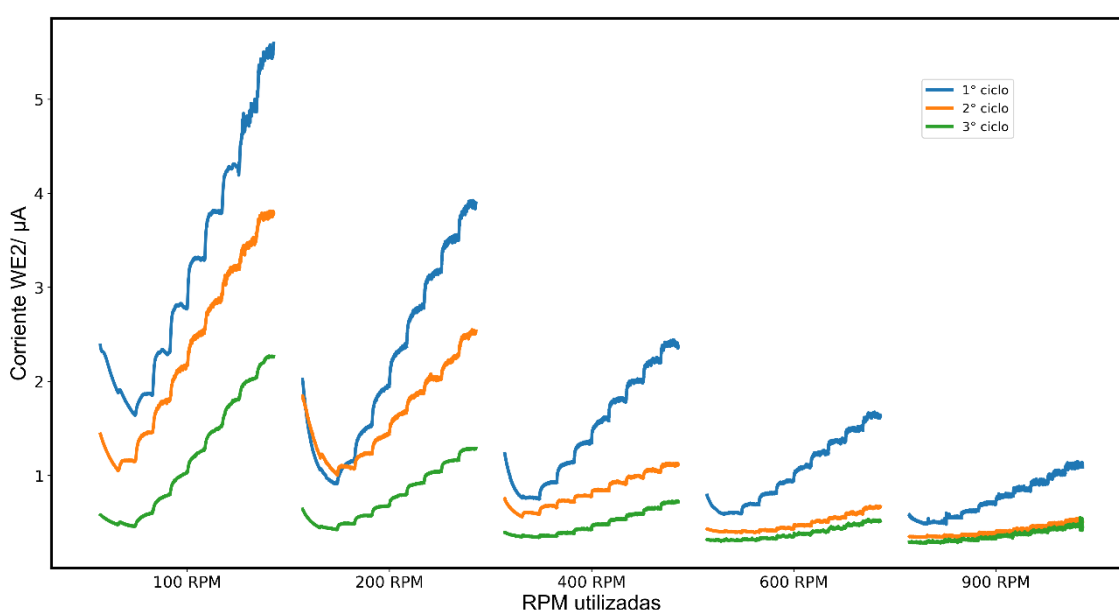


Figura 6.27 Corriente que circuló por el anillo durante la calibración al aplicar 0.4 V a distintas revoluciones.

Tabla 6.5 N obtenidos de las pendientes presentadas en la Figura 6.27

	100 RPM	200 RPM	400 RPM	600 RPM	900 RPM
1)	0.0505	0.0399	0.0215	0.0137	0.0079
2)	0.0336	0.0200	0.0064	0.0040	0.0026
3)	0.0243	0.0115	0.0055	0.0031	0.0024

Para entender este comportamiento se realizaron sucesivas mediciones de calibración de la corriente disco-anillo. En la Figura 6.28 se presenta el potencial aplicado en el disco y la corriente obtenida en el anillo a 0.4 V para 15 mediciones sucesivas realizadas a 200 RPM y en Tabla 6.6 las pendientes obtenidas de cada una de ellas. Sin contar el primer conjunto de mediciones, los sucesivos potenciales aplicados en el disco son similares, sin embargo, la corriente obtenida en el disco varió con el tiempo. Es interesante observar que la corriente inicial en el anillo desciende entre medición y medición, indicando que algún

proceso de oxidación independiente del de H_2 se está llevando a cabo. Esto es evidente en la primera medición, que a pesar de la generación de H_2 en el disco, la corriente en el anillo presenta alteraciones de la señal, pero disminuye a lo largo de la medición. Este descenso de la línea de base también está asociada a la pendiente obtenida, por lo que parecería indicar que la superficie del electrodo de Pt se oxida bajo estos potenciales, y dependiendo del estado de la superficie es la sensibilidad a la oxidación del H_2 .

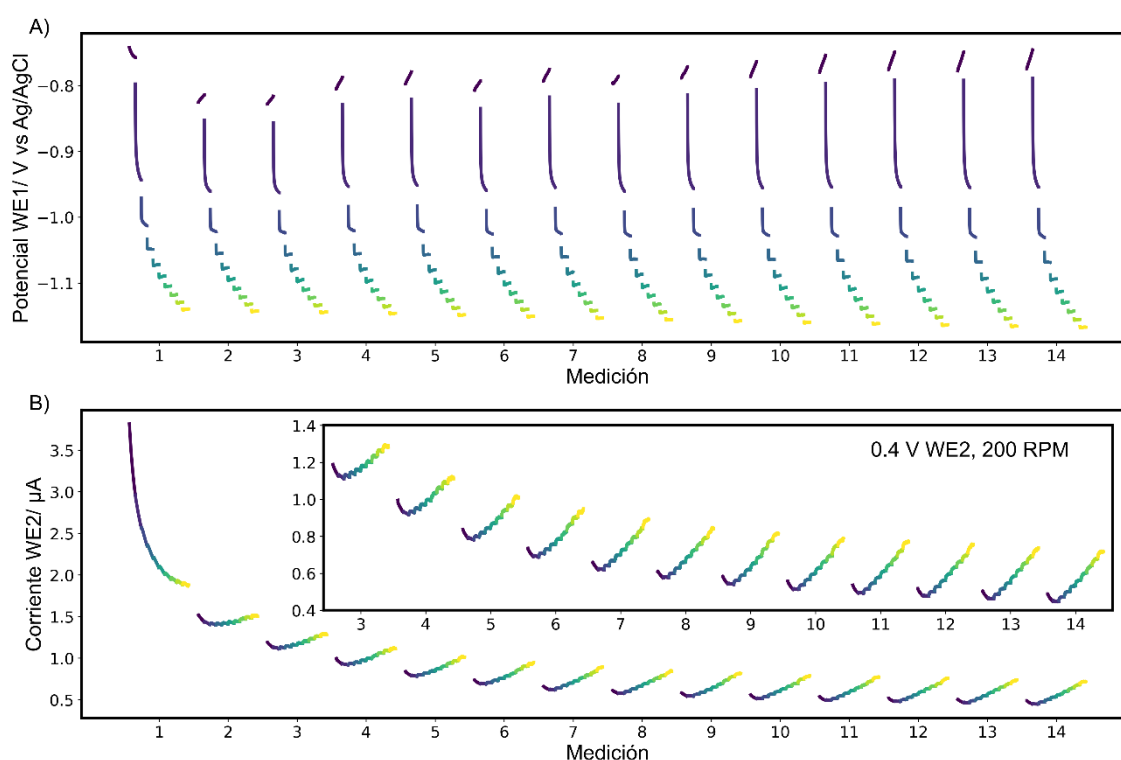


Figura 6.28 A) Potencial aplicado en el disco para realizar las mediciones de salto de corrientes, B) Corriente al aplicar 0.4 V en el anillo para múltiples mediciones de calibración a 200 RPM. Inserto corresponde a una ampliación de la medición 3 en adelante.

Tabla 6.6 N obtenidos de las pendientes presentadas en la Figura 6.28 para las distintas mediciones

3	4	5	6	7	8
0.0026	0.0028	0.0032	0.0035	0.0034	0.0033
9	10	11	12	13	14
0.0038	0.0034	0.0035	0.0034	0.0034	0.0035

Considerando el estado en el cual se encontraba el electrodo era de suma importancia a la hora de detectar el H_2 , se decidió realizar la limpieza de este en una solución acuosa 0.5 M de H_2SO_4 realizando múltiples voltametrías cíclicas entre -1 y 2 V. El resultado de las cíclicas se puede observar en la Figura 6.29, donde a diferencia de la Figura 6.17, se pueden apreciar los distintos picos de adsorción de H_2 en el platino, como las distintas instancias de oxidación y adsorción/desorción de especies en este [5–7]. Cabe destacar que el cambio de pH entre ambas cíclicas genera que los picos observados se encuentren a distintos potenciales.

