

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIA

Departamento de Física



**Nanotubos de TiO₂ obtenidos por anodización catódica a diferente temperatura
para aplicación en celdas foto-electroquímicas**

Nancy Verónica Valdebenito Molina

**Tesis para optar al título profesional de
Ingeniera Físico.**

Profesor Guía: Dinesh Pratap Singh

Santiago – Chile

2016

© Nancy Verónica Valdebenito Molina, 2016

Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial Chile 3.0

Nanotubos de TiO₂ obtenidos mediante anodización catódica a diferente temperatura para aplicación en celdas foto-electroquímicas

Nancy Verónica Valdebenito Molina

Este trabajo de graduación fue elaborado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Dinesh Pratap Singh, profesor asistente de la Universidad de Santiago de Chile y ha sido aprobado por la comisión calificadora.

Dr. Dinesh Pratap Singh

Dr. Juliano Casagrande Denardín

Dr. Felipe Herrera Urbina

Dr. Juan Escrig Murúa

Tabla de Contenidos

| | |
|--|-----|
| RESUMEN..... | iii |
| AGRADECIMIENTOS..... | iv |
| ÍNDICE DE TABLAS..... | v |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | vi |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO..... | 2 |
| 1.1 Propósito del trabajo..... | 2 |
| 1.2 Objetivos | 3 |
| 1.3 Nanoestructuras | 3 |
| 1.4 Nanotubos | 5 |
| 1.5 ¿Por qué dióxido de Titanio (TiO ₂)?..... | 6 |
| 1.6 Síntesis de nanotubos | 9 |
| 1.7 Método de anodización catódica..... | 12 |
| 1.8 Parámetros..... | 16 |
| 1.8.1 Tipo de electrolito | 16 |
| 1.8.2 Cantidad de fluoruro | 17 |
| 1.8.3 Cantidad de agua | 19 |
| 1.8.4 pH..... | 21 |
| 1.8.5 Temperatura de anodización | 23 |
| 1.8.6 Tiempo | 24 |
| 1.8.7 Voltaje | 26 |
| 1.8.8 Temperatura de calcinación..... | 27 |
| 1.9 Aplicaciones | 29 |
| 1.9.1 Celda foto-electroquímica..... | 30 |

| | |
|--|----|
| CAPITULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 34 |
| 2.1 Método de anodización catódica..... | 34 |
| 2.2 Celda foto-electroquímica..... | 39 |
| CAPITULO 3: RESULTADOS..... | 45 |
| 3.1 Densidad de corriente versus tiempo..... | 45 |
| 3.2 Imágenes ópticas..... | 46 |
| 3.3 Geometría de los nanotubos de TiO ₂ | 49 |
| 3.3.1 SEM..... | 49 |
| 3.3.2 TEM..... | 55 |
| 3.3.3 Resultados de análisis de imagen..... | 60 |
| 3.4 XRD..... | 69 |
| 3.5 Caracterización foto-electroquímica..... | 72 |
| 3.5.1 Variación de la velocidad de barrido para TiO ₂ calcinado..... | 72 |
| 3.5.2 Curva I-V y eficiencia de la celda foto-electroquímica..... | 77 |
| CONCLUSIONES..... | 83 |
| REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA..... | 86 |
| ANEXO..... | 89 |
| A. Tabla resumen de muestras utilizadas..... | 89 |

RESUMEN

Esta tesis trata del estudio de la geometría tubular de nanotubos de dióxido de Titanio (TiO_2), sintetizados mediante anodización catódica. El estudio se basa en la variable “Temperatura de anodización”.

El TiO_2 es uno de los óxidos semiconductores favoritos, debido a que es un material sensible a la radiación y en estado excitado reacciona con el agua, es termodinámicamente estable ante la corrosión y foto-corrosión en soluciones acuosas a cualquier pH. El TiO_2 es un material no soluble en soluciones acuosas tanto alcalinas como ácidas, por lo que en un foto-electrodo a base de TiO_2 no será disuelto por el medio, es un material abundante y económicamente accesible, no es una sustancia perjudicial para la salud y el medio ambiente.

La relación superficie-volumen de un conjunto de nanotubos de TiO_2 determina sus propiedades eléctricas, ópticas y químicas para diversas aplicaciones, pero en este trabajo de Tesis, se pretende utilizar TiO_2 en aplicación para celdas foto-electroquímicas utilizado como foto-electrodo.

Los nanotubos de TiO_2 han sido estudiados en el Laboratorio de Nanosíntesis, utilizando anodización catódica de una placa de Titanio, en el cual se varió el voltaje y el tiempo.

Durante el estudio de nanotubos de TiO_2 , se han buscado diferentes publicaciones que incluyan información de la síntesis de estas nanoestructuras bajo 0°C mediante anodización, encontrando bastante información a temperaturas altas, pero información de síntesis a temperatura bajo los 0°C no se ha encontrado.

En este trabajo se pretende obtener una caracterización completa de nanotubos de TiO_2 obtenidos mediante anodización catódica, a un voltaje de anodización constante, con un electrolito de anodización asignado, pero como objetivo principal analizar la dependencia de la estructura de los nanotubos de TiO_2 dependiente de la temperatura de anodización variando desde 20°C , 10°C , 0°C , -10°C hasta -20°C .

Se estudiarán las celdas foto-electroquímicas, como aplicación, de esta forma calcular la eficiencia de cada foto-electrodo de TiO_2 , sintetizado a diferente temperatura.

Palabras claves: Nanotubos, dióxido de Titanio, eficiencia, celda foto-electroquímica.

AGRADECIMIENTOS

En este presente trabajo de titulación, agradezco la oportunidad de trabajar en el Laboratorio de Nanosíntesis. Agradezco al profesor Dinesh, por haberme guiado, por su paciencia y su buena disposición. El profesor me incorporó a su equipo y me ayudó a iniciar este proceso, enseñándome la metodología de investigación, lo importante que resulta leer diferentes publicaciones científicas, y a mantener el cuidado de los equipos y lugar de trabajo.

Agradecer al profesor Juliano Casagrande Denardín, por haberme acompañado en esta tesis y prestar el servicio dado por los equipos de microscopia. Por su buena disposición y ayuda para finalizar este trabajo a tiempo.

A mi familia, amigos y compañeros, que siempre estuvieron acompañándome en este proceso.

Este trabajo de titulación ha sido financiado gracias al siguiente proyecto Fondecyt 1151527.

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1 Características equipo Keithley 2410 | 35 |
| Tabla 2.2 Materiales reactivos utilizados en el proceso de anodización catódica..... | 35 |
| Tabla 2.3 Especificaciones técnicas de las proporciones de mezcla para alcanzar un rango de temperatura es en Polyscience temperatura controller. (Serial 2C13B1027)..... | 37 |
| Tabla 2.4 Calibración de Intensidad con distancia del simulador solar ABET..... | 41 |
| Tabla 2.5 Cantidad utilizada de reactivos para la celda foto-electroquímica. | 43 |
| Tabla 3.1 Parámetros obtenidos morfológicamente | 66 |
| Tabla 3.2 Lista de minerales ordenadas por espaciamentos (d) usando Cu_{ka1} por 2θ de 1.54056 Å | 69 |
| Tabla 3.3 Datos obtenidos de la curva I-V para las muestras de TiO_2 amorfo..... | 79 |
| Tabla 3.4 Eficiencia de Foto-conversión calculada para cada muestra de TiO_2 sin calcinar (estructura cristalina amorfa). | 80 |
| Tabla 3.5 Datos obtenidos de la curva de voltametría lineal para las muestras calcinadas a 550 °C..... | 81 |
| Tabla 3.6 Eficiencia de Foto-conversión calculada para cada muestra de TiO_2 calcinada a 550 °C..... | 82 |
| Tabla 6.1 Resumen según el nombre de las muestras de nanotubos de TiO_2 obtenidas a 50 V durante 20 horas. | 89 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Nanoestructuras clasificadas por su dimensión 0D, 1D, 2D y 3D..... | 4 |
| Figura 1.2 Características benéficas de los nanotubos: (a) confinamiento del tamaño (transporte de carga direccional), (b) superficie atómicamente curvada (propiedades químicas y físicas modificadas), (c) separación de electrón-agujero (mayor eficiencia de los dispositivos de separación de carga), (d) intercalación iónica (baja difusión en baterías, dispositivos electrocrómicos), (e) la unión tipo p-n y las estructuras núcleo-cáscara (separación eficiente de carga), (f) funcionalidad modificada (para la absorción de luz de DSSCs, sensores químicos), (g) estructura de electrodo interdigitada, y (h) pequeños volúmenes confinados con alta longitud de observación (por ejemplo, detección de volumen de alta sensibilidad / baja cantidad de analito)..... | 6 |
| Figura 1.3 Dióxido de Titanio como mineral en sus tres diferentes estados: a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita..... | 7 |
| Figura 1.4 Geometría de estructuras cristalinas de TiO ₂ en estado Rutilo, Anatasa y Brookita. (Fuente: M. Shang-Di, W.Y. Ching, Phys. Rev. B51 (1995) 13023). | 8 |
| Figura 1.5 Tendencia de la investigación: Número de publicaciones de artículos de investigación en el campo de los nanotubos de TiO ₂ separados por diferentes enfoques de fabricación (anodización auto-organizada, síntesis hidrotérmica y otros enfoques) en el período 2000-2012 según "Scopus (Elsevier) "..... | 9 |
| Figura 1.6 Esquema resumido de diferentes tipos de síntesis de nanotubos de TiO ₂ a) esquema de síntesis, b) morfología típica (SEM, TEM), c) propiedades u observaciones (Lee K., 2014)..... | 11 |
| Figura 1.7 Etapas en la formación de nanotubos de TiO ₂ mediante anodización catódica (a) oxidación del Titanio, (b) hidrólisis del agua, (c) capa de óxidos, (d) intercambio de fluoruros, (e) formación de poros, (f) disolución de la capa de óxido y (g) nanotubos ordenados. ... | 12 |
| Figura 1.8 Curva de densidad de corriente versus tiempo durante la anodización de Titanio. | 14 |
| Figura 1.9 Resumen de composición de electrolito y voltajes de anodización como diámetros, largo, y área superficial resultante de los nanotubos de Titanio (Xiao P., 2007). | 16 |
| Figura 1.10 Imagen SEM de nanotubos de TiO ₂ preparados (a) 0.1 M HF solución ácida a 20 V (b) 1 M NaHSO ₄ contenido 0.1 M KF a 20 V y (c) etilenglicol contenido 0.25%NH ₄ F a 60 V por 1 hora. | 16 |

| | |
|---|----|
| Figura 1.11 Efecto de la concentración de HF para la obtención de nanotubos de TiO ₂ anodizados a 60 V por 70 h en un electrolito DMSO conteniendo (a) 2% HF, (b) 4% HF, y (d) 6% HF (Yoriya S. B. M., 2007)..... | 17 |
| Figura 1.12 Variación de largo de nanotubos de TiO ₂ en función de la concentración de HF en DMSO para 40 y 60 V a 70 h de anodización (Yoriya S. B. M., 2007)..... | 18 |
| Figura 1.13 Gráfico de columna de concentración de Titanio anodizado con electrolito DEG-HF-H ₂ O a varias concentraciones de HF y H ₂ O, y tiempo de anodización de 24 h a 48 h (Yoriya S. C. A., 2016)..... | 18 |
| Figura 1.14 Imágenes FESEM de nanotubos de TiO ₂ formados por anodización a 20 V por 45 min en Etilenglicol +0.2 wt% NH ₄ F solución con diferentes contenidos de agua (Raja K.S., 2007)..... | 20 |
| Figura 1.15 Variación del largo de nanotubos de TiO ₂ en función de diferentes concentraciones de agua des ionizada sobre un electrolito de 2% HF-DMSO para 40 V a 40 h de anodización (Yoriya S. B. M., 2007)..... | 21 |
| Figura 1.16 Curva I-V de anodización de titanio sobre electrolito con diferentes pHs: (a) pH 3, (b) pH 5 y (c) pH 7 (Sreekantan S. L. Z., 2009)..... | 22 |
| Figura 1.17 Densidad de corriente versus tiempo variando la temperatura de anodización de 20, 40, 50 y 60 °C con una duración de 6 horas (Liu X., 2013). | 23 |
| Figura 1.18 Diámetro y largo de los nanotubos resultantes a diferentes condiciones (Liu X., 2013) | 23 |
| Figura 1.19 Morfología de los nanotubos de TiO ₂ con respecto al tiempo de anodización. Vista frontal de los nanotubos de TiO ₂ preparados a 45 V para (a) 4 h, (b) 8 h y (c) 16 h.25 | |
| Figura 1.20 Variación del largo de nanotubos de TiO ₂ en función del tiempo sobre un electrolito de 2% HF-DMSO para 40 V como voltaje de anodización con 0%, 3% y 5% de agua des-ionizada (Yoriya S. B. M., 2007)..... | 26 |
| Figura 1.21 Tamaño de nanotubos de TiO ₂ anodizados a diferentes voltajes (Sreekantan S. H. R., 2009). | 26 |
| Figura 1.22 Variación del largo de nanotubos de TiO ₂ en función del voltaje sobre un electrolito de 2% HF-DMSO a 40 h de anodización (Yoriya S. B. M., 2007)..... | 27 |
| Figura 1.23 Imágenes FESEM de nanotubos preparados sobre un electrolito que contienen 0.45 wt% de NH ₄ F y 1 mL 1 M de LiOH (a) anodizado y recocido, (b) 200 °C, (c) 400 °C y (d) 600 °C. (Taib M. A. A., 2016)..... | 28 |
| Figura 1.24 XRD de nanotubos de TiO ₂ sin calcinar y calcinado en horno a diferentes temperaturas (LiOH/EG electrolito a 60 V por 30 min) (Taib M. A. A., 2016)..... | 29 |

| | |
|---|----|
| Figura 1.25 Set-up experimental para la celda PEC con una solución de 1 M KOH. (Taib M. A. A., 2016)..... | 30 |
| Figura 1.26 Barrido de voltaje con velocidad constante, relación lineal entre el tiempo y el voltaje (izquierda), perturbación debido a la reacción química con respecto al voltaje (derecha). | 31 |
| Figura 1.27 Esquema celda foto-electroquímica, a) sistema de medición de voltamperometría lineal, b) etapas del proceso..... | 31 |
| Figura 1.28 Cambio en la corriente al aumentar la velocidad de barrido de voltaje..... | 32 |
| Figura 2.1 Celda de anodización diseñada para la formación de nanotubos sobre una lámina de Titanio de 15x15 [mm]. | 34 |
| Figura 2.2 Montaje diseñado para la formación de nanotubos de TiO ₂ a temperatura ambiente mediante anodización catódica. | 36 |
| Figura 2.3 Sistema ánodo cátodo para la celda construida..... | 37 |
| Figura 2.4 Equipos utilizados a) baño térmico Polyscience, b) horno Labtech..... | 38 |
| Figura 2.5 Diseño de Celda Foto-electroquímica para muestras de TiO ₂ a) vista frontal, b) luz incidente..... | 39 |
| Figura 2.6 Espectro de emisión del simulador solar ABET obtenido con el espectroradiómetro..... | 40 |
| Figura 2.7 Gráfico de Irradiancia [W/m ²] emitida por el simulador solar Abet versus la distancia entre el foco y el punto de medición..... | 41 |
| Figura 2.8 Fotografía de celda foto-electroquímica con mecanismo de tres electrodos sobre 1000 W/m ² | 42 |
| Figura 2.9 Esquema de medición del potencióstato para la celda foto-electroquímica con un sistema de tres electrodos denominados WE (working electrode), RE (reference electrode) y CE (counter electrode). | 43 |
| Figura 3.1 Curva densidad de corriente versus tiempo en el proceso de anodización a 50 Volt para diferentes temperaturas. | 45 |
| Figura 3.2 Fotografías de muestras de TiO ₂ antes de ser calcinadas a) TiO ₂ _210716 a 20 °C, b) TiO ₂ _140716 a 10 °C, c) TiO ₂ _190716 a 0 °C, d) TiO ₂ _040816 a -10 °C y e) TiO ₂ _170816 a -20 °C..... | 46 |
| Figura 3.3 Fotografías de muestras de TiO ₂ calcinadas a 550 °C; a) TiO ₂ _210716 a 20 °C, b) TiO ₂ _140716 a 10 °C, c) TiO ₂ _190716 a 0 °C, d)TiO ₂ _040816 a -10 °C y e)TiO ₂ _170816 a -20 °C | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.4 Fotografías de muestras de nanotubos de Titanio amorfo, luego de ser utilizadas como foto-electrodo a) TiO ₂ _030816 a 20 °C, b) TiO ₂ _180716 a 10 °C, c) TiO ₂ _140416 a 0 °C, d) TiO ₂ _020815 a -10 °C y e) TiO ₂ _251115 a -20 °C..... | 48 |
| Figura 3.5 Fotografías de muestras calcinadas a 550 °C luego de ser utilizadas como foto-electrodo a) TiO ₂ _210716 a 20 °C, b) TiO ₂ _140716 a 10 °C, c) TiO ₂ _190716 a 0 °C, d) TiO ₂ _040816 a -10 °C y e) TiO ₂ _170816 a -20 °C. | 48 |
| Figura 3.6 Imágenes SEM de geometría basal de los nanotubos de TiO ₂ a) TiO ₂ _301115 a -10 °C, b) TiO ₂ _111115 a 0 °C y c) TiO ₂ _191015 a 20 °C. | 49 |
| Figura 3.7 Imágenes SEM que muestran el largo de los nanotubos de TiO ₂ obtenidos a) TiO ₂ _261115 a -20 °C, b) TiO ₂ _301115 a -10 °C, c) TiO ₂ _111115 a 0 °C, d) TiO ₂ _171115 a 10 °C y e) TiO ₂ _191015 a 20 °C. | 50 |
| Figura 3.8 Imágenes SEM que muestran el diámetro frontal de los nanotubos de TiO ₂ a) y b) TiO ₂ _191015 a 20 °C, c) y d) TiO ₂ _171115 a 10 °C, e) y f) TiO ₂ _111115 a 0 °C, g) y h) TiO ₂ _301115 a -10 °C, i) y j) TiO ₂ _261115 a -20 °C..... | 52 |
| Figura 3.9 Imagen SEM muestra las grietas en las matrices de nanotubos de TiO ₂ a) TiO ₂ _191015 a 20 °C, b) TiO ₂ _171115 a 10 °C, c) TiO ₂ _111115 a 0 °C, d) TiO ₂ _301115 a -10 °C y e) TiO ₂ _261115 a -20 °C. | 53 |
| Figura 3.10 Imagen SEM muestra las barreras de óxidos subyacentes en las matrices de nanotubos de TiO ₂ a) TiO ₂ _111115 a 0 °C y b) TiO ₂ _301115 a -10 °C. | 54 |
| Figura 3.11 Imágenes TEM muestras de TiO ₂ diluidas en agua destilada a) TiO ₂ _171115 a 10 °C, b) TiO ₂ _190215 a 20 °C, c) TiO ₂ _190215 a 20 °C y d)TiO ₂ _190215 a 20 °C..... | 55 |
| Figura 3.12 Estructura cristalina de la anatasa TiO ₂ a) rompimiento de Enlaces Ti - O; (b) vista esquemática del fragmento (Chen W. G. X., 2007)..... | 56 |
| Figura 3.13 Estructura cristalina de la anatasa TiO ₂ celda tetragonal (cara [101]). | 56 |
| Figura 3.14 Imagen TEM a escala de 10 nm de la muestra TiO ₂ _111115 anodizada a 0 °C (a) imagen ampliada (b) imagen real, cara (200). | 57 |
| Figura 3.15 Imágenes TEM nanotubos de TiO ₂ a) TiO ₂ _261115 a -20 °C, b) TiO ₂ _301115 a -10 °C, c) TiO ₂ _111115 a 0 °C, d) TiO ₂ _171115 a 10 °C y e) TiO ₂ _191015 a 20°C..... | 58 |
| Figura 3.16 Imágenes TEM de radio frontal de nanotubos de TiO ₂ a) TiO ₂ _261115 a -20 °C, b) TiO ₂ _111115 a 0 °C, c) TiO ₂ _171115 a 10 °C y d) TiO ₂ _191015 a 20 °C. | 59 |
| Figura 3.17 Histograma de diámetros internos de nanotubos de TiO ₂ obtenidos con imágenes SEM y TEM a) TiO ₂ _161115 a -20 °C, b) TiO ₂ _301115 a -10 °C, c) TiO ₂ _111115 a 0 °C, d) TiO ₂ _171115 A 10 °C, e) TiO ₂ _181015 a 20 °C. | 63 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.18 Histograma de medidas de grosor de las paredes de nanotubos de TiO ₂ obtenidos a través de imágenes TEM y SEM a) TiO ₂ _161115 a -20 °C, b) TiO ₂ _301115 a -10 °C, c) TiO ₂ _111115 a 0 °C, d) TiO ₂ _171115 A 10 °C, e) TiO ₂ _181015 a 20 °C.. | 66 |
| Figura 3.19 Dibujo en 3-D: radio de nanotubos de TiO ₂ con los parámetros obtenidos a) -20 °C, b) -10 °C, c) 0 °C, d) 10 °C, e) 20 °C. | 67 |
| Figura 3.20 Dibujo en 3-D largo de nanotubos de TiO ₂ con los parámetros obtenidos a) -20 °C, b) -10 °C, c) 0 °C, d) 10 °C, e) 20 °C. | 67 |
| Figura 3.21 XRD de la lámina del Titanio utilizado para la anodización, Titanio JCPDS 441294 a=2,95, b=2,95, c=4,68, α=90, β=90, γ=120 (Hexagonal). | 70 |
| Figura 3.22 XRD de muestra TiO ₂ _170816 anodizada a -20°C y calcinada a 550°C utilizada como foto-electrodo, Anatasa JCPDS 011198 a=3,77, b=3,77, c=9,48, α=90, β=90, γ=90, (Hexagonal) y Titanio JCPDS 020406 a=3,77, b=3,77, c=9,48, α=90, β=90, γ=90, (Tetragonal). | 71 |
| Figura 3.23 Densidad de Corriente versus potencial en una solución de 1 M de KOH iluminada a AM 1.5 (1000 W/m ²) utilizando como foto-electrodo muestras calcinada a 550 °C. La muestra TiO ₂ _210716 anodizada a 20 °C con velocidad de barrido de a) 1500 mV/seg, b) 1000 mV/seg, c) 500 mV/seg, d) 100 mV/seg, e) 10 mV/seg. | 75 |
| Figura 3.24 Voltamperometría de barrido lineal para las muestras de TiO ₂ amorfo sobre una solución de 1 M de KOH iluminadas a 1000 W/m ² a 5 mV/seg. | 78 |
| Figura 3.25 Foto-conversión de la eficiencia para las muestras de TiO ₂ amorfo sobre una solución de 1 M de KOH iluminadas a 1000 W/m ² . | 79 |
| Figura 3.26 Voltamperometría de barrido lineal para las muestras de TiO ₂ calcinadas a 550 °C sobre una solución de 1 M de KOH iluminadas a 1000 W/m ² a 5 mV/seg. | 80 |
| Figura 3.27 Foto-conversión de la eficiencia para las muestras de TiO ₂ calcinadas a 550 °C sobre una solución de 1 M de KOH iluminadas a 1000 W/m ² . | 81 |

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología alude un estudio a una escala de longitud. “Nano” es un prefijo que significa “mil millones”. La unidad de medida que se usa en la nanotecnología es el nanómetro que equivale a una milmillonésima parte de un metro.

El diámetro de un cabello mide alrededor de 80.000 nanómetros. Una dimensión de 100 nanómetros es importante para la nanotecnología porque bajo este límite se pueden observar nuevas propiedades en la materia, principalmente, debido a las leyes de la Mecánica Cuántica.

La nanotecnología nos acompaña, desde los conocimientos prequímicos del mundo antiguo hasta el momento en que Richard Feynman planteara la metáfora de la intervención atómica de la materia: “Hay mucho lugar en el fondo”.

Un ejemplo del uso de la nanotecnología temprana es la copa de Licurgo, un bello objeto de vidrio (expuesta en el Museo Británico de Londres) que contiene partículas de oro y plata de unos 50-70 nanómetros (10^{-9} metros) de diámetro, distribuidas en el interior del vidrio. Estas nanopartículas hacen que la copa se vea verde cuando se ilumina con luz reflejada, y roja con luz transmitida (por ejemplo, al situar una fuente de luz en su interior).

La escala nano produce cambios rotundos en las propiedades de los materiales, como dureza, conductividad, color, magnetismo, entre otras, por lo cual resulta interesante estudiar la síntesis de estos nanomateriales, los cuales pueden ser por métodos químicos o físicos. La nanotecnología ha sido estudiada desde el año 1959 en sus inicios por Richard Feynman, los estudios en nanotecnología siguen estando presente hasta la actualidad.

Estos nanomateriales pueden ser caracterizados por microscopios de alta resolución (SEM, TEM, FESEM, STEM, y más), técnicas para analizar su composición química (XRD, XPS), y diferentes equipos dependiendo de las propiedades que se requieran analizar. Las aplicaciones más comunes utilizadas por empresas consisten en baterías, electrodomésticos, recubrimientos, dispositivos móviles de comunicación, cosméticos, filtros de agua, protección solar, pinturas, y más.

CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1 Propósito del trabajo

El método de síntesis estudiado en esta tesis es el método de anodización catódica con la utilización de Titanio, esto con el fin de obtener nanotubos de dióxido de titanio TiO_2 . Las matrices altamente ordenadas de nanotubos de TiO_2 , son de considerable interés actualmente debido a las prometedoras aplicaciones en muchos campos, incluyendo detección de gases, celdas solares y, en particular, la generación solar de hidrógeno mediante foto-electrólisis del agua. En 1972 se logró descomponer agua, para así obtener pequeñas cantidades de hidrógeno en una celda con un ánodo de TiO_2 , a la luz solar. Lo que se propone en esta tesis es construir una celda foto-electroquímica, que consiste en un dispositivo que permite la generación simultánea de energía eléctrica de una sustancia química de interés, mediante una reacción electroquímica inducida por el conocido efecto fotoeléctrico. Es la energía proporcionada en forma de luz la que genera las reacciones químicas. La celda foto-electroquímica es el elemento principal del sistema. En este caso, se utilizará una celda constituida de tres electrodos, por un electrodo de trabajo (WE), que corresponde al material fotoactivo que se quiere estudiar, en este caso TiO_2 , un segundo electrodo conocido como contraelectrodo (CE) que consta de un electrodo de platino y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia (RE). Para evaluar la respuesta de un foto ánodo bajo iluminación, se usará un potenciostato, el cual medirá la corriente generada en la celda foto-electroquímica.

La síntesis de estas nanoestructuras, están siendo estudiadas, en busca de aumentar la eficiencia de las celdas foto-electroquímicas, por lo que se estudiará la dependencia de la temperatura en la síntesis de estas nanoestructuras mediante anodización catódica, la geometría, el ordenamiento y cómo afecta en la eficiencia de una celda foto-electroquímica.

1.2 Objetivos

El objetivo general de esta tesis es la síntesis y caracterización de nanotubos de dióxido de Titanio obtenidos a diferente temperatura mediante anodización catódica con aplicación en celda foto-electroquímica.

Objetivos específicos:

- (i) Síntesis y optimización de TiO_2 mediante anodización catódica en temperatura ambiente.
- (ii) Síntesis de nanotubos de TiO_2 a baja temperatura, como $10\text{ }^\circ\text{C}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$, $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y $-20\text{ }^\circ\text{C}$.
- (iii) Caracterización estructural y microestructural con XRD, SEM y TEM de las muestras de TiO_2 .
- (iv) Fabricación de celda foto-electroquímica.
- (v) Medición de propiedades foto-electroquímicas de las muestras de TiO_2 anodizadas a diferente temperatura $20\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$, $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y $-20\text{ }^\circ\text{C}$.
- (vi) Calcular la eficiencia de la celda foto-electroquímica con foto-electrodo de TiO_2 .

1.3 Nanoestructuras

Consideramos nanomateriales a aquellos que tienen componentes estructurados con al menos una dimensión menor que 100 nm . Los materiales que tienen una dimensión en la nanoescala y las otras dos dimensiones extendidas se denominan capas, tales como películas delgadas o recubrimientos con espesores de nanoescala.

Entre los materiales nanoescalares en dos dimensiones, con una dimensión extendida, podemos mencionar el grafeno, los nanocables, nanotubos, nanofibras y biopolímeros. En cambio, los que son nanoescalares en sus tres dimensiones son las partículas, por ejemplo, así como los precipitados, los coloides y los puntos cuánticos, que son diminutas partículas de materiales semiconductores.

Los nanomateriales pueden ser de dimensión cero (por ejemplo, nanopartículas), unidimensionales (nanovarillas o nanotubos), o bidimensionales (usualmente realizadas

como películas delgadas) y tridimensionales (nanocrisales). Los cuatro tipos más importantes de nanoestructuras se ilustran esquemáticamente en la Figura 1.1.

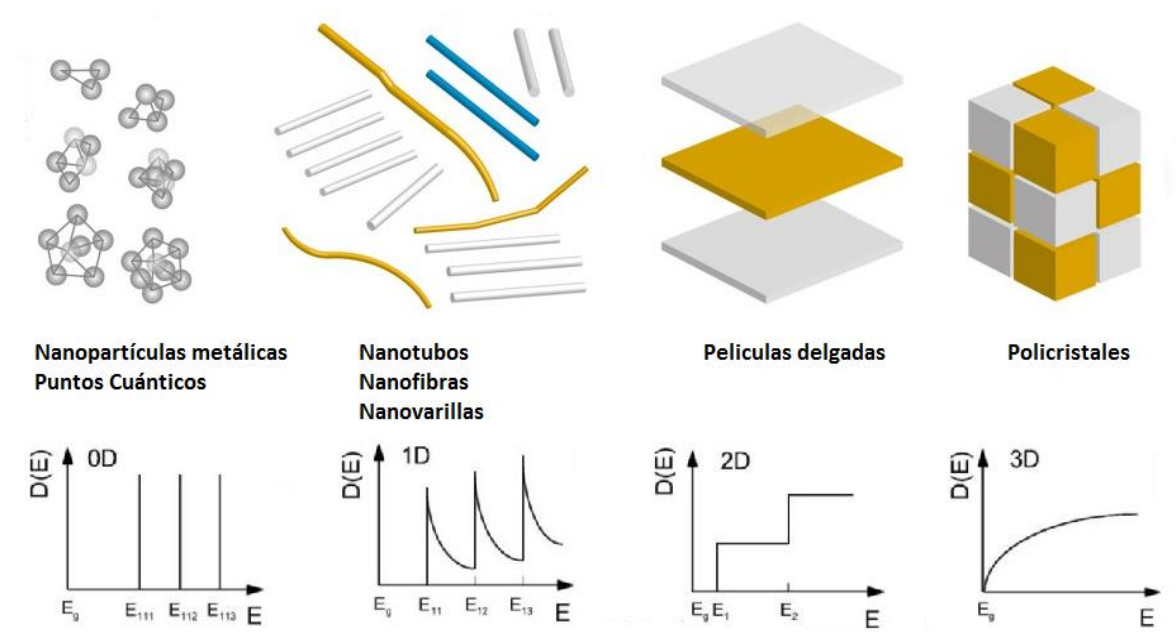


Figura 1.1 Nanoestructuras clasificadas por su dimensión 0D, 1D, 2D y 3D.

El interés en aplicar esta tecnología en el campo de las celdas solares foto-electroquímicas se basa en que un foto-electrodo sintetizado empleando nanotecnología podría aumentar considerablemente la eficiencia de una celda foto-electroquímica (PEC).

Un material nanoestructurado contiene un área superficial real extremadamente grande en contacto con la solución, lo que permite una mayor absorción de la radiación incidente sobre el mismo y también una mayor superficie disponible para llevar a cabo el proceso de transferencia de carga hacia la solución, por lo que se esperan mejoras en el rendimiento de una PEC a base de un foto-electrodo confeccionado empleando nanotecnología.

1.4 Nanotubos

Los nanotubos son tubos largos laminados, suelen ser de unos pocos nanómetros de diámetro y varios micrómetros a centímetros de largo.

En 1991, Iijima informó sobre la formación de nanotubos de carbono usando una simple reacción de descarga de arco que llevó a una disposición del material en algunos tubos micrométricos largos con un diámetro de unos pocos nanómetros. Esto resultó ser un hito en la ciencia de los materiales y la tecnología. Sólo unos pocos años más tarde, se informó que una serie de óxidos de metales de transición formaban arreglos nanotubulares cuando el polvo de óxido se calentaba en soluciones alcalinas calientes, ya sea por simple refluj o bajo presión moderada en un autoclave. La razón principal de este interés es, salvo curiosidad científica, el impacto económico previsto en forma de aplicaciones basadas en factores físicos y químicos específicos de estas estructuras unidimensionales. Han sido investigadas por su alta movilidad de electrones y gran área superficial.

Comparado con otros óxidos metálicos, los nanotubos de TiO_2 han atraído considerable atención debido a su excelente estabilidad química, bajo costo y amigables con el medio ambiente. Debido al ancho de banda del semiconductor TiO_2 se encontró interés inmediato, principalmente debido a la perspectiva de usar las estructuras para mejorar las propiedades en celdas solares de tipo Gratzel y materiales fotocatalíticos.

En la Figura 1.2 se muestran las importantes propiedades de su geometría tubular.

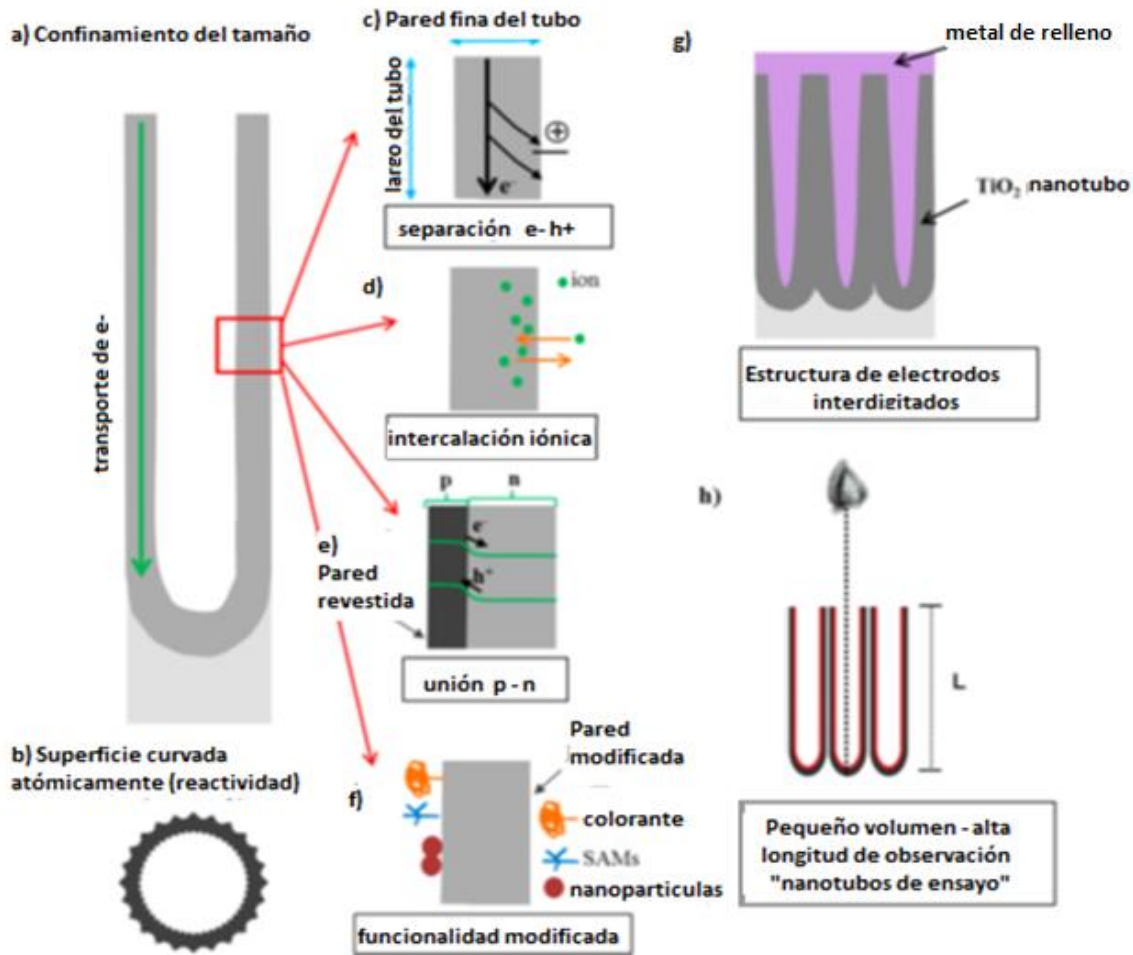


Figura 1.2 Características benéficas de los nanotubos: (a) confinamiento del tamaño (transporte de carga direccional), (b) superficie atómicamente curvada (propiedades químicas y físicas modificadas), (c) separación de electrón-agujero (mayor eficiencia de los dispositivos de separación de carga), (d) intercalación iónica (baja difusión en baterías, dispositivos electrocrómicos), (e) la unión tipo p-n y las estructuras núcleo-cáscara (separación eficiente de carga), (f) funcionalidad modificada (para la absorción de luz de DSSCs, sensores químicos), (g) estructura de electrodo interdigitada, y (h) pequeños volúmenes confinados con alta longitud de observación (por ejemplo, detección de volumen de alta sensibilidad / baja cantidad de analito).