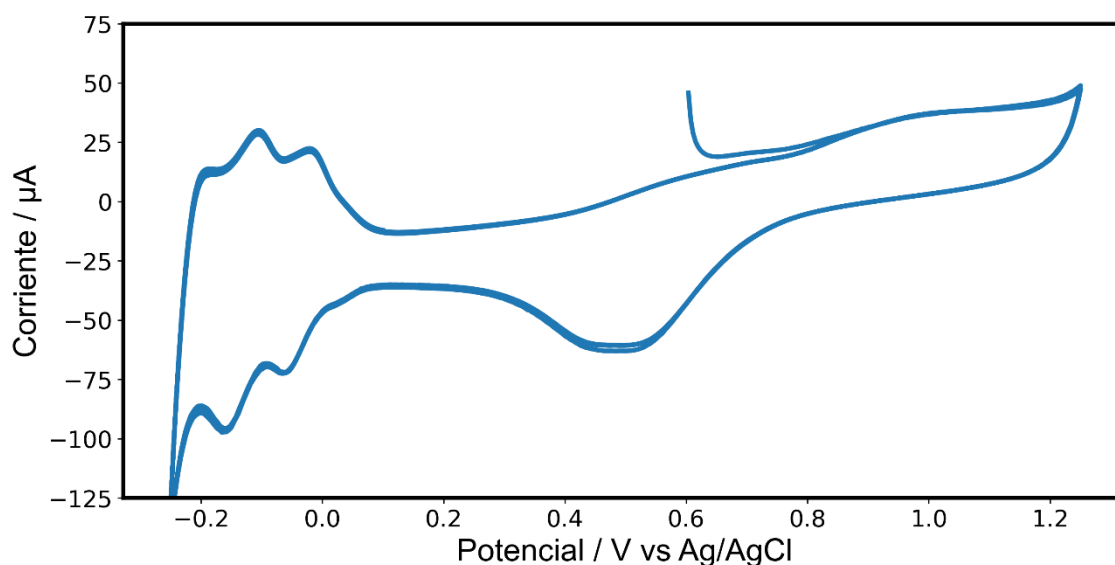


Figura 6.29 Voltametría cíclica de anillo de Pt en una solución acuosa 0.5 M de H_2SO_4 .

Considerando que 0.4 V en la solución 0.1 M de Na_2SO_4 se podría estar realizando la oxidación de la superficie del Pt, se decidió realizar la calibración del disco-anillo a 0.2 V en la solución 0.5 M de H_2SO_4 el cual correspondía a la región de carga de la doble capa (Figura 6.29), disminuyendo las probabilidades de modificación del electrodo entre mediciones. Asimismo, para evitar obtener corrientes negativas por la reducción del oxígeno en solución se la purgó previamente la solución con N_2 . Los resultados de las 15 calibración sucesivas en medio ácido se pueden observar en la Figura 6.30. A pesar de las condiciones ideales, la corriente obtenida en el anillo para la misma corriente del disco fue variando con el tiempo, como también la pendiente que se obtiene de cada una de las calibraciones.

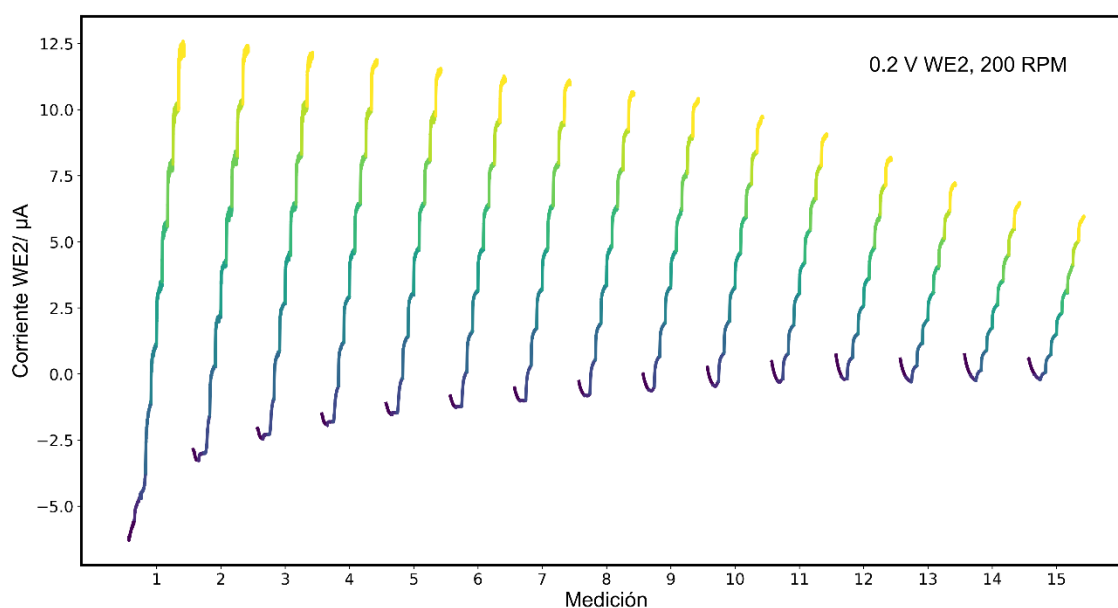


Figura 6.30 Corriente que circuló por el anillo durante múltiples calibraciones al aplicar 0.2 V a 200 RPM en la solución de 0.5 M de H_2SO_4 .

6.3.4 Conclusiones parciales

Se llevó a cabo el desarrollo de un método electroquímico para la detección del hidrógeno generado en la fotólisis del agua utilizando semiconductores tipo-N, al utilizar el RRDE como CE y WE2. El método utilizado sirvió para corroborar la evolución del H₂, detectándolo en el WE2. Se estudió el efecto que tenía el potencial aplicado en el WE2 y las revoluciones aplicadas en el RRDE para determinación de la presencia del H₂. Se llevaron a cabo intentos de calibración del arreglo experimental, sin embargo, la variación de la señal obtenida en el anillo de WE2 en múltiples mediciones no lo permitió, probablemente por modificación de la superficie del electrodo a lo largo de los experimentos [6,7].

6.4 Conclusiones

Se llevaron a cabo múltiples intentos para la cuantificación del H₂ fotoelectroquímicamente generado utilizando dos equipos, un espectrómetro de masas acoplado a un DEMS y el electrodo rotatorio de disco-anillo. Para el espectrómetro de masas se llevó a cabo la puesta a punto del arreglo experimental y se intentó realizar la calibración de la respuesta obtenida. Sin embargo, el estado de los filamentos no permitió su correcta calibración, pero se sientan las bases para futuros intentos. Se propuso el uso no convencional del electrodo rotatorio de disco-anillo para la detección del H₂, pudiendo detectar satisfactoriamente su producción. Por el otro lado, la cuantificación mediante esta técnica no logró ser satisfactoria, debido a la variación de la respuesta obtenida. Ambas técnicas utilizadas impulsaron el diseño y fabricación de nuevas celdas fotoelectroquímicas.

6.5 Referencias

- [1] O. Khaselev, High-efficiency integrated multijunction photovoltaic/electrolysis systems for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 26 (2001) 127–132. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00039-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00039-2).
- [2] Z. Chen, H.N. Dinh, E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting*, Springer, New York, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7>.
- [3] M.A. Ferry, Diagnosing and Resolving Mass Spec Problems, *Optimize*. (2017) 1–16. www.spex.com.
- [4] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods*, 2000.
- [5] D.R. Lowde, J.O. Williams, B.D. McNicol, The characterisation of catalyst surfaces by cyclic voltammetry, *Appl. Surf. Sci.* 1 (1978) 215–240. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(78\)90016-8](https://doi.org/10.1016/0378-5963(78)90016-8).
- [6] D. Gilroy, B.E. Conway, Surface oxidation and reduction of platinum electrodes: Coverage, kinetic and hysteresis studies, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 875–890. <https://doi.org/10.1139/v68-149>.
- [7] M. Favaro, C. Valero-Vidal, J. Eichhorn, F.M. Toma, P.N. Ross, J. Yano, Z. Liu, E.J. Crumlin, Elucidating the alkaline oxygen evolution reaction mechanism on platinum, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 11634–11643. <https://doi.org/10.1039/c7ta00409e>.

7. Conclusiones y perspectivas

7.1 Conclusiones

En el desarrollo de la tesis se estudió la fotólisis del agua, un proceso prometedor para la obtención de hidrógeno como fuente de energía renovable. En particular, se trabajó con TiO_2 , un semiconductor tipo-n, utilizado como fotoánodo para el proceso de evolución de oxígeno.

Para llevar a cabo la caracterización fotoelectroquímica, se diseñaron y fabricaron diversas celdas fotoelectroquímicas. El diseño se centró en la modularidad de las partes, y el uso de cartuchos para sujetar las muestras que permitió la fácil introducción y un rápido intercambio de las muestras para su caracterización. Durante el desarrollo de la tesis, se diseñaron nuevas celdas para realizar distintas caracterizaciones, como almacenar los gases generados para luego cuantificarlos y permitir la introducción del electrodo rotatorio.

Se sintetizaron nanotubos de TiO_2 para su utilización como fotoánodo y se llevó a cabo su caracterización tanto física como fotoelectroquímica a lo largo de la puesta a punto de la síntesis. En primera instancia, se observó la importancia de incluir el tratamiento térmico para la obtención de anatasa en los nanotubos, lo que mejoró la fotocorriente de los mismos en un factor de 10 debido a una mejor transferencia de carga. Se corroboró que la respuesta de fotocorriente obtenida para nanotubos con dos instancias de anodización fue mayor que para aquellos con una sola instancia. También se caracterizó el efecto del tiempo de anodización, el cual es directamente proporcional a la longitud de los nanotubos obtenidos. Se observó que, aunque el aumento de la longitud de los nanotubos incrementa la fotocorriente, también disminuye su eficiencia. Se comparó el efecto de la anodización de los nanotubos bajo diferentes potenciales utilizando diversas fuentes de potencia. Se observó que, con el mismo tiempo de anodización, un mayor potencial resultaba en nanotubos más largos y con poros de mayor diámetro. Se estudió también el efecto del envejecimiento de la solución de anodización, encontrando que con una solución envejecida se obtenían nanotubos de menor longitud y, consecuentemente, una menor fotocorriente.

Interesantemente, los resultados de reflectancia difusa mostraron que el pico característico de anatasa a 380 nm se desplazaba según la longitud de los nanotubos, lo que sugiere que este método podría utilizarse como un ensayo exploratorio para estimar la longitud de los nanotubos sin necesidad de realizar SEM.

Con el fin de mejorar la fotocorriente del TiO_2 , se exploraron dos vías de modificación del material: el dopaje mediante electroreducción generando negro de Titania y la electrodeposición de hidróxidos dobles laminares.

En la obtención de negro de Titania por electroreducción, se encontró que los resultados obtenidos variaban considerablemente dependiendo del sustrato utilizado. Para los nanotubos de TiO_2 , la cristalinidad desempeña un papel fundamental, ya que, bajo las mismas condiciones de reducción, los nanotubos sin tratamiento térmico presentan una reversibilidad prácticamente instantánea, mientras que los nanotubos con tratamiento térmico mantienen un cierto grado de reducción.

Además, la obtención de un cambio de coloración de los nanotubos no implicó una mejora del material, en realidad, las reducciones previas al cambio de coloración generaron en su mayoría los mejores resultados. Se exploró si el cambio de color aumentaba el espectro utilizado para la conversión de energía, mediante el estudio de la fotocorriente obtenida para cada longitud de onda, obteniendo resultados negativos. La superficie de los nanotubos fue caracterizada con XPS para determinar la presencia de Ti^{3+} en la superficie tras la reducción. Sin embargo, con la combinación del sustrato y la técnica utilizada para la reducción, no fue posible detectar la presencia del Ti^{3+} en superficie.

Con estos resultados, se propuso una explicación a la modificación de la fotocorriente tras la reducción de los nanotubos mediante el doblamiento del diagrama de banda con los nuevos estados generados.

Para las películas delgadas mesoporosas de TiO_2 , la obtención del negro de Titania, acompañada de un cambio de coloración, resultó en una notable pérdida de fotocorriente. Esto posiblemente se deba a un aumento en la recombinación de cargas y/o al daño del sustrato conductor (ITO o FTO) al aplicar potenciales reductores. Los mejores resultados se obtuvieron al reducir las películas delgadas mesoporosas de TiO_2 sin que se produjera un cambio de coloración, similar a lo observado en los nanotubos.

En el estudio de negro de Titania, se destaca la importancia del cuidado al caracterizar electroquímicamente el TiO_2 . Las mediciones que se realicen en el mismo pueden generar la obtención de Ti^{3+} , siendo irreversibles, modificando el material estudiado en el proceso.

En el estudio de los hidróxidos dobles laminares, se investigó el efecto de depositar un catalizador para la evolución de oxígeno sobre el TiO_2 . Aunque la literatura sugiere que la combinación de fotoánodos con los catalizadores es sencilla, los resultados obtenidos indicaron la necesidad de realizar un control fino entre electrodo y catalizados. Los mejores resultados en la fotocorriente se lograron al disminuir los tiempos de deposición, sin embargo, posteriormente no se pudo detectar la presencia de los hidróxidos dobles laminares sobre los mismos.

Se exploró la modificación de la solución de anodización de los nanotubos para incluir precursores de los hidróxidos dobles laminares, observando que la inclusión de pequeñas cantidades de los mismos tenía un efecto favorable en la fotocorriente obtenida. A pesar de estas alteraciones de la solución, no se pudo determinar la presencia de los hidróxidos dobles laminares en los nanotubos.

Al realizar caracterizaciones con dos fuentes de luces diferentes, xenón (con UV) y simulador solar LED (sin UV), se evidenció la influencia significativa de la fuente de luz al sacar conclusiones de los resultados.

En la búsqueda de determinar la eficiencia de los materiales para la fotólisis del agua, se propusieron dos rutas para la cuantificación del hidrógeno generado: por espectroscopía de masas y por electrodo rotatorio de disco-anillo.

En cuanto a la cuantificación por espectroscopía de masas, se detalla la puesta a punto de arreglo experimental para la detección del hidrógeno, así como el método de calibración necesario para la obtener la concentración. Sin embargo, debido el estado del filamento del espectrómetro de masas, no fue posible llevar a cabo la calibración, lo que motivó la búsqueda de otras vías de cuantificación.

Utilizando el electrodo rotatorio de disco-anillo, se logró detectar la evolución del hidrógeno generado en el contraelectrodo al caracterizar los fotoánodos. Se investigaron los mejores parámetros para llevar a cabo la determinación del hidrógeno y, una vez determinados, se logró establecer una buena relación entre la fotocorriente obtenida en el fotoánodo y la corriente generada en el anillo. A pesar de ello, al trabajar con bajas corrientes en el anillo y el electrodo presentar leves modificaciones, implicó una gran variabilidad al realizar la calibración por este método.

En resumen, esta tesis ha contribuido a comprender los procesos que tienen lugar en la fotólisis del agua al utilizar fotoánodos de TiO_2 , destacando cómo la nanoestructuración mejora la fotocorriente y la importancia de la cristalinidad en este proceso. Se presentan diversas rutas para modificar el TiO_2 y las precauciones a tener en cuenta a la hora de su modificación para lograr mejoras en la eficiencia de la fotólisis del agua.

7.2 Perspectivas

A continuación, se presentan algunos de los caminos por los que se pueden seguir explorando tanto en el ámbito de los nanotubos de TiO_2 como en la fotólisis del agua:

- Baterías de negro de Titania: la naturaleza reversible del negro de Titania en los nanotubos sin tratamiento térmico sugiere la posibilidad de utilizarlo como baterías/capacitores, mediante el control de su reoxidación.
- Agregado de impurezas en la solución de anodización de los nanotubos de TiO_2 : la inclusión de pequeñas cantidades de precursores de hidróxidos dobles laminares en la solución de anodización de los nanotubos generó grandes cambios en las fotocorrientes obtenidas. En especial, se podría estudiar el agregado de aniones en la solución, como especies de nitrógeno y azufre, las cuales serían atraídas hacia los nanotubos en el proceso de anodización.
- Investigar la causa de la modificación de la fotocorriente al agregar bajas concentraciones de catalizadores: explorar la fuente del cambio en la fotocorriente de los fotoánodos al agregar catalizadores, ya sea debido a la deposición de átomos individuales u otros fenómenos.

Apéndice

A. Desarrollo de una aplicación para el análisis de datos

El análisis de datos luego de su recopilación suele ser tan importante como la medición misma. Sin el tratamiento posterior que conlleva la extracción, manipulación y visualización de los datos, la información que se obtiene de las mediciones puede ser escasa o nula. En nuestro ámbito universitario los programas usualmente utilizados para el tratamiento de datos suelen ser el *Excel* u *Origin*. Sin embargo, el uso de un lenguaje de programación como *R* o *Python* facilita el análisis de datos complejos y sistemáticos. Esto es posible al poder generar un código que permite el ingreso de los datos sin tratar y extraer de estos toda la información y sus gráficos asociados. El uso de Python ha cobrado impulso en el ámbito del análisis de datos, en gran medida por la gran cantidad de librerías de código de uso libre que la comunidad ha desarrollado, desde análisis de datos de ciclotrón [1], hasta ajuste de curvas de impedancia [2].

En el período de pandemia, tras analizar los datos que se tenían hasta la fecha, se aprendió a programar en *Python* con el objetivo de generar una base de datos para la organización de las muestras sintetizadas, lo que permitiría realizar un seguimiento de estas. En el proceso se descubrió la librería *streamlit* de *Python*, la cual permite de manera fácil transformar un programa a una aplicación web interactiva. Esto permitió transformar el programa de una planilla de datos a una forma fácil y rápida de integrar, examinar y comparar todos los resultados obtenidos (Figura A.1).

A continuación, se describirán las partes principales que integran el programa desarrollado para la organización, visualización y análisis de los datos obtenidos a lo largo del trabajo.