1.5 ¿Por qué dióxido de Titanio (TiO₂)?

El titanio es un metal de transición con estructura cristalina hexagonal y aspecto plateado, dentro de sus propiedades se encuentra su elevada dureza, el tener puntos de ebullición y fusión elevados y ser buenos conductores de la electricidad y el calor.

El dióxido de Titanio TiO_2 ocurre en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica), la última de éstas es la menos abundante. Estas se muestran en la Figura 1.3.

El dióxido de titanio rutilo y el dióxido de titanio anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos.

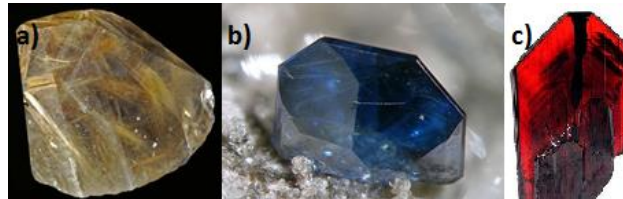


Figura 1.3 Dióxido de Titanio como mineral en sus tres diferentes estados: a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita.

La mayoría de los estudios sobre foto-electrodos se basan en el TiO_2 como material semiconductor tipo-N. Las características que hacen que el TiO_2 sea uno de los óxidos semiconductores preferidos por ser un material termodinámicamente estable ante la corrosión y foto-corrosión en soluciones acuosas a cualquier pH, sensible a la radiación y en estado excitado reaccionan con el agua. Es un material económicamente accesible, abundante, no perjudicial para la salud y el medio ambiente y por último, es un material no soluble en soluciones acuosas tanto alcalinas como ácidas, por lo que un foto-electrodo a base de TiO_2 no será disuelto por el medio.

Entre los óxidos de metales de transición, particularmente la capacidad de producir el clásico TiO_2 semiconductor de ancho de banda en forma de nanotubos encontró interés inmediato, principalmente debido a la perspectiva de usar las estructuras para mejorar las propiedades en celdas solares de Grätzel y materiales fotocatalíticos. Estas dos aplicaciones foto-electroquímicas hicieron del TiO_2 el óxido funcional más estudiado en los últimos 30 años.

Este material puede ser sintetizado por distintos métodos físicos y químicos, y es posible transformar TiO_2 amorfo en la fase cristalina metaestable a anatasa a través de un calentamiento hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$ o ser transformada en la fase rutilo más estable termodinámicamente, calentando a temperaturas mayores a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Las fases que presentan propiedades fotocatalíticas son anatasa y rutilo, cuyas estructuras cristalinas se pueden ver en la Figura 1.4.

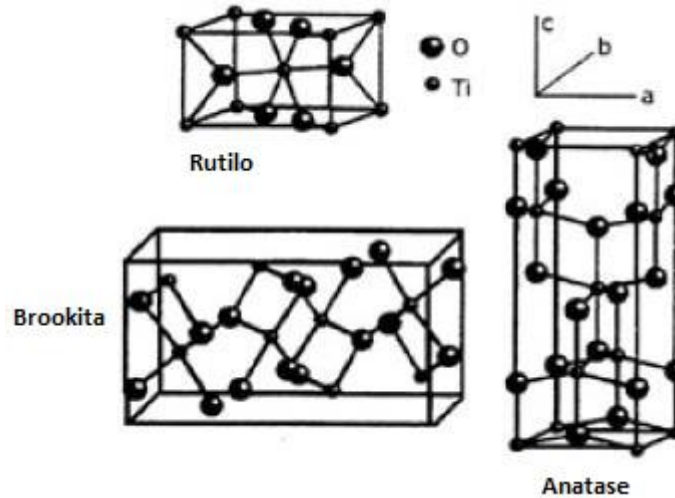


Figura 1.4 Geometría de estructuras cristalinas de TiO₂ en estado Rutilo, Anatasa y Brookita. (Fuente: M. Shang-Di, W.Y. Ching, Phys. Rev. B51 (1995) 13023).

Las propiedades electrónicas e iónicas específicas del TiO₂ dependen fuertemente de su forma cristalográfica amorfa, anatasa, rutilo y brookita. Como la anatasa muestra la mayor movilidad de electrones, ésta es en general la estructura cristalina más deseada para muchas aplicaciones de conducción de electrones, tales como celdas solares o electrodos fotocatalíticos. En vista del material monocristalino, los cristales de rutilo son mucho más fáciles de sintetizar y producir superficies definidas, y por lo tanto se caracterizan mucho mejor a nivel atómico.

Los intervalos de bandas ópticas de anatasa y rutilo se informan como 3,2 y 3,0 eV, respectivamente. Para los nanotubos de TiO₂, las muestras amorfas y de anatasa muestran un gap de banda similar de 3,2 eV. Sin embargo, se observa una magnitud y una cinética de recombinación muy diferentes en las mediciones de fotocorrientes. Estas propiedades electrónicas del TiO₂ en la geometría nanotubular son aún más importantes porque determinan la eficiencia por la cual los electrones pueden ser transferidos a lo largo del nanotubo.

1.6 Síntesis de nanotubos

En los últimos años, se han elaborado un número considerable de estrategias diferentes para sintetizar nanotubos de TiO_2 o redes de nanotubos de TiO_2 , éstas se muestran en la Figura 1.5. El método más antiguo de síntesis estudiado es por medio de anodización catódica.

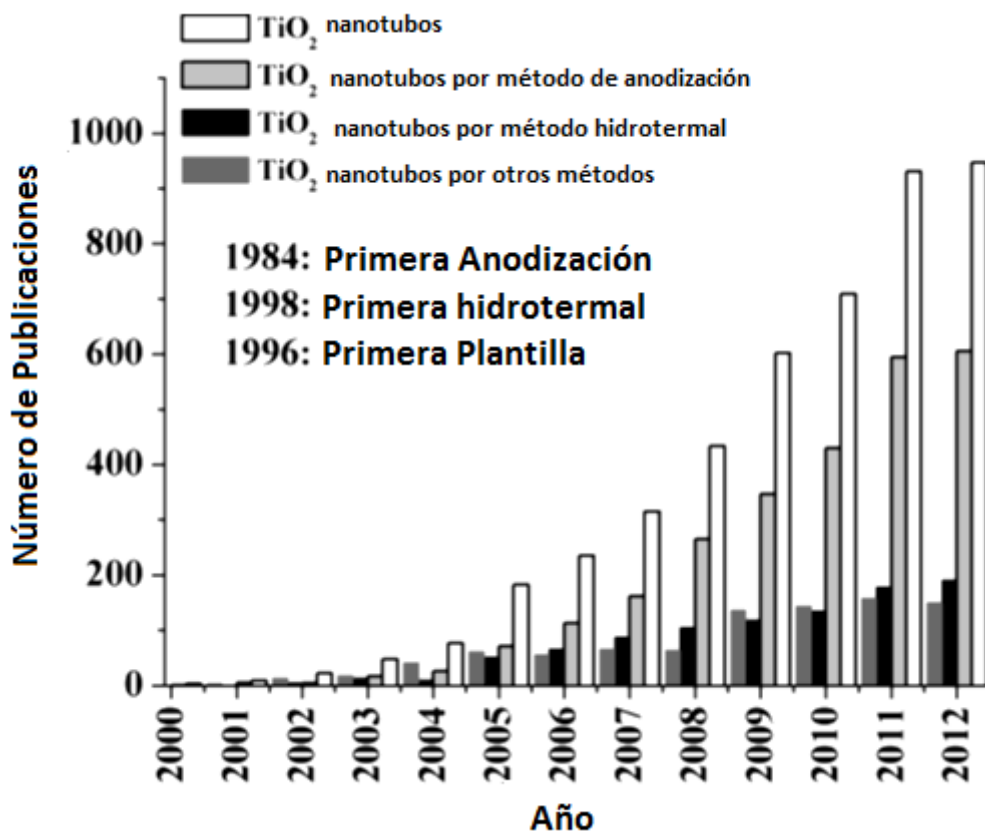


Figura 1.5 Tendencia de la investigación: Número de publicaciones de artículos de investigación en el campo de los nanotubos de TiO_2 separados por diferentes enfoques de fabricación (anodización auto-organizada, síntesis hidrotérmica y otros enfoques) en el período 2000-2012 según "Scopus (Elsevier)".

Aproximadamente uno puede dividir las rutas principales en hidrotérmicas, plantillas y anódicas.

Las plantillas para formar estructuras tubulares pueden ser moléculas únicas de relación de aspecto (tales como celulosa), o nanoestructuras organizadas definidas (tales como alúmina porosa ordenada o membranas de grabado de pistas).

Estas plantillas, a continuación, se recubren o se decoran con diversos métodos de deposición (tales como deposición de sol-gel o capa atómica (ALD)) para formar TiO_2 en forma nanotubular. Tales estructuras compuestas pueden usarse mientras el TiO_2 está en/sobre la plantilla, pero más frecuentemente la plantilla se retira (se disuelve selectivamente, se evapora, se descompone) para formar nanotubos "libres", conjuntos de nanotubos o polvo de tubo. Los enfoques libres de plantilla se basan principalmente en métodos hidro/solvotérmicos (donde se reensamblan en forma de tubos), o matrices de nanotubos que se forman por auto-organización.

Hay que tener en cuenta que los procesos de precursores de Ti y los procedimientos basados en plantillas moleculares y los enfoques hidrotérmicos resultan en tubos individuales o aglomerados sueltos de tubos o haces dispersos en una solución donde a menudo se obtiene una amplia distribución de longitudes de tubo. Para hacer uso de las estructuras en dispositivos conectados eléctricamente, los tubos se compactan generalmente a capas (similares a los polvos) sobre una superficie de electrodo. Sin embargo, esto conduce a una orientación arbitraria de los nanotubos en el electrodo, y esto, a su vez, elimina muchas ventajas de la naturaleza unidimensional de la estructura (por ejemplo, proporcionando una trayectoria directa de electrones 1D al electrodo).

El uso de plantillas alineadas o el método de anodización electroquímica de titanio metálico, típicamente en electrolitos de fluoruros diluidos, de auto-organización, conducen a una serie de nanotubos de óxido orientados perpendicularmente a la superficie del sustrato. Los tubos en la plantilla pueden ponerse en contacto de manera relativamente fácil por deposición de metal. En el caso de tubos anódicos, las capas de tubo se unen directamente a la superficie metálica y, por lo tanto, están ya conectadas eléctricamente. Además, la anodización electroquímica permite recubrir virtualmente cualquier forma de superficies de Ti (y otras de metal) con una capa de nanotubo densa y definida. En el caso de las plantillas, la forma de la plantilla (molécula o estructura alineada) determina en gran medida si se pueden obtener electrodos con un contacto posterior perpendicular a los tubos.

Las principales técnicas para obtener los principales tipos de nanotubos de TiO_2 se muestran en la Figura 1.6.

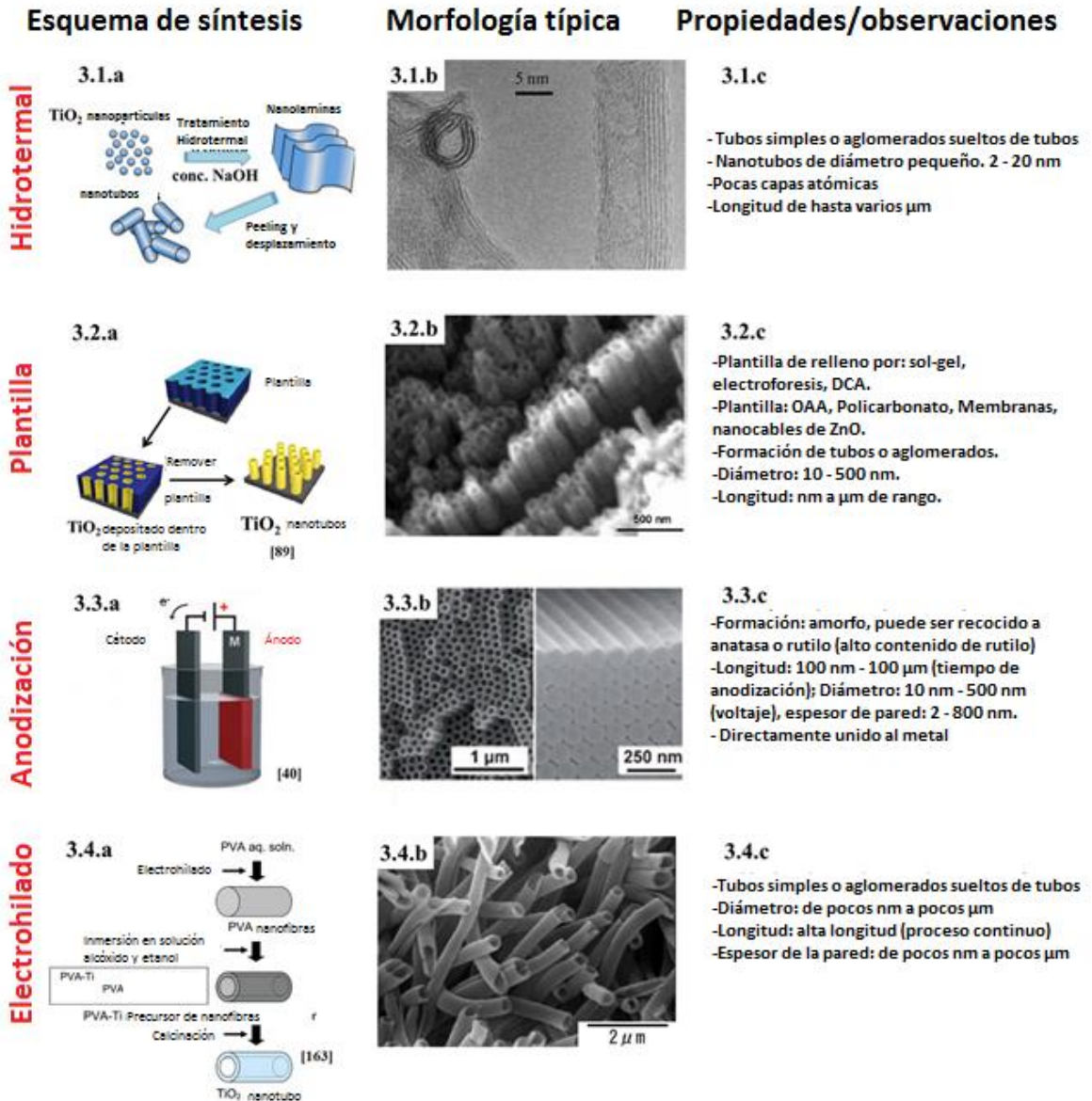


Figura 1.6 Esquema resumido de diferentes tipos de síntesis de nanotubos de TiO_2 a) esquema de síntesis, b) morfología típica (SEM, TEM), c) propiedades u observaciones (Lee K., 2014)

1.7 Método de anodización catódica

El crecimiento anódico de óxidos compactos sobre una superficie de titanio y la formación de tubos son, en un enfoque más simple, gobernados por una relación entre la formación anódica oxidada y la disolución química del óxido con una solución de fluoruros. La composición del electrolito es importante, es un proceso que depende mucho de cantidades controladas de agua y una fuente de fluoruro. Cualquiera sea el electrolito, es necesario una cantidad de electrolito, es necesario una cantidad de agua para la generación de nanotubos. Además del oxígeno, los fluoruros juegan un papel muy importante por ser el que disuelve ordenadamente el TiO_2 .

El proceso de nanotubos alineados de TiO_2 involucra reacciones de:

- Creación de óxido.
- Disolución de la capa de óxido.
- Migración de iones.

Las etapas de este proceso se pueden observar en la Figura 1.7.

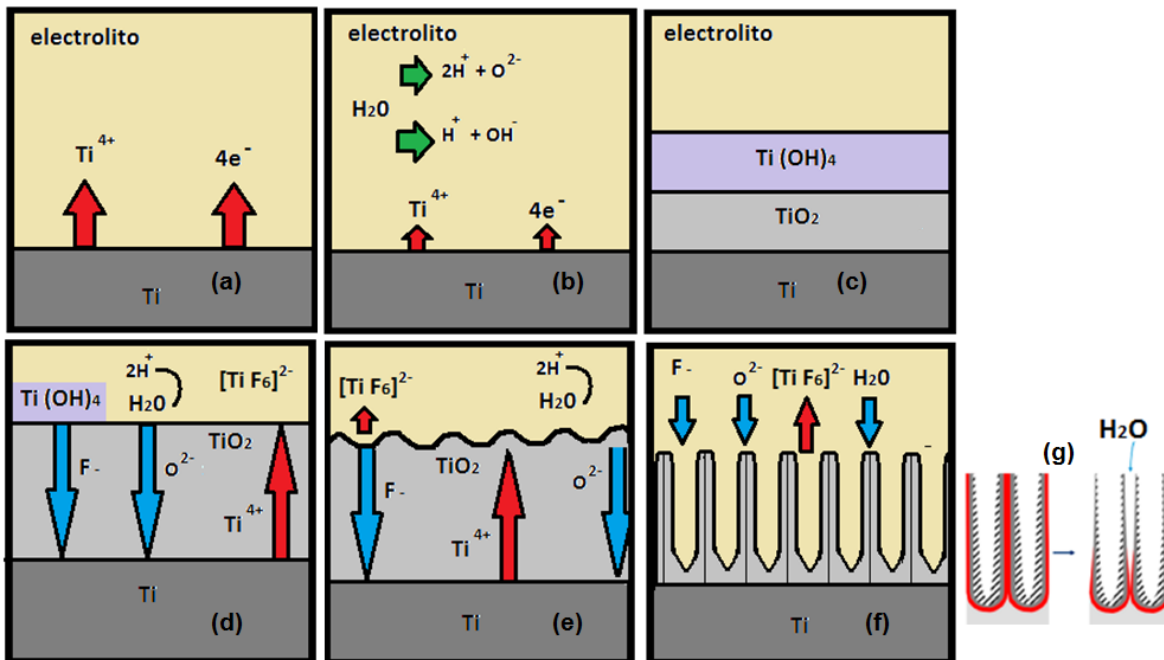
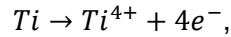
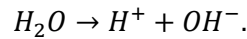
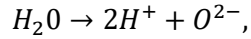


Figura 1.7 Etapas en la formación de nanotubos de TiO_2 mediante anodización catódica (a) oxidación del Titanio, (b) hidrólisis del agua, (c) capa de óxidos, (d) intercambio de fluoruros, (e) formación de poros, (f) disolución de la capa de óxido y (g) nanotubos ordenados.