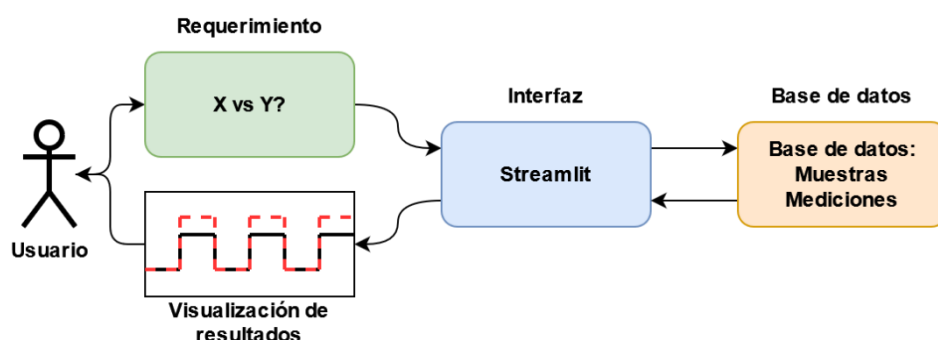


Figura A.1. Esquema del programa desarrollado para el análisis de datos

A.1 Armado de la base de datos para las muestras

Con el objetivo de organizar e indexar las muestras sintetizadas, y facilitar el análisis de datos posterior, se ordenó la información de las muestras en tres bases de datos. Una base de datos consistía de la información correspondiente a los pasos de síntesis y futuras modificaciones, otra con la información de todas las caracterizaciones electroquímicas realizadas, y otra pensada para incorporar información de caracterizaciones estructurales.

En la base de datos de las síntesis se recopiló el nombre de la muestra, la fecha y hora en que se realizaron modificaciones, qué se le realizó, en qué condiciones se encuentra la muestra, el sustrato del cual se partió, en qué condiciones se realizó la muestra, la posibilidad de dejar alguna observación, y si la síntesis genera algún archivo, el espacio para dejar la ubicación de este (Figura A.2).

Muestra	Fecha síntesis	Que es	Estado	Sustrato	Solución	Fuente	Tensión aplicada	tiempo aplicado	Temp	Tiempo mulla	Observación	Resultado
20170831	2017-08-31 00:00:00	Li	?	Ti G2	Li 1*	30K	80V	2:01hs	450	4:00hs	None	None
20170905	2017-09-05 00:00:00	seli	ok	Ti G2	Selli 1*-Selli 2*	30K	33V-60V	2:09hs	450	2:00hs	None	None

Figura A.2 Visualización de la base de datos para el conjunto de muestras.

En cuanto a la base de datos de las mediciones, se registró el nombre de la muestra, qué experimento se realizó, la fecha y hora del experimento, las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo y el directorio en la cual se encuentra guardado los datos de la medición (Figura A.3).

Muestra	Experimento	Fecha	Luz	Fuente luz	Solución	Area	OCP	VelBarrido	PotInicio	PotFin	Duracion	Intervalo	Resultados
20180625	black	2019-08-06 10:04:00	sin	None	Na2SO4 0.1M	0.8	None	0.01	0	-1.6	None	None	None
20180625	crono	2019-08-06 09:35:00	con/sin	simLED	Na2SO4 0.1M	0.8	-0.002	None	0.5	0.5	300	50.0	Autolab\2019\20190806\NT 25-6 ytec(1).txt
20180625	crono	2019-08-06 09:52:00	con/sin	simLED	Na2SO4 0.1M	0.8	0.124	None	0.5	0.5	300	50.0	Autolab\2019\20190806\NT 25-6 ytec2(1).txt
20180625	crono	2019-08-06 10:20:00	con/sin	simLED	Na2SO4 0.1M	0.8	0.21	None	0.5	0.5	300	50.0	Autolab\2019\20190806\NT 25-6 ytec4 post-1(1).6.txt
20180625	lineal	2019-08-06 09:35:00	con/sin	simLED	Na2SO4 0.1M	0.8	-0.002	0.01	-0.102	1.5	None	None	Autolab\2019\20190806\NT 25-6 ytec.txt
20180625	lineal	2019-08-06 09:52:00	con/sin	simLED	Na2SO4 0.1M	0.8	0.124	0.05	0.024	1.5	None	None	Autolab\2019\20190806\NT 25-6 ytec2.txt
20180625	lineal	2019-08-06 10:07:00	con/sin	simLED	Na2SO4 0.1M	0.8	-0.475	0.01	-0.475	1.5	None	None	Autolab\2019\20190806\NT 25-6 ytec3 post-1.6.txt
20180625	lineal	2019-08-06 10:20:00	con/sin	simLED	Na2SO4 0.1M	0.8	0.21	0.01	0.21	1.5	None	None	Autolab\2019\20190806\NT 25-6 ytec4 post-1.6.txt

Figura A.3. Visualización de la base de datos para el conjunto de muestras.

En ambas bases de datos se utilizó el nombre de la muestra y la fecha como índice, con lo que al interrogarse ambas bases de datos con el nombre de una muestra se obtenían toda la información de la síntesis como también todas las mediciones realizadas a la misma. Esto permite, al tener definida que muestra interrogar, obtener todos sus datos y posteriormente utilizarlos en otras instancias del programa (Figura A.4)

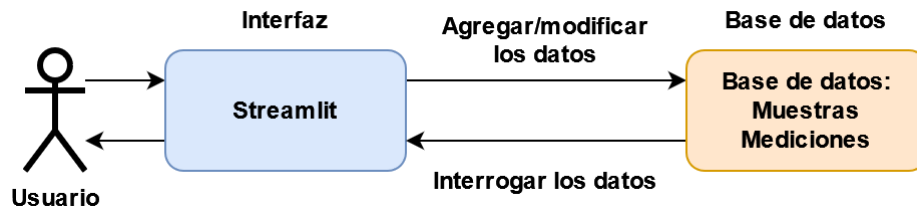


Figura A.4 Esquema de la interacción con la base de datos

Para mantener las bases de datos al día, se generó un entorno para cada una en el cual se completaba un formulario, y estos eran luego añadidos a la base de datos original (Figura A.5). Durante las etapas de modificación de las bases de datos eran generadas copias de respaldo. A su vez se generó una interfaz con la cual poder observar los datos y filtrar los mismos por los tipos de datos presentes.

Nombre de la muestra:

010101

Fecha síntesis/modificación (año-mes-día hh):

01/01/01 00:00

010101 es una muestra nueva

que es? fuente:

NT 30V

Esta bien? Tensión aplicada (si es mas de un paso separar con "-"):

ok 30 - 30

Sustrato: Tensión aplicada en un valor (sin unidades):

Ti G2 30

Solución: Por cuanto tiempo:

Selli 1* U5 1-2hs

temperatura a la que se llevo la muestra (sin unidades):

Por cuanto tiempo en la mufla:

Observaciones:

Muestra	Fecha síntesis	Que es	Estado	Sustrato	Solución	Fuente	Tensión aplicada	Tensión resumida
010101	01/01/01 00:00	NT	ok	Ti G2	Selli 1* U5	30V	30 - 30	30

guardar?

Figura A.5 Formulario utilizado para agregar a la base de datos muestras nuevas, o modificaciones de estas. El formulario utilizado para la caracterización electroquímica era similar, con la posibilidad de subir archivos, lo que le permitía obtener la ubicación del archivo.

A.2 Interfaz para la visualización de mediciones electroquímicas

Establecidas las bases de datos, se desarrolló una interfaz para poder interrogarlas y obtener información de esta. Principalmente la información es extraída en forma de gráficos, sin embargo, también es posible obtener los valores puntuales de corriente. En la Figura A.6

se presenta el diagrama de flujo de la interfaz para la obtención de los diversos gráficos y en las FIGs la interfaz para la visualización de los resultados.

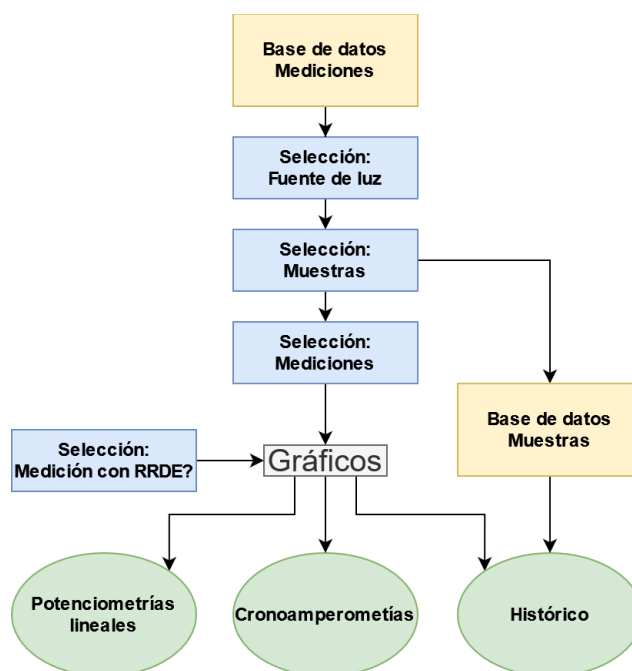


Figura A.6 diagrama de flujo para el procesamiento y visualización de los resultados

En primer lugar, se definió la selección de las mediciones. Debido a que en la tesis se realizaron mediciones con dos fuentes de luz distintas, y los resultados con ellas eran notablemente diferentes, se definió separar los resultados obtenidos de estas para el análisis de datos. Esto implicó realizar un primer filtrado de las mediciones por el tipo de luz que se utilizó (Figura A.7.A). Una vez filtrada la base de datos por la fuente de luz utilizada, se presenta una barra de búsqueda con todas las muestras a las cuales se le realizaron mediciones con dicha fuente de luz (Figura A.7.B).

En la barra de búsqueda se seleccionan la o las muestras que se quieren analizar. Por cada muestra seleccionada, el programa genera una lista con todas las mediciones realizadas indexadas por la fecha y hora y se seleccionan todas las mediciones que se quieren analizar (Figura A.7.C). Al mismo tiempo de presentar las mediciones realizadas, se informa también que es dicha muestra, utilizando un resumen de la base de datos de las muestras.

Habiendo seleccionado qué muestras se quieren comparar se selecciona qué resultados mostrar: voltametría lineal, cronoamperometría o la evolución de las mediciones en el tiempo (Figura A.7.D).

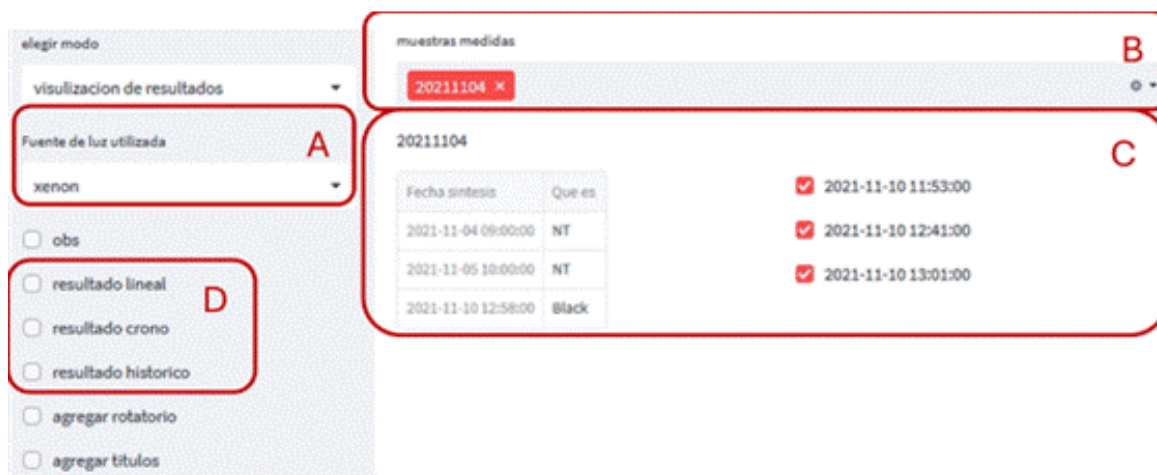


Figura A.7 Interfaz para la selección de muestras para el análisis de resultados

Al seleccionar los resultados de las voltametría lineales, se grafican todas las corrientes provenientes de las voltametrías lineales, esto incluye las mediciones realizadas con y sin luz (Figura A.8.A). En esta instancia se puede seleccionar también si se desea incluir o no las mediciones sin luz (Figura A.8.B), como también el rango de potenciales que se quiere analizar las corrientes (Figura A.8.C).

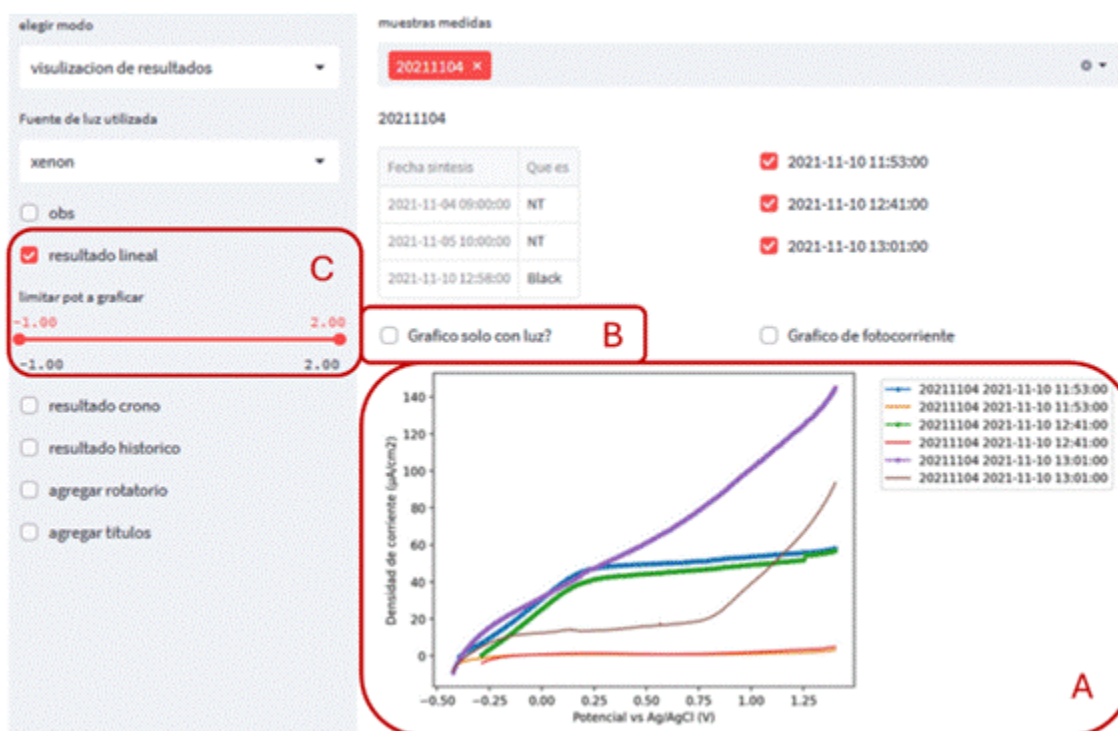


Figura A.8 Resultado de la interfaz al seleccionar los resultados de voltametría lineal

Al seleccionar los resultados de las cronoamperometrías, se grafican todas las respuestas de corriente vs tiempo seleccionadas (Figura A.9.A). Además de realizar el gráfico, se puede

interrogar a las curvas para sacar la corriente a diversos tiempos y realizar la comparación de la diferencia de corriente con y sin luz (Figura A.9.B).

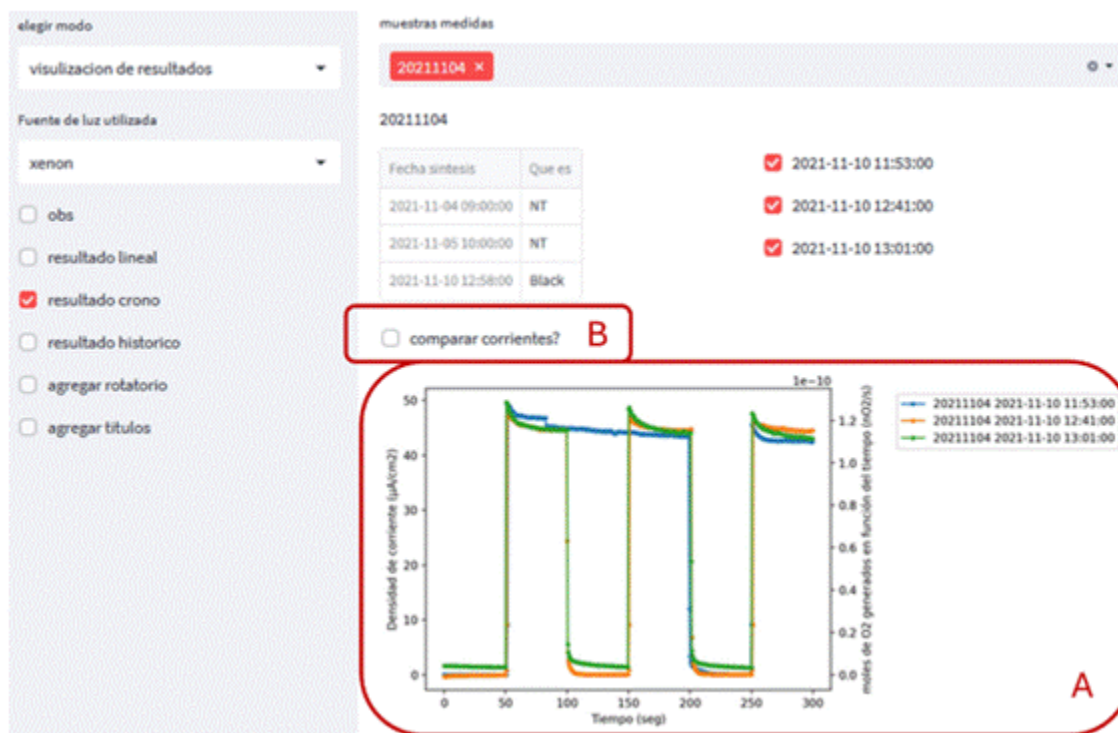


Figura A.9 Resultado de la interfaz al seleccionar los resultados de cronoamperometría

En los casos en que las mediciones se realizaron con el electrodo rotatorio de disco-anillo, en que el resultado de la medición son 2 mediciones de corriente, se configuró el programa para permitir la visualización de ambas corrientes en gráficos separados.