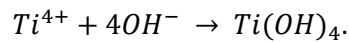
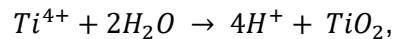
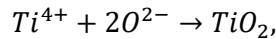
En la etapa uno el Titanio se oxida perdiendo electrones:



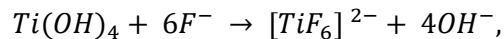
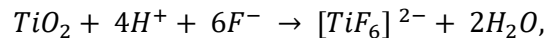
el agua se descompone por hidrólisis:



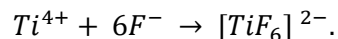
El TiO_2 puede ser formado debido a la migración de iones en el sólido, esto a través de los cationes metálicos que se recombinan con los iones de oxígeno e hidróxido, formando una capa de óxido y una capa hidratada de óxido:



Los iones metálicos oxidados reaccionan con O^{2-} – iones (hidrólisis de agua), para formar una capa de óxido. El crecimiento adicional de óxido es controlado por el transporte de iones (iones de O^{2-} y Ti^{4+}) a través del óxido creciente. Como el sistema está bajo un voltaje constante aplicado, el campo dentro del óxido es reducido progresivamente con el incremento del espesor óxido (proceso auto limitante). Esas reacciones son seguidas por los óxidos e iones de fluoruro presentes en el electrolito:



es posible también una relación directa de cationes transportados por alto campo sobre la interface electrolito óxido:



Todas estas reacciones transforman el metal en complejos fluoruros solubles $[TiF_6]^{2-}$, muy estable con un valor negativo muy alto de energía libre de Gibbs que representa la espontaneidad de la reacción $\Delta G^{\circ}_{298} = -2118,4 \text{ kJ/mol}$.

Las reacciones complejas conducen a la formación de poros que comienzan a interferir entre sí, compiten por la corriente disponible. Esto conduce bajo condiciones optimizadas una situación donde los poros comparten la corriente disponible y el auto-ordenamiento se

produce bajo condiciones de estado estacionario. Durante la anodización el crecimiento del óxido tiene lugar en la interface interior y la disolución de la capa de óxido ocurre simultáneamente (Giorgi L., 2015).

El estado estacionario es establecido cuando la tasa de crecimiento de poros en la interface de óxido metálico es igual a la velocidad de disolución de la película de óxido en la interface externa. La razón para la separación entre tubos, a diferencia de una estructura nanoporosa, puede atribuirse a la acumulación de especie de fluoruro en el tubo inferior y, por lo tanto, al establecimiento de un anión que contiene (y más soluble) estructuras de TiO_2 entre poros/tubos. En esta tesis, se trabajó con estructuras nanotubulares de TiO_2 , su crecimiento fue mediante anodización de láminas de titanio a través de polarización potencioestática. La anodización se realizó con el fin de crecer nanotubos cristalinos de TiO_2 en la superficie metálica del titanio.

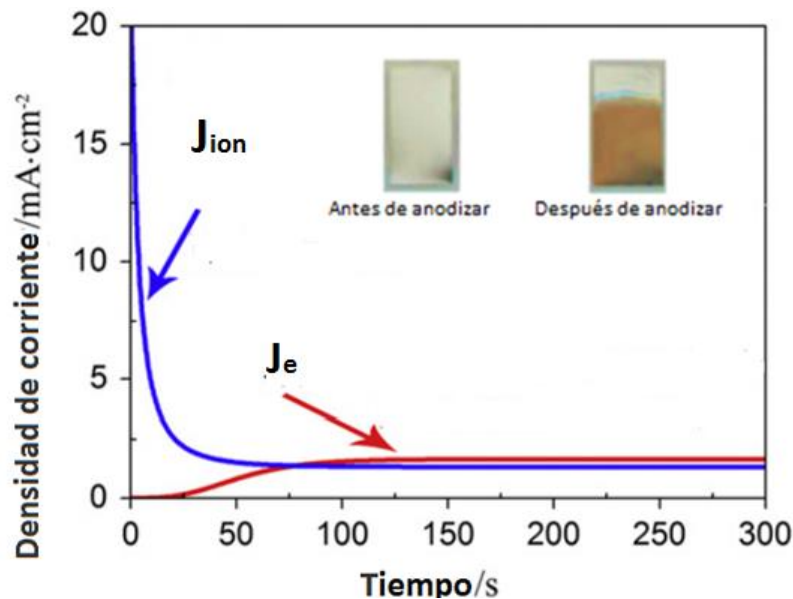


Figura 1.8 Curva de densidad de corriente versus tiempo durante la anodización de Titanio.

Esta gráfica de densidad de corriente versus tiempo es bastante común para la formación de nanotubos en el electrolito de flúor. En la etapa inicial del proceso, la densidad de corriente se eleva a un máximo y luego se reduce rápidamente a un valor mínimo. Esto se debe a la formación de una gran resistencia del óxido en la superficie de la lámina de titanio. El crecimiento adicional del óxido procede por medio de alto campo, por el cual, debido a la influencia del campo, los iones de Ti^{4+} están migrando hacia el exterior a través de la

capa inicial (reacción 1), ya a partir de la capa de TiO^- (reacción 2 y 4). Al mismo tiempo, los aniones en el electrolito (O^{2-} , OH^- y F^-) están esperando migrar hacia adentro a través de la capa de óxido. La porosificación de la primera capa de barrera sigue el proceso inicial de formación de óxido, por lo que la presencia de F^- permite suponer que tiene lugar la disolución química (se produce a través de la reacción 3).

Un estudio muestra el comportamiento de la densidad de corriente. Generalmente, las películas de óxido anódico tienen una baja conductividad eléctrica, pero una alta conductividad iónica (Chong B., 2015). Y por lo tanto, la conducción iónica es el modo predominante de transporte de carga en el campo eléctrico de alta intensidad E , que puede expresarse simplemente como:

$$J_{ion} = Ae^{-BE} = Ae^{-\frac{B\Delta V}{d}} \quad [1]$$

donde j_{ion} es densidad de corriente iónica, A y B son constantes dependientes de la temperatura, y E es el campo eléctrico, ΔV es la caída de potencial a través del óxido de barrera, d es el grosor del óxido de barrera. La densidad de corriente de anodización dentro del óxido de barrera incluye la densidad de corriente iónica j_{ion} y la densidad de corriente eléctrica j_e durante el proceso de anodización. Debido al proceso de multiplicación de electrones con el espesamiento de óxidos, la avalancha dentro del óxido crecerá exponencialmente y obedecerá ambas ecuaciones [1] [2]:

$$J_e = J_0 e^{-\alpha d} \quad [2]$$

donde α es el coeficiente de ionización de impacto, d es el espesor de óxido, J_0 es la densidad de corriente eléctrica primaria. Recientemente, muchos investigadores prestan creciente atención a la corriente eléctrica y la evolución del oxígeno para la generación de poros en nanotubos y alúmina anódica porosa.

La relación funcional de la corriente-tiempo de anodización total bajo voltaje constante y separa la corriente de anodización total en corriente iónica y corriente eléctrica. Además, se ha demostrado que la razonabilidad y fiabilidad de la derivación teórica son útiles en aspectos experimentales y teóricos, tales como el grosor crítico del óxido de barrera d , el tiempo que cuesta cuando se alcanza el grosor crítico y el coeficiente de temperatura en la clásica fórmula densidad de corriente iónica (Chong B., 2015).

1.8 Parámetros

1.8.1 Tipo de electrolito

En este estudio se utilizaron tres diferentes tipos de electrolitos, el primero compuesto de ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de potasio (KF) más bisulfato de sodio (NaHSO₄), y otro electrolito de fluoruro de amonio (NH₄F) más etilenglicol (Xiao P., 2007), como se muestra en la Figura 1.9.

| Muestras | Composición de electrolito | Voltaje (V) | Diámetro (nm) | Largo (μm) |
|----------|---------------------------------------|-------------|---------------|------------|
| TNT(HF) | 0,1 M HF | 20 | 100 | 0,5 |
| TNT(KF) | 0,1 M KF + 1.0 M NaHSO ₄ | 20 | 110 | 1,8 |
| TNT(EG) | 0,25% NH ₄ F+ Etilenglicol | 60 | 80 | 12 |

Figura 1.9 Resumen de composición de electrolito y voltajes de anodización como diámetros, largo, y área superficial resultante de los nanotubos de Titanio (Xiao P., 2007).

Se obtienen nanotubos por medio de anodización catódica, pero de diferentes características geométricas, estas se pueden observar en la Figura 1.10.

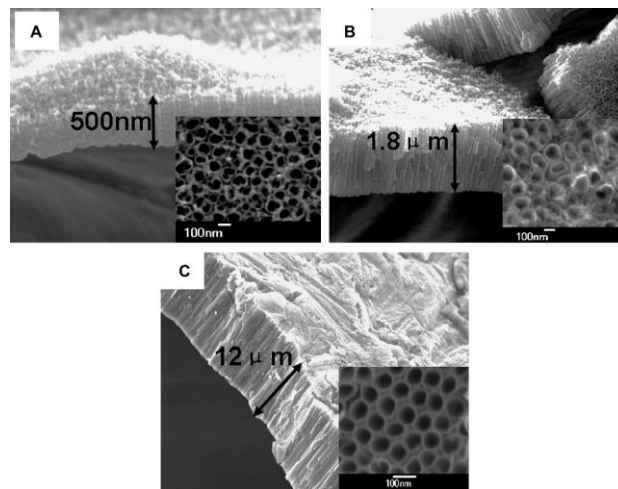


Figura 1.10 Imagen SEM de nanotubos de TiO₂ preparados (a) 0.1 M HF solución ácida a 20 V (b) 1 M NaHSO₄ contenido 0.1 M KF a 20 V y (c) etilenglicol contenido 0.25%NH₄F a 60 V por 1 hora.

La longitud de las matrices de nanotubos se ve afectada por el valor de pH y la concentración de soluciones de electrolitos.

En el electrolito que contiene ácido fluorhídrico HF de pH 1 a 2, no es posible que la longitud de los nanotubos crezca más de 500 nm como se informa en la literatura (Chen X., 2012).

En un electrolito KF a un pH de 4, ajustado por la adición de hidróxido de sodio, la longitud de los nanotubos de TiO_2 podría llegar hasta $1,8 \mu\text{m}$, similar a los datos de la literatura (Cai Q., 2005).

Mientras que en el electrolito orgánico, se crecieron nanotubos de TiO_2 mucho más largos, lo que se ha atribuido a la reducción del contenido de agua que reduce la solubilidad del TiO_2 y por lo tanto promueve el crecimiento de nanotubos más largos (Paulose M., 2006).

1.8.2 Cantidad de fluoruro

La Figura 1.11 a-c muestra el efecto de la concentración de HF en el espesor de pared de los nanotubos resultantes. Mayores concentraciones de HF da lugar a paredes más delgadas. Como se ve en la Figura 1.11 b para HF al 4,0 %, el espesor de la pared es tan delgado que los tubos son esencialmente transparentes al haz de electrones del FESEM (Yoriya S. B. M., 2007).

La presencia de Dimetil Sulfoxido (DMSO) modifica la región de carga espacial en los poros, evitando así el ataque químico lateral, dando lugar a un crecimiento de poros constante.

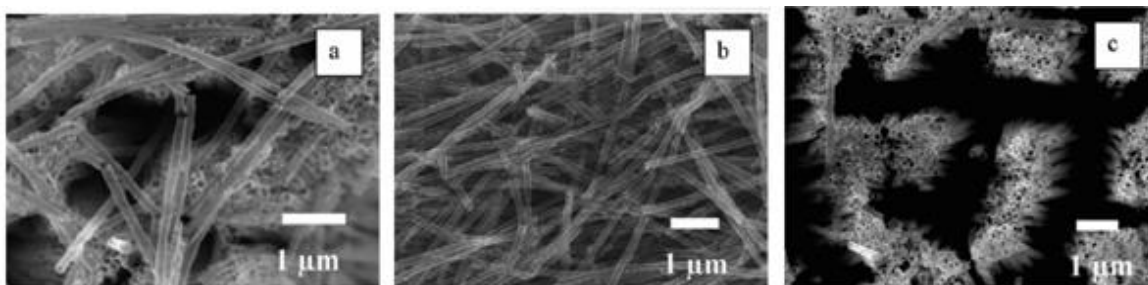


Figura 1.11 Efecto de la concentración de HF para la obtención de nanotubos de TiO_2 anodizados a 60 V por 70 h en un electrolito DMSO conteniendo (a) 2% HF, (b) 4% HF, y (d) 6% HF (Yoriya S. B. M., 2007)

La Figura 1.12 muestra los efectos de la concentración de HF en la longitud de los nanotubos. Un HF al 2,0% en electrolito DMSO produjo la longitud máxima de nanotubos para 40 y 60 V. Las concentraciones de HF superiores al 2,0% parecen dar lugar a un ataque químico relativamente más rápido del TiO_2 y, por lo tanto, en tubos más cortos que tienen paredes más delgadas. A concentraciones de HF inferiores al 2%, la tasa de crecimiento de nanotubos es tan pequeña que domina el comportamiento de formación de tubos, extendiendo las duraciones de anodización necesarias para lograr las mismas longitudes de tubo.

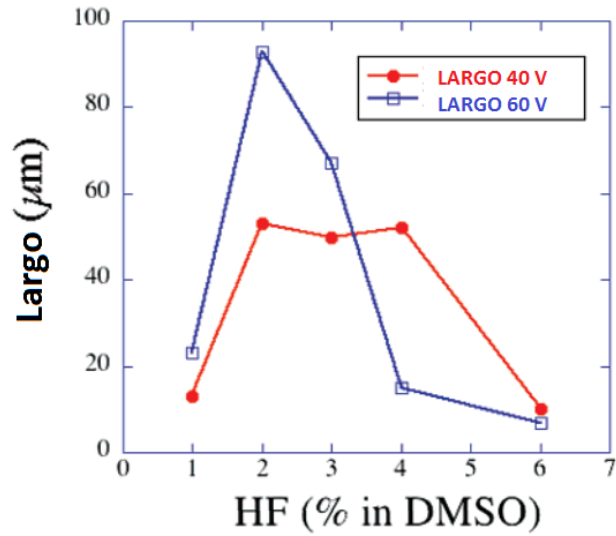


Figura 1.12 Variación de largo de nanotubos de TiO₂ en función de la concentración de HF en DMSO para 40 y 60 V a 70 h de anodización (Yoriya S. B. M., 2007).

La Figura 1.13 muestra el aumento de la concentración de titanio en función del contenido de HF y agua en el electrolito. La superposición del diagrama de superficie se ilustra ambos resultados, con una pirámide más oscura para un tiempo de 48 horas y más clara correspondiente a 24 horas.

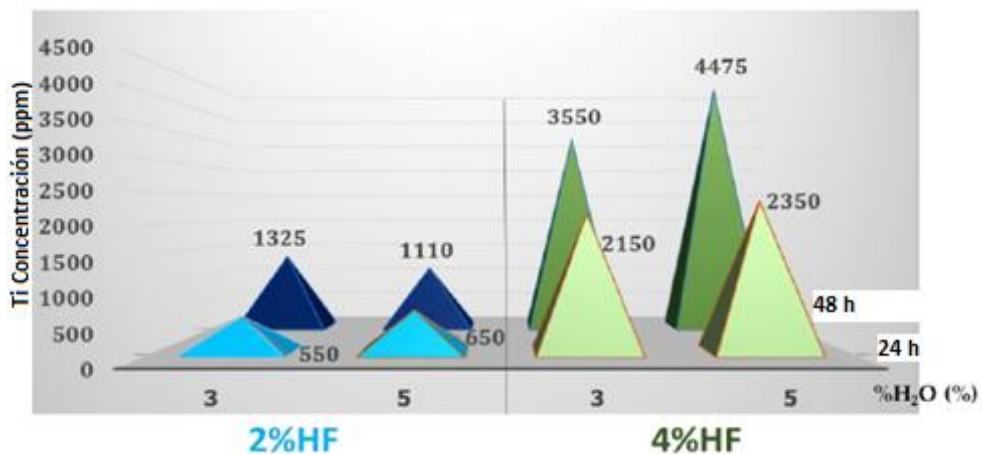


Figura 1.13 Gráfico de columna de concentración de Titanio anodizado con electrolito DEG-HF-H₂O a varias concentraciones de HF y H₂O, y tiempo de anodización de 24 h a 48 h (Yoriya S. C. A., 2016).

En este estudio se investigó la concentración de titanio para confirmar su resultado como una consecuencia directa de los diversos parámetros electrolíticos.

El experimento diseñado indica una clara evidencia de que la composición electrolítica ha mostrado su efecto de combinación sobre la concentración incrementada de Ti. A medida que aumentaba la concentración de HF, se encontró que el titanio se disolvía en el electrolito anodizado en la cantidad más alta con respecto al aumento en el contenido de agua. Esto podría explicarse por la mayor difusión y la alta movilidad de los iones de fluoruro que se mueven hacia la superficie de titanio y, por lo tanto, conduce a la mayor extracción de titanio en el electrolito. Con un tiempo de anodización prolongado, el efecto de la concentración más alta de HF es más predominante, revelando obviamente el aumento en la concentración de titanio en los electrolitos (Yoriya S. C. A., 2016).