A.2.1 Gráfico para el seguimiento de la evolución de las muestras.

En la comparación de curvas de voltametrías lineales, al seleccionar más de 3 o 4 mediciones, en especial cuando las corrientes de estas son muy similares, la lectura de los gráficos se vuelve engorrosa (Figura A.10). Para facilitar la lectura de múltiples mediciones de una misma muestra se propuso modificar la visualización de los resultados para poder distinguir la estabilidad del material. En lugar de graficar la corriente en función del diferencial de potencial aplicado para cada medición, se graficó la corriente a determinados potenciales en función de la medición (Figura A.11). De esta forma se logra visualizar la variación de corriente a lo largo de mediciones aun cuando estas poseen poca diferencia. Al convertir el eje de las abscisas en información de las fechas, se puede combinar la información de las modificaciones de la muestra de la base de datos, logrando visualizar cómo las modificaciones del sustrato impactan las respuestas de corriente del material.

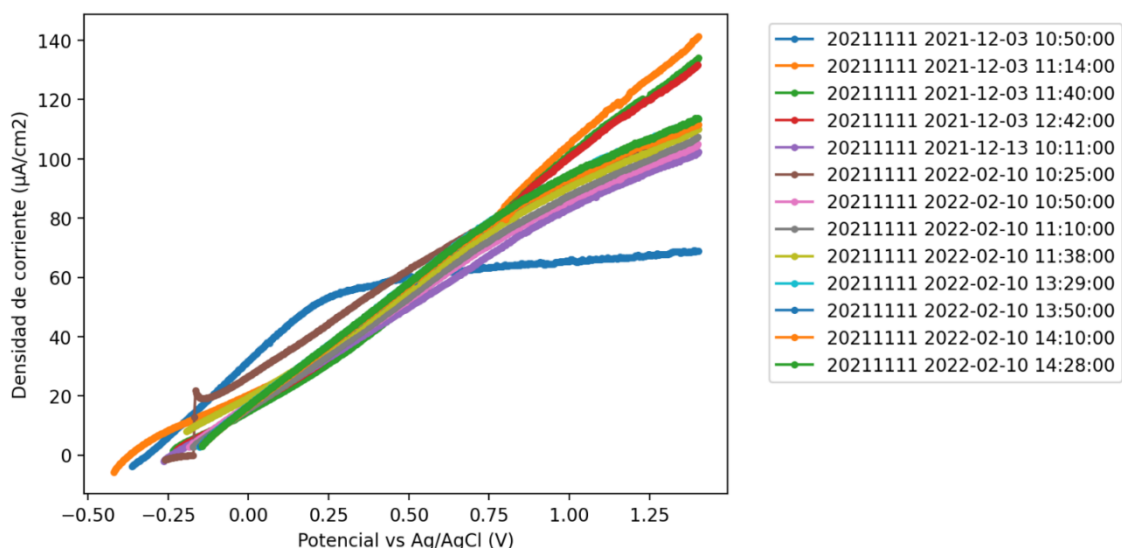


Figura A.10 Gráfico de voltametría lineal para una muestra con múltiples mediciones

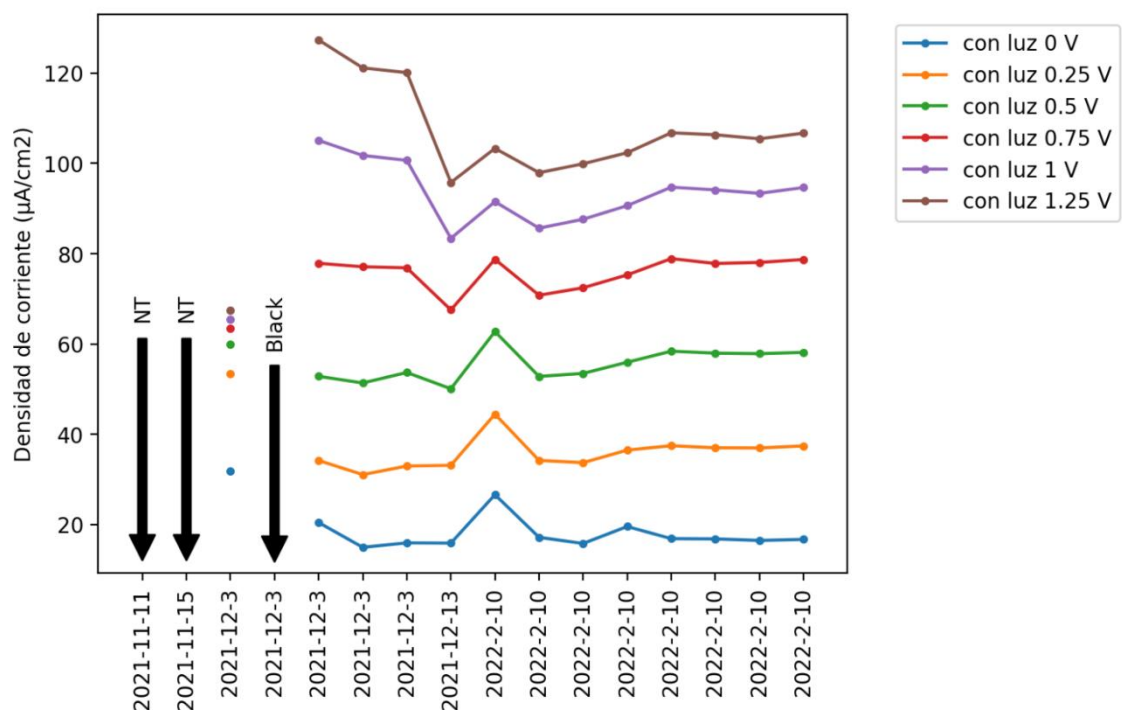


Figura A.11 Gráfico de corriente vs tiempo a distintos potenciales para las mediciones presentadas en la Figura A.10 a lo largo del tiempo.

A.3 Procesamiento de datos

A.3.1 Cálculo del área geometría de la muestra

Se desarrolló un código para calcular el área geometría de las muestras de NTs que se encontraban en solución utilizando Streamlit como interfaz (Figura A.12). Se determinó un protocolo para obtener la misma composición de imagen con todas las muestras, lo que facilitaba el uso sistemático del programa. Esto garantizó que, al cargar la imagen, variando unos pocos parámetros se lograra obtener el área de la muestra. La imagen de los NTs se

sacaba con un fondo claro, con una marca en la región hasta donde se había colocado el electrodo en la solución y en la parte inferior de esta se colocaba una regla.

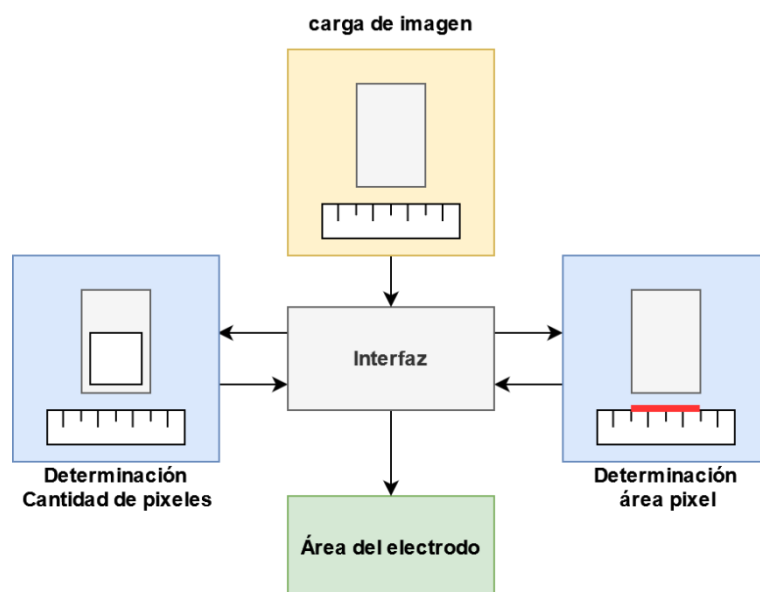


Figura A.12 Diagrama de flujo para el procesamiento del área del electrodo.

La obtención del área del electrodo consiste en dos etapas: la determinación de la cantidad de pixeles que corresponden al área de la muestra y la determinación del área de los pixeles en la imagen.

Para determinar la cantidad de pixeles correspondientes al área de la muestra primero se encuadra la región del electrodo sumergido utilizando dos selectores lineales para determinar el área de interés en la imagen (Figura A.13.A). Una vez definida el área, se utiliza el contraste de la muestra para seleccionar los pixeles correspondientes al electrodo y se los cuentan (Figura A.13.B).

Para determinar el área de un píxel se utilizan otros dos selectores lineales, uno para seleccionar la altura a la cual se encuentra la regla en la imagen, y el otro determina longitud de una línea que se genera sobre la regla (Figura A.13.C). Definida la altura de la regla en la imagen, se regula la longitud de la recta para que coincida con la escala de esta y se ingresa en el programa la longitud de la recta según la regla (Figura A.13.D). Habiendo realizado esto se determina la cantidad de pixeles que corresponden a la recta, luego se determina la longitud de un píxel en la imagen y con esta información se obtiene el área de estos.

Obtenida la cantidad de pixeles del área del electrodo y el área de 1 píxel, se calcula el área del electrodo (Figura A.13.E).

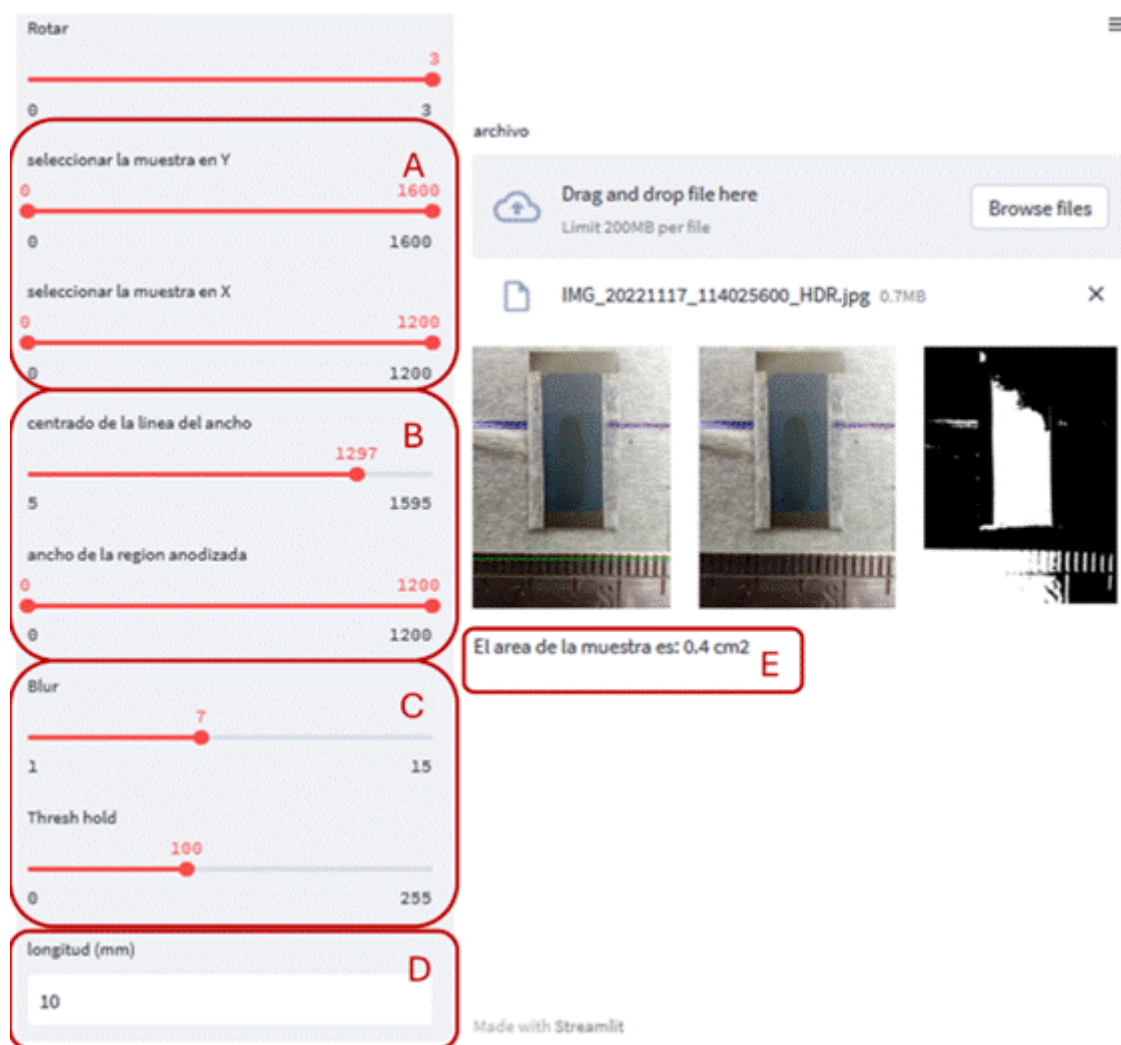


Figura A.13 Interfaz del programa para determinar el área de los electrodos utilizados

A.3.2 Obtención de curva corriente-longitud de onda

En las mediciones realizadas utilizando el potenciostato y el monocromador los resultados obtenidos no poseen la información integrada de los dos equipos. Por un lado, se tiene la respuesta de corriente vs. tiempo proveniente del potenciostato y del monocromador se tienen los parámetros definidos al inicio de la medición. Se desarrolló un programa para transformar la información y transformar la respuesta de corriente vs. tiempo a corriente vs. longitud de onda (Figura A.14).

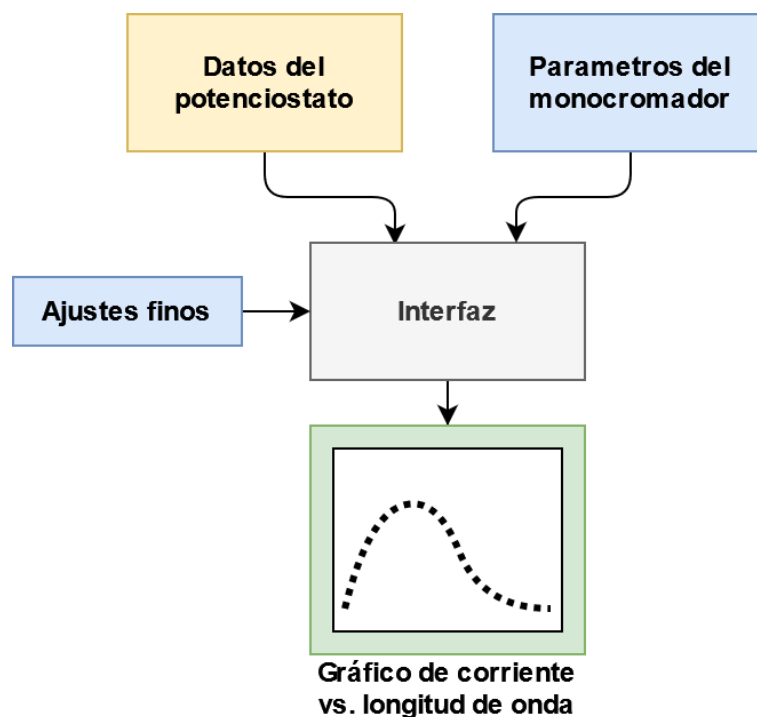


Figura A.14 Diagrama de flujo para transformar la respuesta de corriente vs. tiempo a corriente vs. longitud de onda.

Al programa se carga la información obtenida del potencióstato y utilizando barras deslizables se cargan los parámetros definidos en el monocromador, siendo estos la longitud de onda inicial y final, el paso de longitud de onda y el tiempo que se midió en cada longitud de onda (Figura A.15). Definida esta información se realiza un primer gráfico de corriente vs. tiempo, en el cual utilizando el intervalo de tiempo que se irradia a cada longitud de onda, se remarca con diferente coloración distintos intervalos de tiempo (Figura A.16.A). Debido a que los dos equipos no se comunican entre ellos para el inicio de la medición, se ajusta manualmente (con una barra deslizable) el inicio del monocromador (Figura A.16.B).