1.8.3 Cantidad de agua

En el experimento de la literatura (Raja K.S., 2007) se muestra la morfología superficial del TiO₂ formado durante la anodización en diferentes condiciones.

La primera anodización realizada en una solución de Etilenglicol (EG) anhidro fresca dio como resultado una capa de óxido de 150-200 nm de espesor. La superficie contenía rasgos irregulares y no se podían distinguir nanoporos ordenados (Figura 1.14a).

La segunda muestra anodizada en la misma solución mostró capa nanoporosa discreta; Sin embargo, no hubo cobertura completa de la superficie anodizada con la capa de óxido como se ve en la Figura 1.14b.

La adición de 0,13% en peso de agua a la solución anhidra de EG dio como resultado la formación de una estructura nanoporosa ordenada en la primera operación, como se muestra en la Figura 1.14c.

Como se observa a partir de la figura, la formación de los nanotubos no fue uniforme en toda la superficie anodizada. La segunda serie de anodización en el contenido de agua al 0,13% en peso mostró matrices nanotubulares bien ordenadas (Figura 1.14d).

La longitud de los nanotubos fue alrededor de 500-600 nm (no se muestra en la figura). Cuando el contenido de agua se incrementó a 0,18% en peso, los nanotubos ordenados se pudieron observar en la primera ejecución propiamente tal como se observa en la Figura 1.14e.

No hubo diferencias significativas en la morfología de las matrices nanotubulares entre la primera y segunda corridas de anodización con 0,18% en peso de contenido de agua (Figura 1.14f).

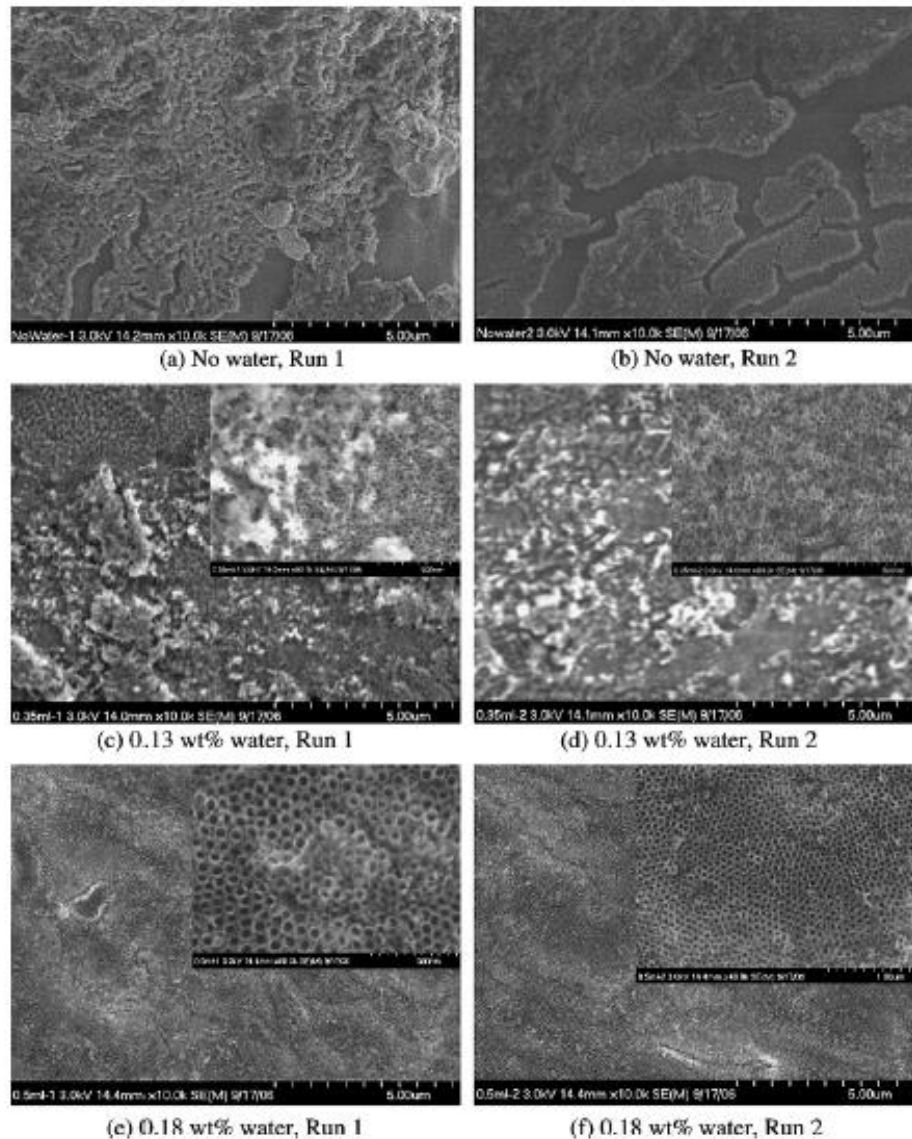


Figura 1.14 Imágenes FESEM de nanotubos de TiO₂ formados por anodización a 20 V por 45 min en Etilenglicol +0.2 wt% NH₄F solución con diferentes contenidos de agua (Raja K.S., 2007).

En este estudio se requirió una cantidad mínima de 0,18% en peso de adición de agua para formar una serie nanotubular de TiO₂ bien ordenada. El aumento del contenido de agua de la solución EG (> 0,5% en peso) mostró una mayor cantidad de cadenas en la circunferencia de los nanotubos. Los resultados subrayan la influencia del contenido de agua y la condición de pH local para formar las matrices nanotubulares ordenadas.

Otro estudio realizado explica la dependencia de la cantidad de agua en el largo de los nanotubos (Yoriya S. B. M., 2007) cuyos resultados se muestran en la Figura 1.15, esta figura muestra la longitud de las matrices de nanotubos obtenidas en función del contenido de agua en electrolitos de Ácido Fluorhídrico (HF) - Dimetilsulfóxido (DMSO) al 2,0 % anodizados a 40 V durante 40 h, mostrando una disminución en la longitud del tubo con un contenido de agua en aumento.

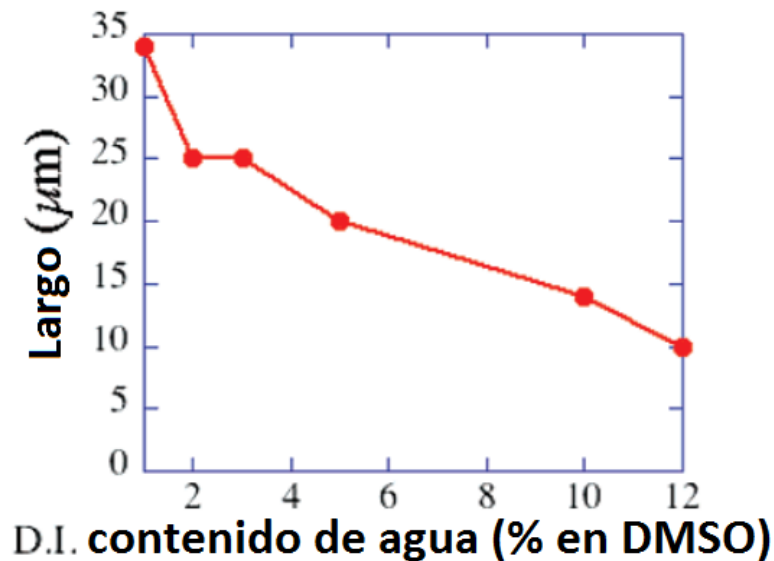


Figura 1.15 Variación del largo de nanotubos de TiO₂ en función de diferentes concentraciones de agua des ionizada sobre un electrolito de 2% HF-DMSO para 40 V a 40 h de anodización (Yoriya S. B. M., 2007).

La adición de agua al electrolito mejora mucho la adhesión entre los nanotubos y la capa de barrera de óxido subyacente. (Raja K.S., 2007)

1.8.4 pH

Aparte de la composición electrolítica, el valor del pH es también uno de los factores más importantes que afectan a la longitud de los tubos.

Está demostrada la formación de nanotubos con 1,8 μm de longitud después de 6 h de anodización en electrolito acuoso con pH 4,5-5. Según otro estudio los nanotubos no se forman cuando el valor del pH es superior a 6. En contraste, se ha demostrado que el ambiente básico (pH 8-9) es mucho más eficiente para la formación de nanotubos más largos que la condición ácida comúnmente utilizada (Sreekantan S. L. Z., 2009). Sin embargo, se ha demostrado que los nanotubos se pueden preparar no sólo en condiciones ácidas, sino también en condiciones neutras para tiempos de anodización cortos.

Los diferentes niveles de pH del electrolito conducen a diferentes perfiles de densidad de corriente, y con esto a diferentes estructuras superficiales de TiO_2 . Las densidades de corriente de lámina de Ti anodizada en función del tiempo de anodización a pH 3, 5 y 7 se muestran en la Figura 1.16a - b, respectivamente. A pH 3, en 5 minutos de la alimentación de tensión, la densidad de corriente descendió a $5,3 \text{ mA / cm}^2$.

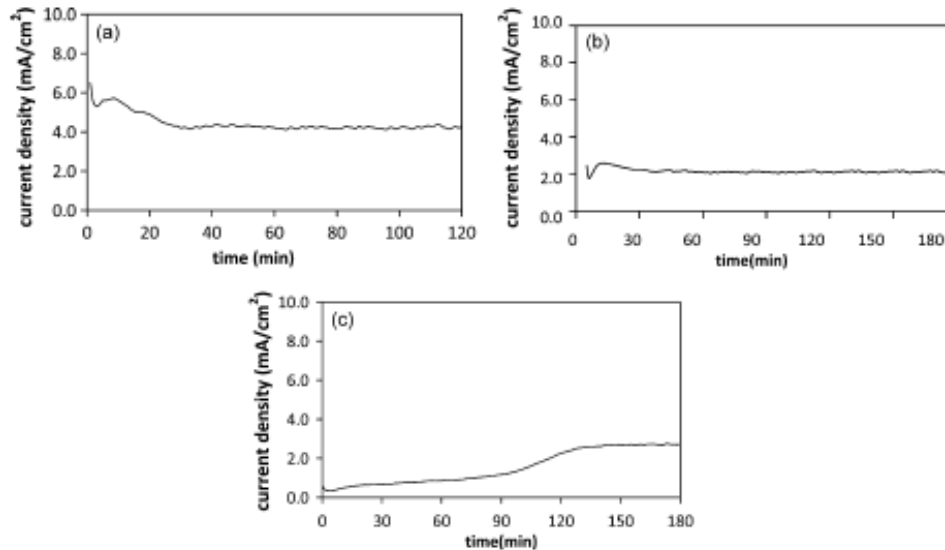


Figura 1.16 Curva I-V de anodización de titanio sobre electrolito con diferentes pHs: (a) pH 3, (b) pH 5 y (c) pH 7 (Sreekantan S. L. Z., 2009).

Como se sabe, el crecimiento de los nanotubos de óxido de Titanio es el resultado de una competencia entre la formación de óxido electroquímico en el fondo del tubo y la disolución química del óxido en la punta por iones de fluoruro.

En una solución fuertemente ácida, tanto la velocidad de crecimiento de los nanotubos en el fondo como la velocidad de disolución química en la punta aumentan y la longitud del tubo no puede aumentarse prolongando el tiempo de anodización.

Por otra parte, el aumento del valor del pH disminuirá la velocidad de disolución química, al tiempo que disminuirá la velocidad de formación de óxido electroquímico. Esto afectará a la longitud en cierta medida si la velocidad de formación de óxido electroquímico se obstaculiza más que la velocidad de disolución (Feng X., 2007).

1.8.5 Temperatura de anodización

La temperatura es un factor importante y puede influir notablemente en la formación de nanotubos de Titanio. Con una reacción a alta temperatura, la velocidad de difusión de los iones en el proceso de anodización se incrementa (Liu X., 2013). La temperatura elevada puede disminuir la viscosidad del electrolito, mejorar la disolución química y acelerar la formación electroquímica.

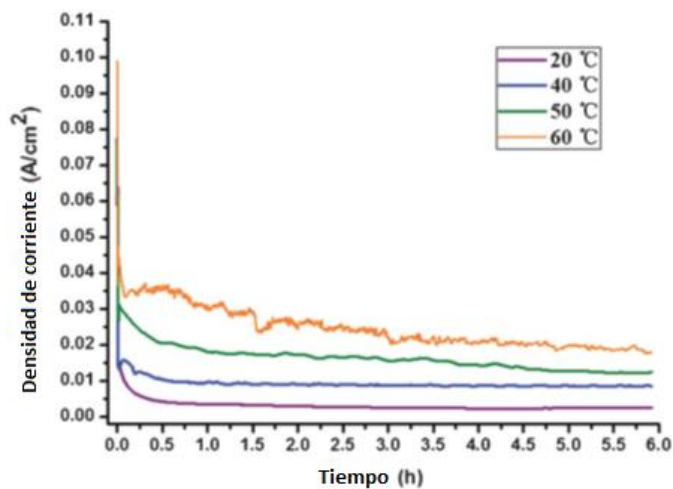


Figura 1.17 Densidad de corriente versus tiempo variando la temperatura de anodización de 20, 40, 50 y 60 °C con una duración de 6 horas (Liu X., 2013).

En la Figura 1.17 se muestra la curva característica en el proceso de anodización del Titanio. Esta curva tiene distinto comportamiento dependiendo de la temperatura ambiente en el proceso. En general se observa un aumento en la densidad de corriente al trabajar a mayor temperatura, esta curva es característica del proceso de oxidación anódica del Titanio.

La geometría de los nanotubos también se ve afectada por esta variable, como se muestra en la Figura 1.18, que muestra los datos obtenidos para el diámetro y largo de nanotubos con diferentes condiciones de anodización.

| Voltaje de anodización (V) | T (°C) | Duración (h) | Diámetro externo (nm) | Diámetro interno (nm) | Largo (µm) |
|----------------------------|--------|--------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| 20 | 20 | 6 | 93±5 | 67±6 | 4,75±0,50 |
| 20 | 40 | 6 | 81±5 | 69±1 | 7,55±0,80 |
| 20 | 50 | 6 | 75±2 | 65±2 | 16,50±0,50 |
| 60 | 20 | 1 | 152±11 | 88±3 | 15,70±0,50 |

Figura 1.18 Diámetro y largo de los nanotubos resultantes a diferentes condiciones (Liu X., 2013)

Otro estudio realizado variando la temperatura, (Wang J., 2009) indica que a una temperatura más baja, la movilidad de iones de flúor en el electrolito viscoso de glicerol fue suprimido, resultando en una formación mucho más lenta de TiO_2 , que a su vez condujo a un diámetro de nanotubo más pequeño.

Hasta donde sabemos, este es el primer informe sobre el efecto de la temperatura del electrolito en la formación anódica de nanotubos de TiO_2 , la cual está hecho sobre una lámina de Ti de alta pureza y un vidrio ITO recubierto con película delgada de Ti, estos se anodizaron electroquímicamente.

Los efectos de la temperatura del electrolito y el potencial de anodización en la formación de matrices de nanotubos de TiO_2 se estudiaron en este experimento tanto en electrolitos acuosos como no acuosos.

En el electrolito acuoso, el potencial de anodización ejerció una influencia significativa en la formación de matrices de nanotubo de TiO_2 altamente ordenadas, aunque se observó poco efecto de la temperatura del electrolito.

En electrolitos no acuosos, la temperatura del electrolito afectó notablemente las dimensiones de los nanotubos de TiO_2 , mientras que, a diferencia del electrolito acuoso, el potencial de anodización mostró una ligera influencia en este aspecto.

Con el control sobre la temperatura del electrolito y el potencial de anodización, pueden obtenerse fácilmente matrices de nanotubo de TiO_2 altamente ordenadas con diámetros de tubo que van desde 20 hasta 90 nm y espesores de película que varían desde varios cientos de nanómetros hasta varios micrómetros.

1.8.6 Tiempo

La superficie interna de la matriz de nanotubos 1D se expresa como $N \cdot \pi \cdot D \cdot L$ (donde N es la densidad numérica de los nanotubos, D es el diámetro interno y L es el largo), el área superficial de la reacción de evolución del oxígeno (OER) aumenta con el tiempo de anodización (Han J., 2016), el cambio en la superficie se observa en la Figura 1.19.

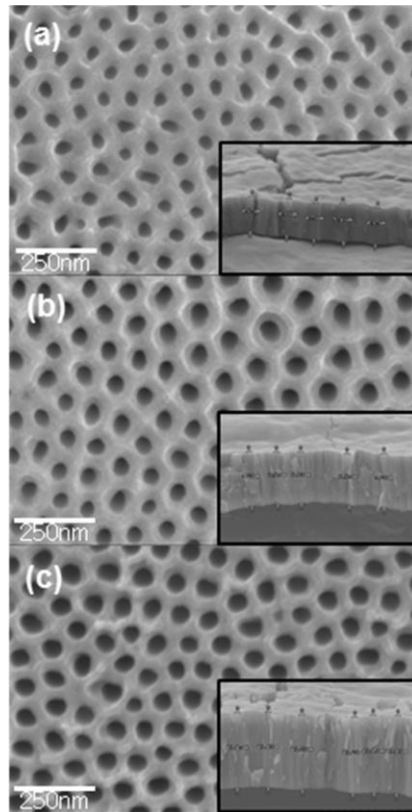


Figura 1.19 Morfología de los nanotubos de TiO_2 con respecto al tiempo de anodización. Vista frontal de los nanotubos de TiO_2 preparados a 45 V para (a) 4 h, (b) 8 h y (c) 16 h.

Las dimensiones de los nanotubos de titanio aumentan con el aumento en el tiempo de anodización. Sin embargo, la tasa de crecimiento promedio disminuye con el aumento en el tiempo de anodización (Chernozem R. V., 2016).

Una duración de 70 h produce tubos de longitud máxima (Yoriya S. B. M., 2007). Se observa que la duración de la anodización no sólo afecta a la longitud del tubo, sino también a las características de la superficie superior de las matrices de nanotubos. Un tiempo de anodización inferior a 40 h suele formar tubos obstruidos con desechos superficiales (precipitados de la solución). Los tiempos de anodización más largos resultan en más disolución de titanio en el electrolito, conduciendo a una mayor conductividad electrolítica que ayuda a evitar el precipitado, o desechos, que se producen en la superficie superior de los nanotubos. Estos resultados se resumen en la Figura 1.20.