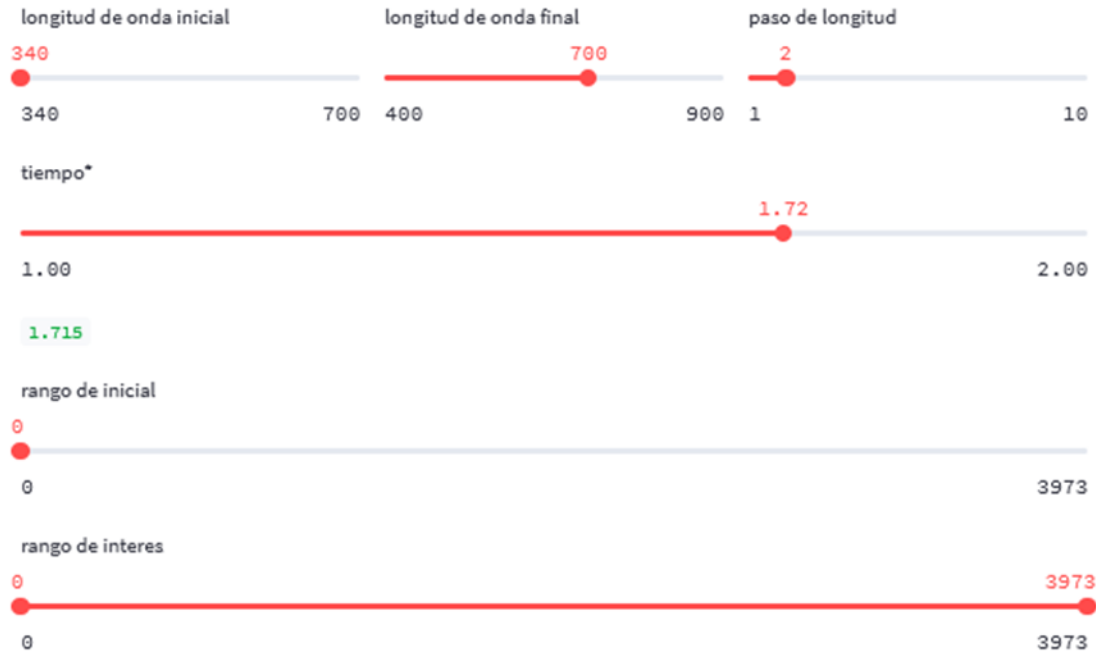


Figura A.15 Interfaz del programa para configurar los parámetros del monocromador y ajustar la curva de corriente

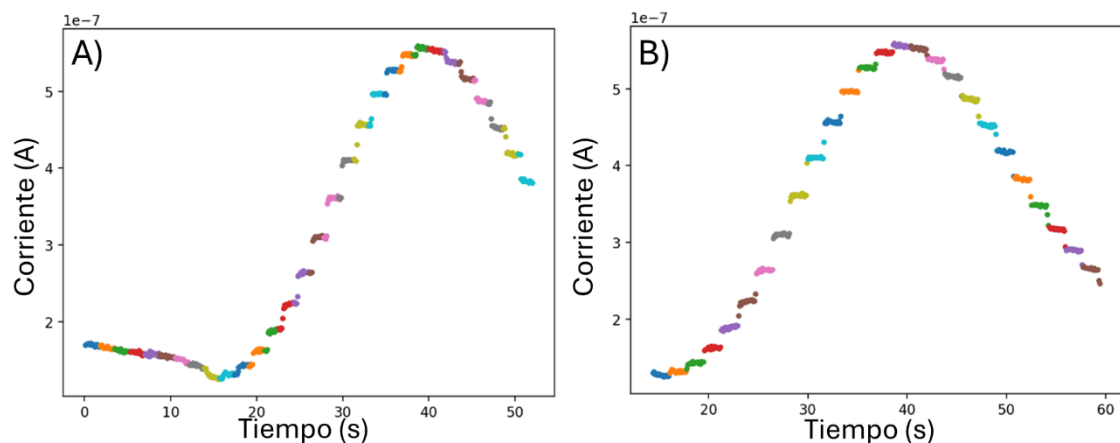


Figura A.16 Curvas de corriente vs tiempo del comienzo de la medición utilizando la diferencia de color para visualizar el efecto de los parámetros de la Figura A.15 en la selección de la separación de la corriente según la longitud de onda.

Una vez establecidos correctamente estos parámetros, se agrupan los valores de corriente correspondientes a cada intervalo, se descartan los puntos extremos y se toma el valor promedio para ser asignado a cada longitud de onda. Obtenido esto se devuelven los datos como corriente vs. longitud de onda.

A.3.3 Cálculo del Band Gap de la muestra

Para calcular el Band gap óptico de las muestras se realizó un programa utilizando el principio de Tauc explicado en la sección 2.4.2. Obtenidos los datos de reflectancia difusa (Figura A.17.A), estos son cargados en el programa y se les realiza un primer tratamiento de datos para transformarlos de reflectancia vs. longitud de onda a $(F(R)hv)^{1/n}$ vs hv (Figura

A.17.B). Luego utilizando barras deslizables, se selecciona una la región de la recta del pico fundamental y la región que se encuentra por debajo del pico fundamental (Figura A.17.C). De las regiones seleccionadas se determinan sus respectivas pendientes (Figura A.17.D) y el programa determina su intersección e informa el valor de energía del band gap.

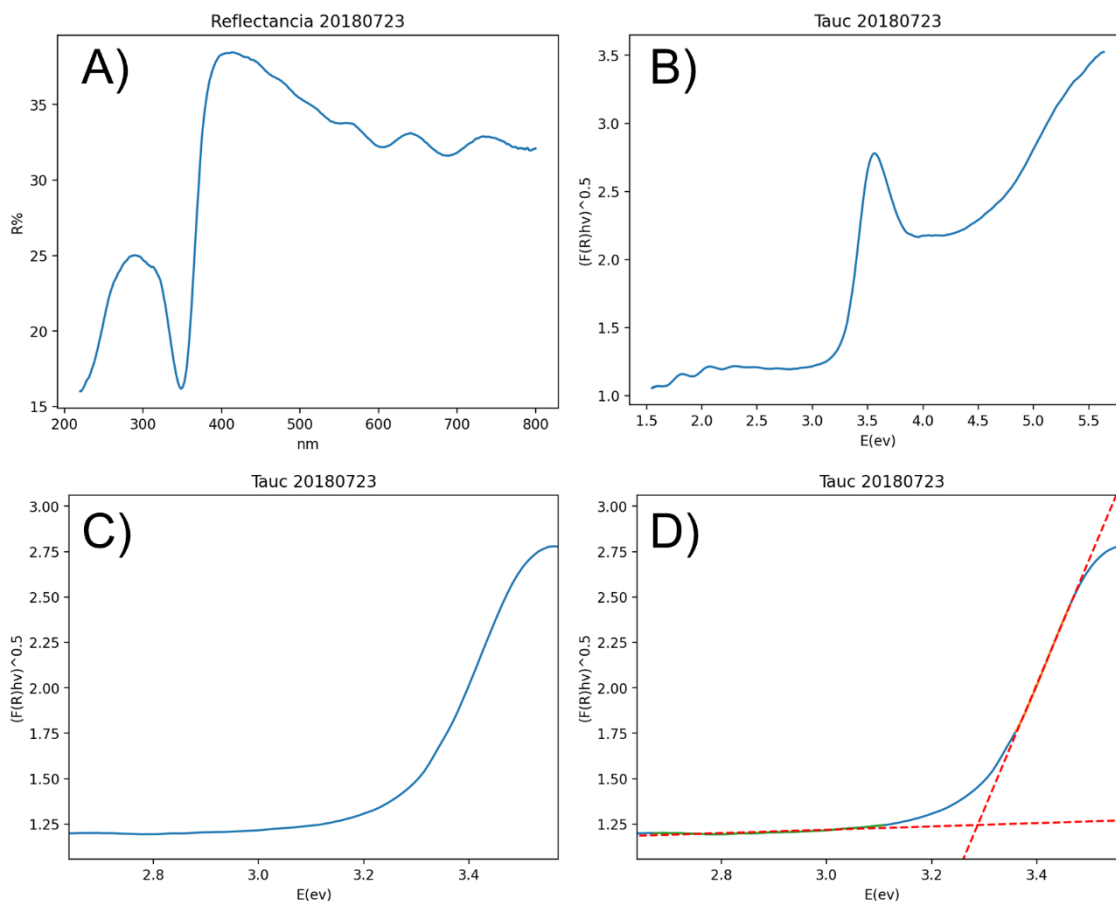


Figura A.17 Secuencia realizada utilizando el programa a partir del espectro de reflectancia difusa (A), al pasarlos a un gráfico de $(F(R)hv)^{1/n}$ vs hv (B y C), para luego seleccionar las pendientes (D) para determinar el valor de Tauc.

A.4 Referencias

- [1] M. Newville, "Larch: An Analysis Package for XAFS and Related Spectroscopies," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 430, p. 012007, Apr. 2013, doi: 10.1088/1742-6596/430/1/012007.
- [2] M. Murbach, B. Gerwe, N. Dawson-Elli, and L. Tsui, "impedance.py: A Python package for electrochemical impedance analysis," *J. Open Source Softw.*, vol. 5, no. 52, p. 2349, Aug. 2020, doi: 10.21105/joss.02349.

Trabajos Publicados

Mendioroz, L.N., Gómez Andrade, V.A., dos Santos Claro, P. C., Dolores Perez, M., Viva, F.A. Characterization of titania self-aligned nanotubes prepared under various conditions for the photoelectrochemical water splitting. *Discover Electrochemistry*. *Manuscrito en revisión*.

Vensaus, P., Mendioroz, L. N., Herrera, F. C., Kreuzer, M. P., Viva, F. A., & Soler Illia, G. J. (2024). CoPi-modified mesoporous titania photoelectrodes for water splitting: why less is more. *ACS Applied Engineering Materials*, 2(1), 224-235.