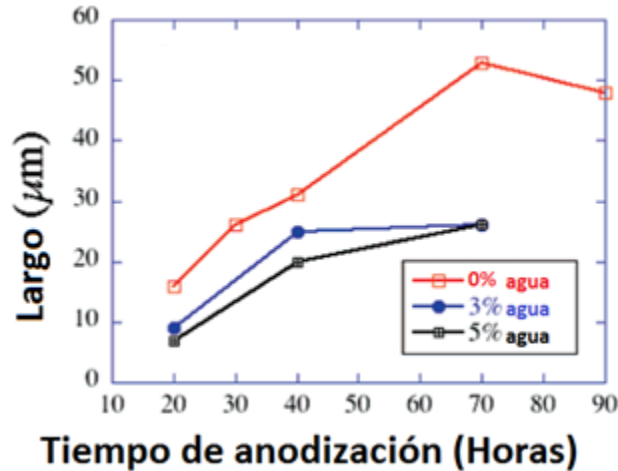


Figura 1.20 Variación del largo de nanotubos de TiO₂ en función del tiempo sobre un electrolito de 2% HF-DMSO para 40 V como voltaje de anodización con 0%, 3% y 5% de agua des-ionizada (Yoriya S. B. M., 2007).

1.8.7 Voltaje

A 5 V, se produce una disolución de campo eléctrico débil que da lugar a formación de fosos que conduce a una estructura nanoporosa en lugar de nanotubos bien alineados. Por el contrario, al aumentar el voltaje a 20 V, la disolución y oxidación en la interface entre Ti y la capa es suficiente para desarrollar una serie de nanotubos bien alineados. Sin embargo, a 30 V, las altas velocidades de disolución y oxidación indujeron una reacción química inestable durante el proceso de crecimiento y, por lo tanto, dieron lugar a matrices con dos diámetros de tubo diferentes (Sreekantan S. H. R., 2009). Estos resultados se muestran en la Figura 1.21.

| Voltaje aplicado (V) | Diámetro interno (nm) | Largo (nm) | Espesor de pared (nm) |
|----------------------|--|------------|-----------------------|
| 5 | 15 | - | - |
| 20 | 65 | 400 | 10 |
| 30 | Tubos largo = 100 Tubos cortos = 70 | 570 | 15 - 20 |

Figura 1.21 Tamaño de nanotubos de TiO₂ anodizados a diferentes voltajes (Sreekantan S. H. R., 2009).

El efecto sobre voltajes mayores a 30 V, se presentan en otro estudio. En la Figura 1.22, se muestran los resultados obtenidos, donde se alcanza una longitud máxima a 60 V. Se alcanza una longitud notablemente reducida a 70 V, ya que a 80 V la muestra de lámina de Titanio se disuelve en el electrolito después de 24 h.

Las láminas de titanio que se pre-anodizaron en HF al 0,5% en agua a 20 V durante 20 min seguido de anodización en HF 2,0% que contenía electrolito DMSO mostraron tasas de crecimiento superiores. La longitud máxima obtenida fue 101 μm al anodizar una muestra preanodizada en HF-DMSO al 2,0% a 60 V durante 70 h (Yoriya S. B. M., 2007).

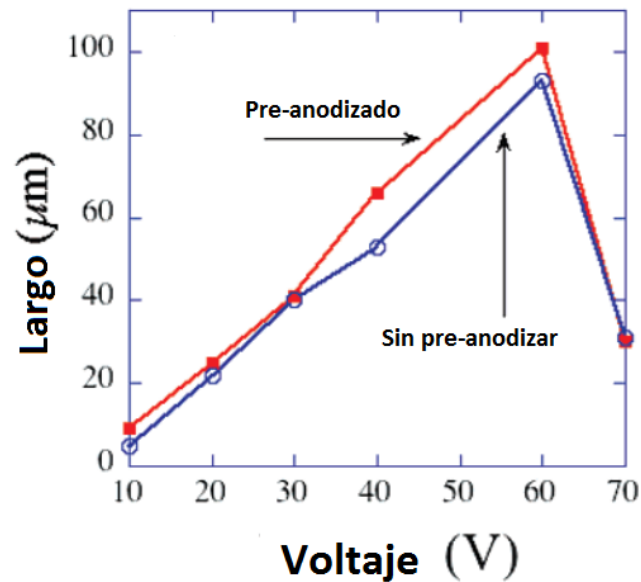


Figura 1.22 Variación del largo de nanotubos de TiO_2 en función del voltaje sobre un electrolito de 2% HF-DMSO a 40 h de anodización (Yoriya S. B. M., 2007)

1.8.8 Temperatura de calcinación

Otro de los parámetros que influye dentro de la formación de los nanotubos es la temperatura de calcinación (Taib M. A. A., 2016).

Después del recocido a 200 y 400 $^{\circ}\text{C}$, los tubos muestran cambios morfológicos mínimos como se ve en la Figura 1.23 c). Pero, a 600 $^{\circ}\text{C}$, partes de los nanotubos parecen estar sinterizadas juntas como se observa en la Figura 1.23 d). También se puede ver que una capa interna de óxido ha crecido por debajo de la capa nanotubular.

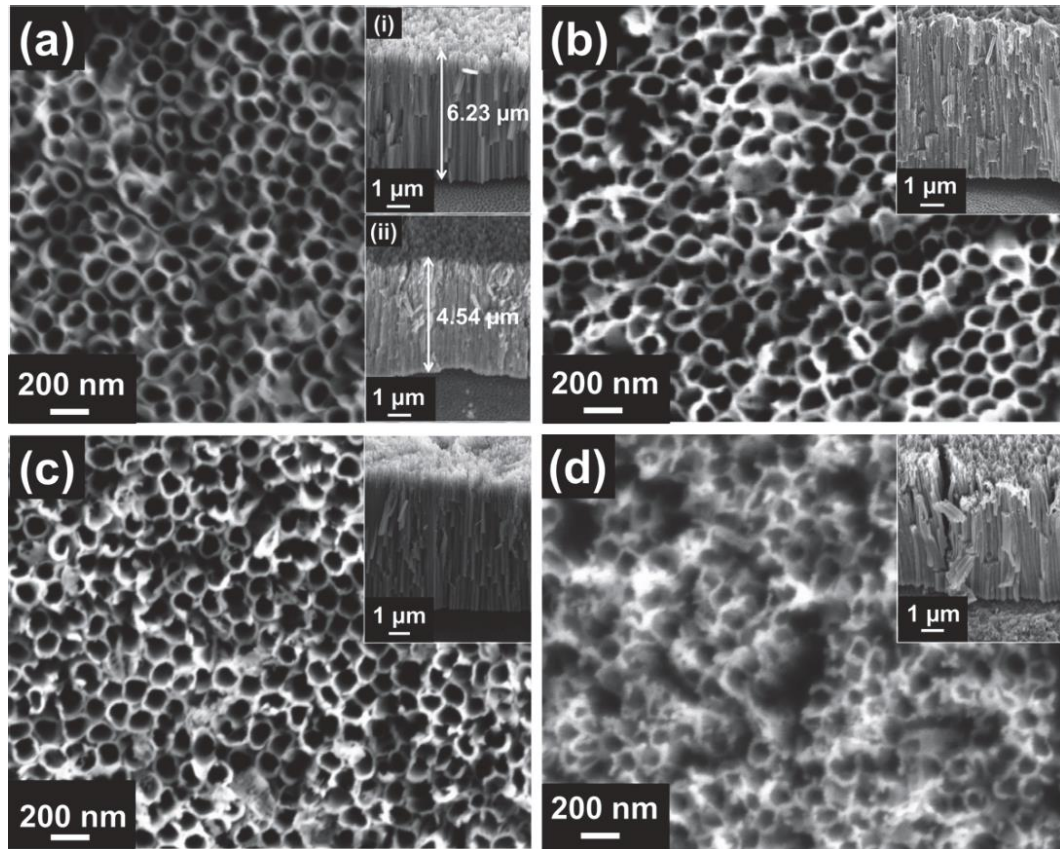


Figura 1.23 Imágenes FESEM de nanotubos preparados sobre un electrolito que contienen 0.45 wt% de NH_4F y 1 mL 1 M de LiOH (a) anodizado y recocido, (b) 200 °C, (c) 400 °C y (d) 600 °C. (Taib M. A. A., 2016)

El efecto de las temperaturas de recocido en los nanotubos a la medición de la fotocorriente se investigó en una celda estándar KOH PEC bajo iluminación de luz visible. El Ti anodizado recocido a 200 °C tiene la fotocorriente más baja de $0,002 \text{ mA/cm}^2$. La muestra recocida a 400 °C tiene la fotocorriente más alta de $0,955 \text{ mA/cm}^2$ (0,5 V) ya que se compone principalmente de anatasa con un tamaño de cristalito de 31,80 nm, mientras que la muestra recocida a 600 °C parece ser una mezcla de anatasa y rutilo.

Los resultados dados por la difracción de rayos X y sus estados de cristalización se observan en la Figura 1.24.

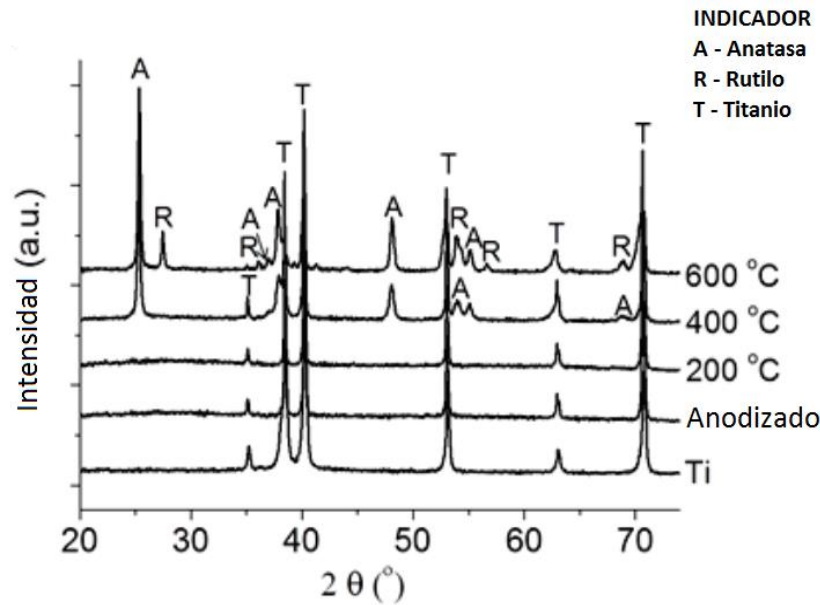


Figura 1.24 XRD de nanotubos de TiO₂ sin calcinar y calcinado en horno a diferentes temperaturas (LiOH/EG electrolito a 60 V por 30 min) (Taib M. A. A., 2016).

1.9 Aplicaciones

Las nanoestructuras de TiO₂, debido a sus propiedades electroquímicas y propiedades semiconductoras, han atraído la atención, gracias a su actividad singular y una amplia gama de aplicaciones, tales como: fotocatalisis de productos químicos peligrosos (Armon R., 2004), fotocromismo (Ohko Y., 2003), superficies autolimpiables (Bozzi A., 2005), conversión de energía solar (Kuang D., 2008), sensores de gas (Garzella C., 2000), almacenamiento de hidrógeno (Pillai P., 2006) y supercapacitores (Bo Chen, 2013). Se deja la referencia de cada una de estas posibles aplicaciones disponibles para el lector, puesto que en esta tesis se trabajó con la aplicación en celdas foto-electroquímicas (PEC). Los foto-electrodos de óxido metálico, como Fe₂O₃, TiO₂, WO₃, ZnO y BiVO₄ han recibido una atención considerable en la última década (Chen W. W. T., 2016). Entre ellos, el material semiconductor TiO₂ es uno de los mejores candidatos como foto-electrodo por las características mencionadas en el capítulo 1.5. Esta aplicación se presenta a continuación.

1.9.1 Celda foto-electroquímica

En el año 1972 Fujishima y Honda reportaron sobre una descomposición foto-electroquímica del agua (Fujishima A, 1972), en otras palabras, fue observado por primera vez que un electrodo de TiO_2 generaba hidrógeno en una celda foto-electroquímica bajo iluminación UV, por lo que este material ha sido uno de los más estudiados en procesos fotocatalíticos. Y no es sorprendente, debido a que este semiconductor tipo n, tiene excelentes propiedades ópticas, eléctricas y químicas, que lo hacen adecuado para la descomposición de agua utilizando luz solar. La celda foto-electroquímica (PEC) fue inventada por Michael Gratzel en 1991 (Gratzel., 2001).

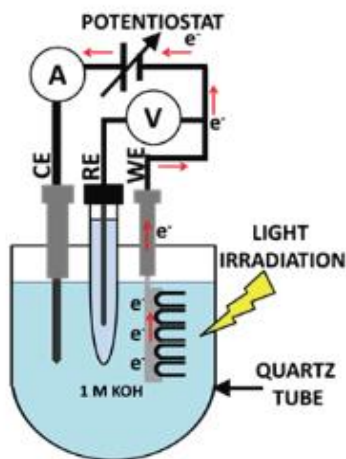


Figura 1.25 Set-up experimental para la celda PEC con una solución de 1 M KOH. (Taib M. A. A., 2016)

La voltametría de barrido lineal conocida por sus siglas en inglés LSV (Linear Sweep Voltammetry) se puede emplear como medición para estudiar la cinética de transferencia de electrones y las propiedades de transporte de las reacciones de electrólisis.

En voltamperometría de barrido lineal se emplea un rango de potencial fijo, el voltaje es escaneado desde un límite inferior hasta un límite superior, como se observa en la Figura 1.26. La curva tiene esa forma debido a las reacciones presentes entre el electrolito y los electrodos, (1) aún no se produce el proceso de electrólisis del agua, (2) se produce el proceso de electrólisis y la corriente aumenta exponencialmente, (3) la concentración de especies en la superficie del foto-electrodo disminuye, el aporte de masa por difusión no alcanza a mantener una concentración en la región cercana al foto-electrodo, por lo que la

velocidad de transferencia de electrones es mucho más rápida que la velocidad de difusión, (4) cuando llega a un máximo la concentración se agota, (5) en condiciones limitadas por difusión la corriente disminuye debido a que no hay más compuestos que pueda llegar a la superficie del foto-electrodo, en este punto la corriente es proporcional a t .

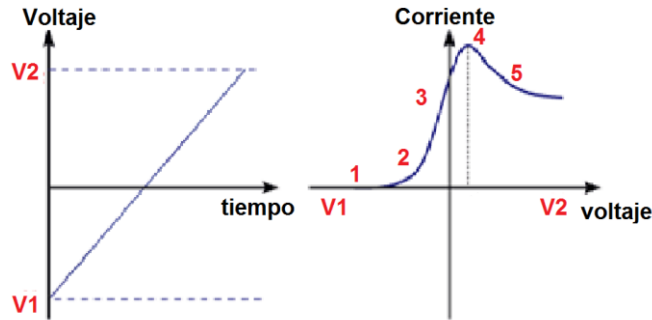


Figura 1.26 Barrido de voltaje con velocidad constante, relación lineal entre el tiempo y el voltaje (izquierda), perturbación debido a la reacción química con respecto al voltaje (derecha).

Esta curva se obtiene mediante tres electrodos, el electrodo de trabajo que consiste en un semiconductor, de este modo se obtiene mayor movilidad de electrones sobre el electrolito, un electrodo de referencia el cual mantiene un potencial constante, su composición debe permanecer inalterada, por lo que no pasa corriente a través de él, y un contraelectrodo el cual entrega recibe el flujo de electrones mediante una corriente generada sobre el electrolito conductor, este electrodo entrega la información como se observa en la Figura 1.27.

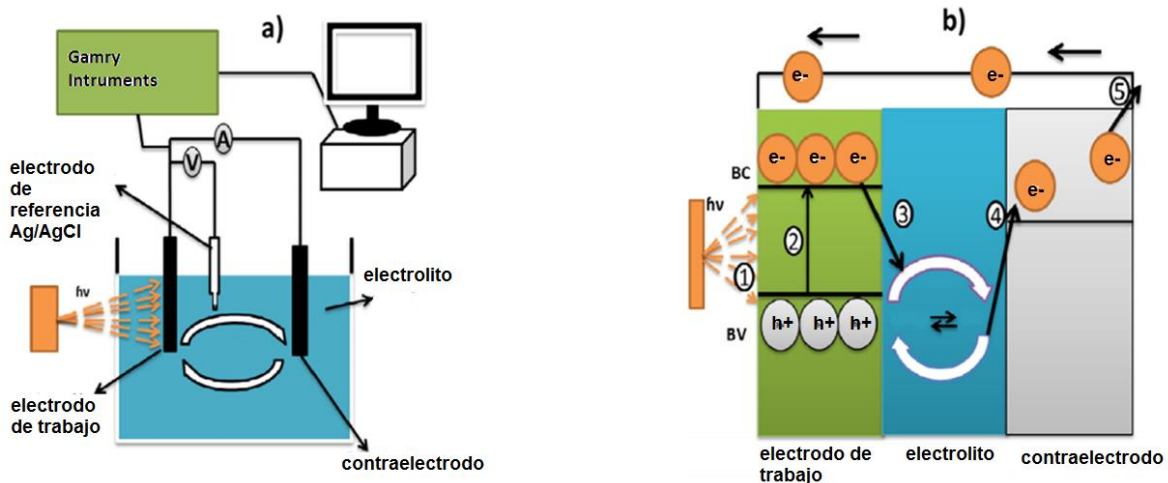


Figura 1.27 Esquema celda foto-electroquímica, a) sistema de medición de voltamperometría lineal, b) etapas del proceso.

La velocidad de exploración de voltaje (V) se calcula a partir de la pendiente de la línea. Cambiando el tiempo que se tarda en barrer el rango alteramos la velocidad de escaneado.

Las características del voltamperometría de barrido lineal registrado dependen de una serie de factores que incluyen:

- Velocidad de reacción de transferencia de electrones.
- Reactividad química de las especies electro-activas.
- Velocidad de barrido de voltaje.

En las mediciones de LSV, la respuesta de la corriente se representa como una función del voltaje en lugar del tiempo, a diferencia de las mediciones escalones potenciales

La medición comienza desde el lado izquierdo del diagrama de corriente/voltaje donde no fluye corriente. A medida que el voltaje es barrido más a la derecha (a valores más reductivos) una corriente alcanza un máximo antes de caer. Para racionalizar este comportamiento necesitamos considerar la influencia del voltaje sobre el equilibrio establecido en la superficie del electrodo. Si consideramos que la reducción electroquímica de la velocidad de transferencia de electrones es rápida comparada con la velocidad de barrido de voltaje, entonces en la superficie del electrodo se establece un equilibrio idéntico al predicho por la termodinámica, conocida como la ecuación de Nernst.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q),$$

donde E es el potencial corregido del electrodo, E^0 el potencial en condiciones estándar, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, n la cantidad de moles de electrones que participan en la reacción, F es la constante de Faraday aproximadamente de 96500 C/mol y Q es el cociente de reacción.

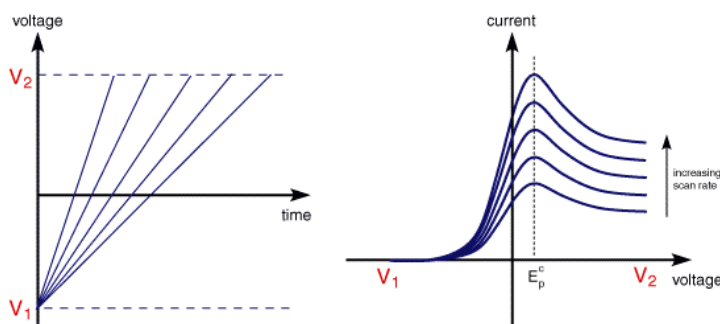


Figura 1.28 Cambio en la corriente al aumentar la velocidad de barrido de voltaje.

La corriente aumenta a medida que el voltaje se aleja más de su valor inicial, desplazando la posición de equilibrio hacia el lado derecho, convirtiéndose así en un sistema más reactante.

La corriente máxima se produce, ya que en algún punto la capa de difusión ha crecido suficientemente por encima del electrodo de manera que el flujo de reactante al electrodo no es lo suficientemente rápido para satisfacer la requerida por la ecuación de Nernst.

En esta situación la corriente comienza a caer al igual que lo hizo en las medidas de paso potencial. De hecho, la caída de corriente sigue el mismo comportamiento que el predicho por la ecuación de Cottrell.

$$i = \frac{n F A c_j^0 \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi t}},$$

donde i es corriente en Ampere, n es el número de electrones (para reducir/oxidar una molécula), F es la constante de Faraday, A corresponde al área del electrodo en cm^2 , c_j^0 es la concentración inicial reducible en mol/cm^3 , D_j el coeficiente de difusión para especies j en cm^2/seg y el tiempo t en segundos.

CAPITULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta tesis se trabajó en dos etapas, la primera y más importante es la síntesis de nanotubos de TiO_2 mediante el proceso de anodización catódica, y como segunda etapa la caracterización foto-electroquímica con la utilización de las muestras como foto-electrodos en una celda foto-electroquímica (PEC).

2.1 Método de anodización catódica.

Para la celda de anodización se trabajó con un diseño de geometría cilíndrica de politetrafluoroetileno (PTFE) conocido como teflón, utilizado como material base para la construcción de la celda. Este polímero como material fue elegido por ser inerte, de buen aislamiento eléctrico y alta resistencia química. Este diseño se muestra en la Figura 2.1, consta de cuatro tornillos M3 20 mm de tipo Allen, un o'ring para que el electrolito depositado en la celda no se filtre, y una base para dar soporte a la celda. La muestra se encuentra entre el o'ring y la base atornillada, de esta forma la celda actúa como un recipiente y puede contener el electrolito.

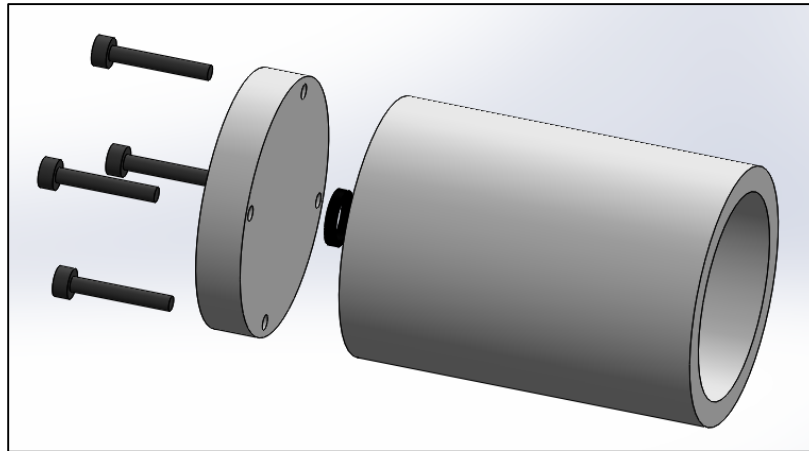


Figura 2.1 Celda de anodización diseñada para la formación de nanotubos sobre una lámina de Titanio de 15x15 [mm].

El diámetro interno del o'ring es de 8 [mm] lo que genera un área superficial de 0.5027 [cm²], esta es el área disponible para la formación de nanotubos de TiO_2 .

El equipo Keithley está configurado para trabajar con un voltaje constante durante un tiempo prolongado. En este caso se configura a un voltaje constante de 50 [V] durante 20 [Horas], esto se realiza utilizando Labview 2012, el cual guarda en un archivo formato texto la corriente obtenida por cada segundo, las especificaciones se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Características equipo Keithley 2410

| | | |
|-----------------|------------------|----------------------------------|
| Modelo | 2410 | |
| Rango | Fuente | Medición |
| Corriente | 50 pA – 1,05 A | 10 pA – 1,05 A |
| Voltaje | 5 μ V-1100 V | 1 μ V – 1100 V |
| Resistencia | - | 100 $\mu\Omega$ – 211 M Ω |
| Potencia Máxima | 22 W | - |

Para cada anodización se necesitan dos láminas de Titanio (99,9%) de alta pureza, con grosor de 0,127 [mm] Sigma Aldrich, las que fueron cortadas de forma cuadrada de 15x15 [mm]. Estas son utilizadas como ánodo y cátodo, además de un cable de cobre (AWG 23) utilizado como puente entre los caimanes del equipo Keithley y las placas de Titanio. En primera instancia se deben unir estas láminas de Titanio al cable de cobre, utilizando un clavo de diámetro muy fino y un martillo, de esta forma se hace un orificio sobre cada una de las láminas de titanio. En este orificio se coloca un trozo de cable de cobre para cada lámina por separado, para luego limpiar estas láminas junto al cable con un baño ultrasónico.

Para la formación de nanotubos de TiO₂ mediante anodización catódica se necesita de reactivos químicos mostrados en la Tabla 2.2, los cuales cada uno tiene su función dentro del proceso.

Tabla 2.2 Materiales reactivos utilizados en el proceso de anodización catódica.

| Reactivo químico | Especificaciones | Cantidad |
|--------------------|-------------------------------|-----------|
| Acetona | J.T.Baker | 50 mL |
| Etanol | J.T.Baker | 50 mL |
| Etilenglicol | J.T.Baker 9300-03 | 49 mL |
| Agua destilada | | 1 mL |
| Fluoruro de Amonio | Sigma-Alrich ACS reagen>98.0% | 0.16617 g |

Sobre un vaso precipitado se colocan estas láminas unidas a un cable, con acetona y se coloca durante 5 minutos en un baño ultrasónico de limpieza marca BiosLabsChile a 75% de potencia. Sobre otro vaso precipitado se colocan nuevamente las láminas de Titanio y se realiza el mismo procedimiento con Etanol durante 5 minutos en un baño ultrasónico a 75% de potencia, con esto las láminas estarán listas para ser utilizadas para el proceso de anodización por lo que se procede a instalar una de las láminas sobre la base de la celda de anodización mostrada en la Figura 2.1, esto para evitar cualquier tipo de contaminantes.

El montaje para la anodización en temperatura también ambiente se puede observar en la Figura 2.2.

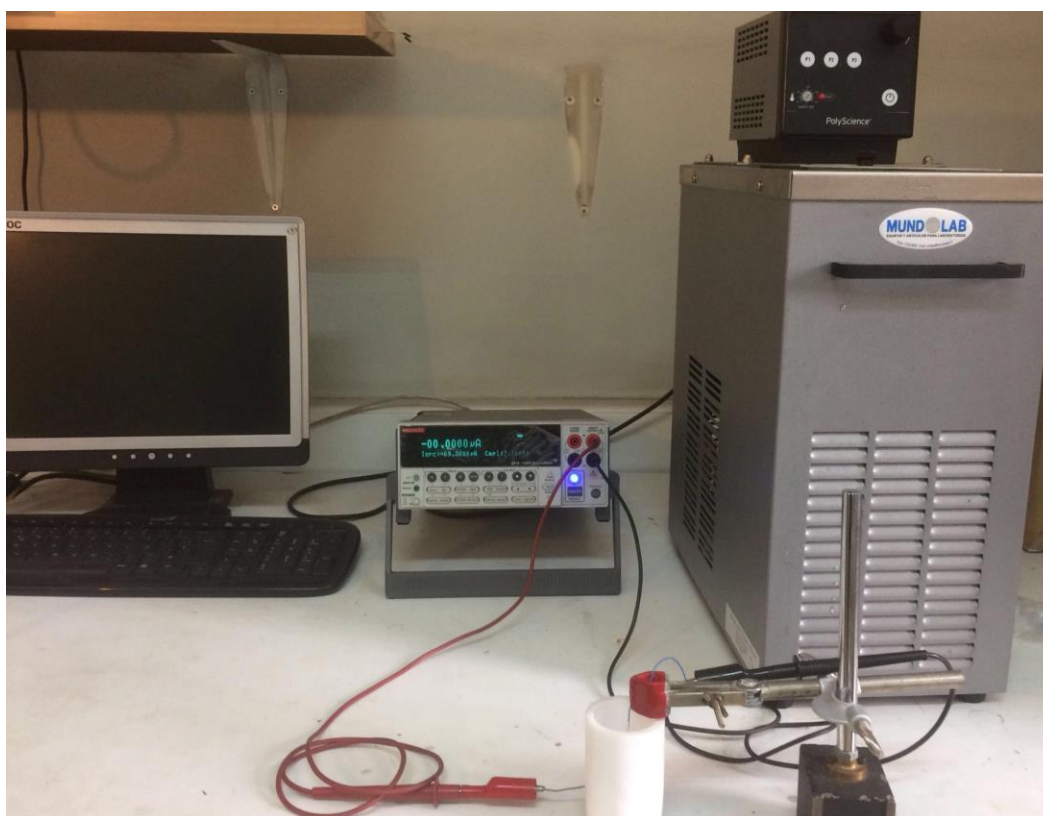


Figura 2.2 Montaje diseñado para la formación de nanotubos de TiO_2 a temperatura ambiente mediante anodización catódica.

El sistema ánodo cátodo utilizado para la celda de anodización conectada al equipo Keithley, se muestra en la Figura 2.3.



Figura 2.3 Sistema ánodo cátodo para la celda construida.

Para el electrolito de anodización se necesita un vaso precipitado de 250 ml, para la mezcla química del electrolito, se utilizan 49 ml de etilenglicol, 1 ml de agua destilada y 0.16617 g de Fluoruro de Amonio. Para obtener una solución homogénea, se utiliza agitadores magnéticos durante un periodo de tiempo aproximado de 10 minutos.

Como paso final de este proceso, se coloca la solución dentro de la celda de anodización y se procede a colocar el sistema en el baño térmico Polyscience, en la cual se trabaja con un ambiente térmico establecido para cada anodización mostrada en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Especificaciones técnicas de las proporciones de mezcla para alcanzar un rango de temperatura es en Polyscience temperatura controller. (Serial 2C13B1027)

| Descripción | Calor específico a 25 °C | Rango normal (°C) | Rango Extremo (°C) |
|-----------------------------|--------------------------|-------------------|--------------------|
| Agua Destilada | 1.00 | 10 - 90 | 2 - 100 |
| Etilenglicol 30% + Agua 70% | 0.90 | 0 - 95 | -15 - 107 |
| Etilenglicol 50% + Agua 50% | 0.82 | -20 - 100 | -30 - 100 |

El montaje experimental para el proceso de anodización se muestra en la Figura 2.4 a), donde el sistema que incluye la celda de anodización es introducido en un baño térmico Polyscience, ajustando así su temperatura en el proceso. Terminando el proceso, las muestras se calcinan a 550 °C durante 1 hora 30 minutos para cambiar su estructura cristalina en un horno Mufla Labtech mostrado en la Figura 2.4 b).

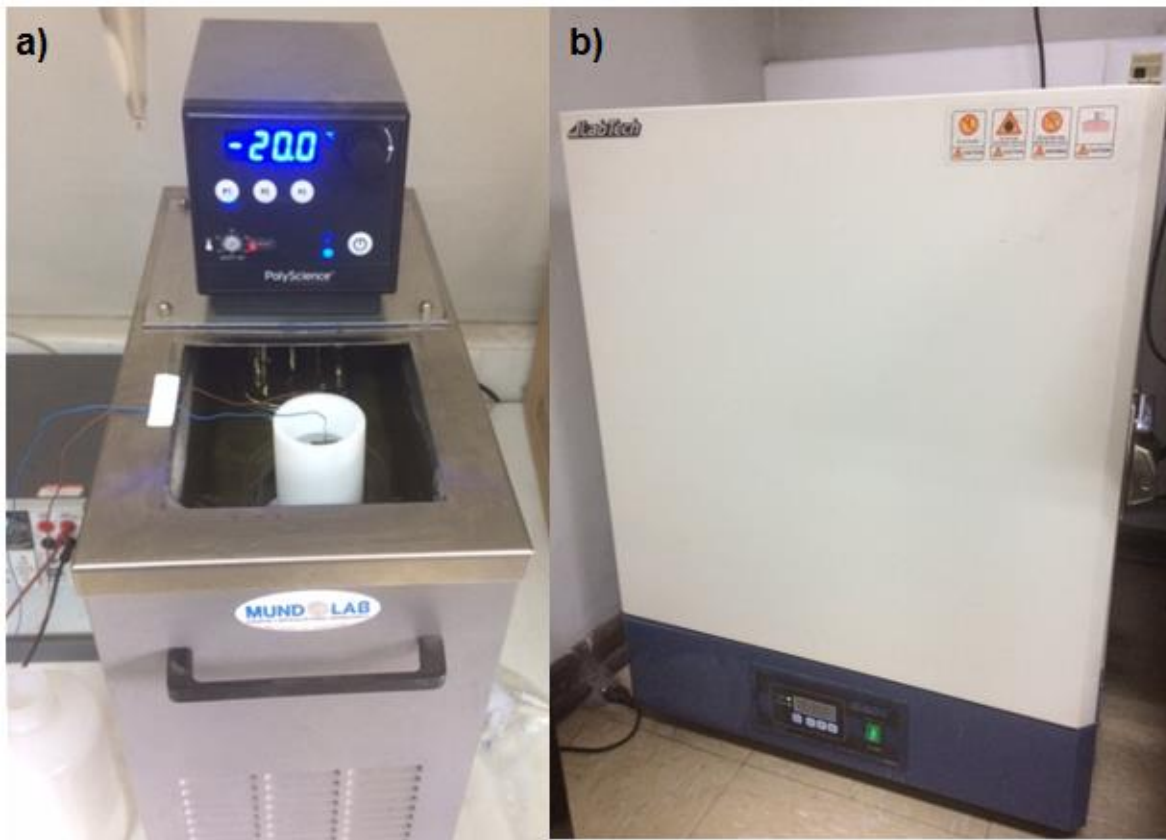


Figura 2.4 Equipos utilizados a) baño térmico Polyscience, b) horno Labtech.

2.2 Celda foto-electroquímica

Para la celda foto-electroquímica se trabajó con el programa Solid Word, de esta forma se realizó un prototipo, como material se utilizó Perspex (PMMA), siendo un material transparente a la radiación solar con un 97% de transmisión. Se trabajó con una ventana de cuarzo de 25x25 mm, que consiste en un material transparente al espectro ultravioleta (UV) de la radiación solar. Enfocar la lámpara con el foto-electrodo de TiO_2 es importante para lograr una buena medición, como se observa en la Figura 2.5 b).

El sellado de la celda fue realizado con cloroformo, y luego reforzada con Poxipol, esto para que el electrolito de la celda foto-electroquímica no se filtre por los bordes.

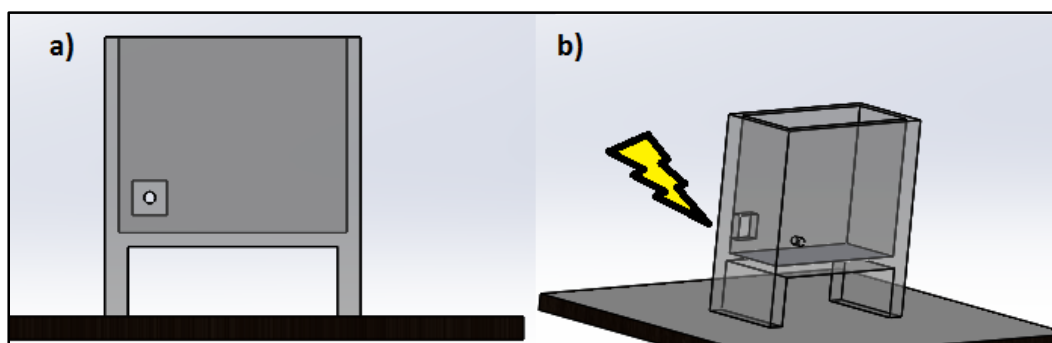


Figura 2.5 Diseño de Celda Foto-electroquímica para muestras de TiO_2 a) vista frontal, b) luz incidente.

El electrodo de TiO_2 tiene un área circular de $0,1963 \text{ [cm}^2\text{]}$, posicionado a través de un o'ring de $0,5 \text{ [cm]}$ de diámetro interno.

El sistema de medición es de tres electrodos, consiste en un electrodo de Platino académico de $5 \times 3 \text{ mm}$, utilizado como contraelectrodo. Un electrodo de referencia doble HI5314 Ag/AgCl Hanna Instruments y un electrodo de TiO_2 .

Cada muestra fue iluminada con el simulador solar ABET (Technologies Solar Simulator), a una intensidad aproximadamente de AM1,5 o 1000 W/m^2 , como intensidad estándar de medición.

Para trabajar con la celda foto-electroquímica resulta de gran importancia la caracterización del simulador solar Abet para eso se utilizó un espectroradiómetro ubicado en el Laboratorio de Radiometría y Fotometría de la Universidad de Santiago de Chile.

El proceso fue colocar el espectroradiómetro a cinco diferentes distancias del foco de la lámpara, de esta forma se obtuvo la intensidad de corriente emitida por el simulador Abet como se muestra en la Figura 2.6.

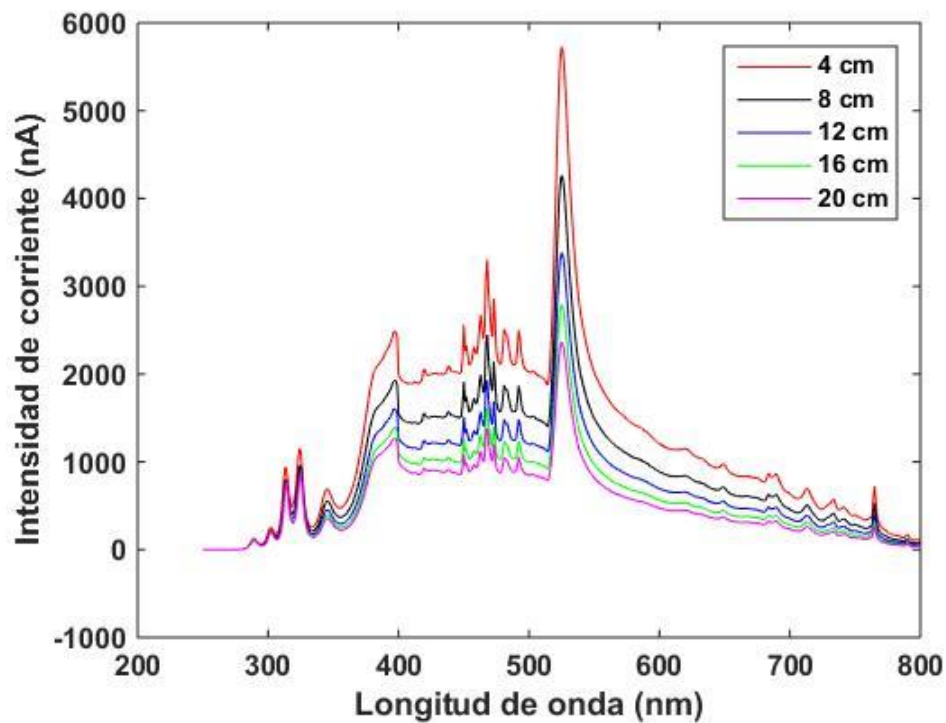


Figura 2.6 Espectro de emisión del simulador solar ABET obtenido con el espectroradiómetro.

Con estos datos obtenidos se obtuvo la intensidad de la Irradiancia (W/m^2) a distancias desde el foco del simulador, como se muestra en la Figura 2.7.

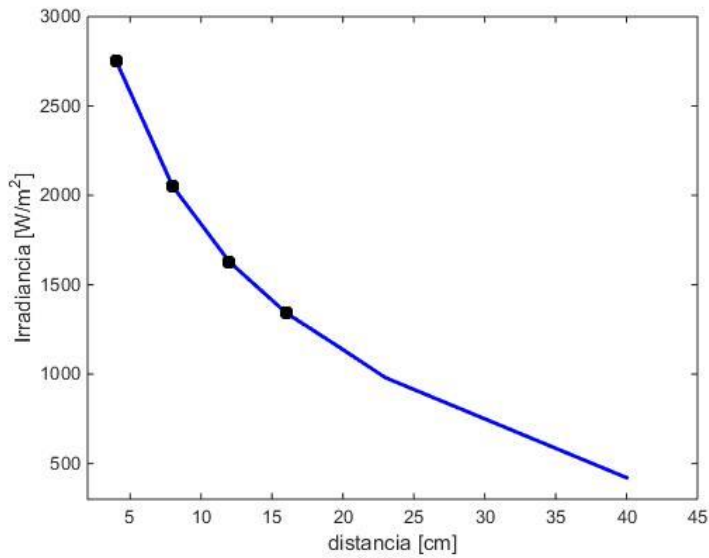


Figura 2.7 Gráfico de Irradiancia [W/m²] emitida por el simulador solar Abet versus la distancia entre el foco y el punto de medición.

Rectificando esta curva, se puede obtener una medición en la celda foto-electroquímica con mayor exactitud, posicionando la celda a una distancia en la cual el simulador solar emitirá una Intensidad de 1000 W/m² como se muestra en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Calibración de Intensidad con distancia del simulador solar ABET.

| Irradiancia [W/m ²] | Distancia [cm] |
|---------------------------------|----------------|
| 2000 | 8,4 |
| 1500 | 13,8 |
| 1000 | 22,6 |
| 500 | 37,0 |

Utilizando la información del simulador solar se procedió a trabajar con 1000 [W/m²] a una distancia de 22,6 [cm] entre la muestra y el foco de la lámpara, como se muestra en la Figura 2.8.

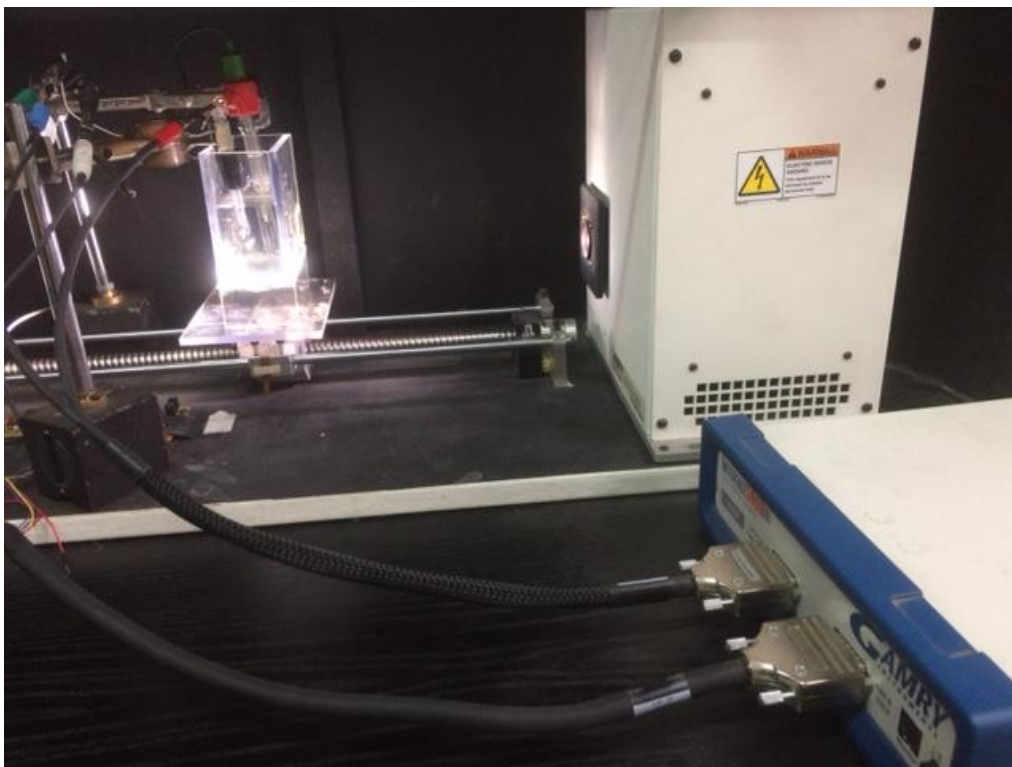


Figura 2.8 Fotografía de celda foto-electroquímica con mecanismo de tres electrodos sobre 1000 W/m^2

Se utilizó un equipo Gamry Instruments Interface 5000E Serial: 01520 Potentiostat/Galvanostat/ZRA para medir con un sistema de tres electrodos.

El software dado por el equipo entrega una sección de voltamperometría de barrido lineal, el área del electrodo es de $0.1963 \text{ [cm}^2\text{]}$ y se trabajó con un intervalo de medición de -1 V a 1 V .

En las mediciones llevadas a cabo para obtener la curva corriente-potencial en el presente trabajo de tesis se empleó una celda electroquímica de tres electrodos, donde el compartimiento del electrodo de trabajo (donde se coloca el foto-electrodo de TiO_2), fue diseñado de manera que permita el ingreso de radiación. Es importante notar que una configuración de 2 electrodos sólo permite conocer la diferencia de potencial entre ambos y la corriente que circula entre ellos, pero si además de la corriente producida por la celda se quiere conocer el potencial sólo del electrodo de trabajo, se debe incluir un tercer electrodo que actúe como electrodo de referencia (RE) de Ag/AgCl y un contra-electrodo de platino de elevada área superficial. En la configuración de esta PEC, el sistema híbrido fabricado se comportará como foto ánodo (donde tendrá lugar la oxidación del agua) y el alambre de platino en forma de espiral actuará como cátodo. Debido a que éste último actúa

como superficie de transferencia de carga para que se lleve a cabo la reducción de H^+ a H_2 , es importante destacar que el Pt es un buen material para este propósito pues posee estabilidad química (no participa en la reacción de reducción) y presenta una rápida transferencia de carga lo que hace que tenga un bajo potencial de reducción. El sistema se muestra en la Figura 2.9

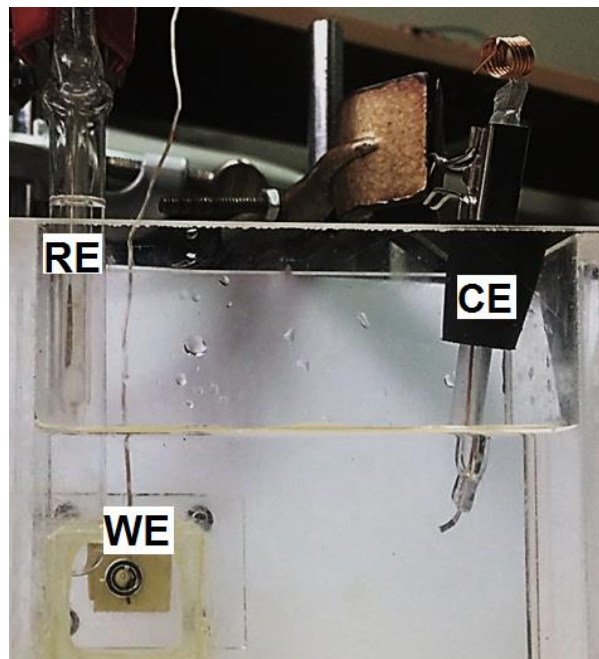


Figura 2.9 Esquema de medición del potencióstato para la celda foto-electroquímica con un sistema de tres electrodos denominados WE (working electrode), RE (reference electrode) y CE (counter electrode).

El electrolito como medio conductor utilizado en todos los experimentos, consistió en una solución acuosa de 1M de KOH. La concentración elegida de hidróxido de potasio permite trabajar con una solución de alta conductividad. Las concentraciones utilizadas para el electrolito se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Cantidad utilizada de reactivos para la celda foto-electroquímica.

| Reactivo Químico | Especificaciones | Cantidad |
|----------------------------|---|----------|
| Hidróxido de Potasio (KOH) | Sigma-Alrich 56,11 g/mol Reagen grade 90% flakes | 11,222 g |
| Agua Destilada | | 200 ml |

La fuente de radiación consistió en una lámpara solar marca ABET ubicada a 22,6 cm del foto-electrodo de TiO_2 . La celda fue termostatzada a 25°C en todos los experimentos.

En la elección del potencial de barrido se debe tener en cuenta que debe ser lo suficientemente grande, de manera de brindar la mayor información posible y a la vez evitar la modificación electroquímica del foto-electrodo. Es decir, si el rango de barrido es demasiado grande, a potenciales muy negativos el foto-electrodo se reducirá y a potenciales demasiado positivos se oxidará. El rango potencial elegido fue desde -1 V hasta 1 V (vs. Ag/AgCl) para todas las curvas corriente-potencial medidas.

CAPITULO 3: RESULTADOS

3.1 Densidad de corriente versus tiempo

La curva de anodización característica muestra el proceso para la formación de matrices de nanotubos. Utilizando el electrolito que contiene flúor presentamos el resultado de tres procesos simultáneos (Mor G.K., 2006): (1) la oxidación asistida por campo del metal Titanio para formar TiO_2 , (2) la disolución de los iones metálicos Titanio en el electrolito y (3) la disolución química de Titanio y TiO_2 en presencia de iones hidrógeno y fluoruro.

En general, parece que la condición electroquímica es un factor importante para la formación de arreglos de nanotubos bien ordenados.

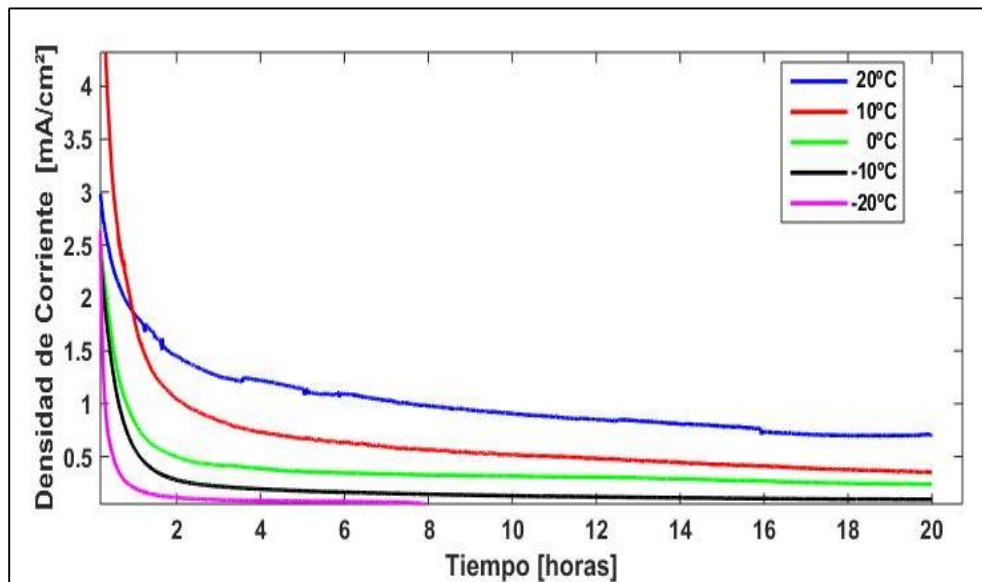


Figura 3.1 Curva densidad de corriente versus tiempo en el proceso de anodización a 50 Volt para diferentes temperaturas.

En la Figura 3.1, comparando las corrientes anódicas bajo diferentes temperaturas, se observa que tanto los valores de la densidad de corriente iónica como la densidad de corriente eléctrica aumentan con la temperatura, y muestran su forma exponencial lo que explica la diferencia de morfología entre los nanotubos, por lo que a menor temperatura, el proceso para la formación de nanotubos es más lento.

3.2 Imágenes ópticas

Para analizar el color de las muestras en sus diferentes etapas se opta por tomar fotografías. Se puede diferenciar en el color las dos etapas del proceso, la primera presenta nanotubos de TiO_2 amorfo, como resultado de realizar el procedimiento de oxidación anódica sobre la lámina de Titanio, y la segunda etapa luego de ser calcinada a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora y 30 minutos para transformar su estructura cristalina amorfa.

En la primera etapa de las muestras de nanotubos de TiO_2 obtenidos, se observa en la Figura 3.2, que el color de estas muestras tiene una tonalidad amarilla, característica de las muestras anodizadas (Taib M. A. A., 2016).

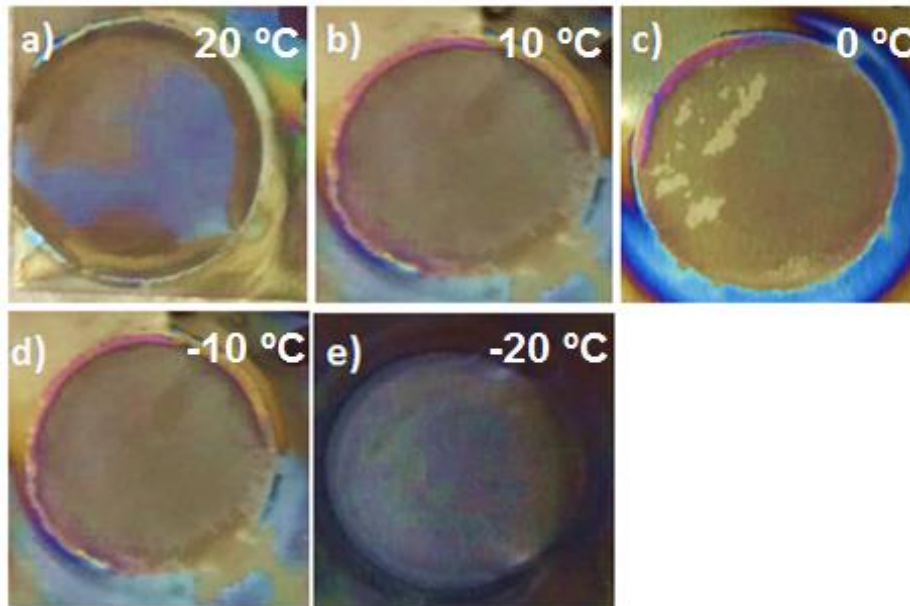


Figura 3.2 Fotografías de muestras de TiO_2 antes de ser calcinadas a) TiO_2_{210716} a $20\text{ }^\circ\text{C}$, b) TiO_2_{140716} a $10\text{ }^\circ\text{C}$, c) TiO_2_{190716} a $0\text{ }^\circ\text{C}$, d) TiO_2_{040816} a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y e) TiO_2_{170816} a $-20\text{ }^\circ\text{C}$

El dióxido de Titanio luego de ser calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h y 30 min se presenta como color azul debido al cambio de estructura cristalina. En la Figura 3.3 se observa esta tonalidad en cada una de las muestras de TiO_2 calcinadas. Esto se puede comprobar realizando un análisis más específico a la estructura cristalina, para esto se utilizará difracción de rayos X.

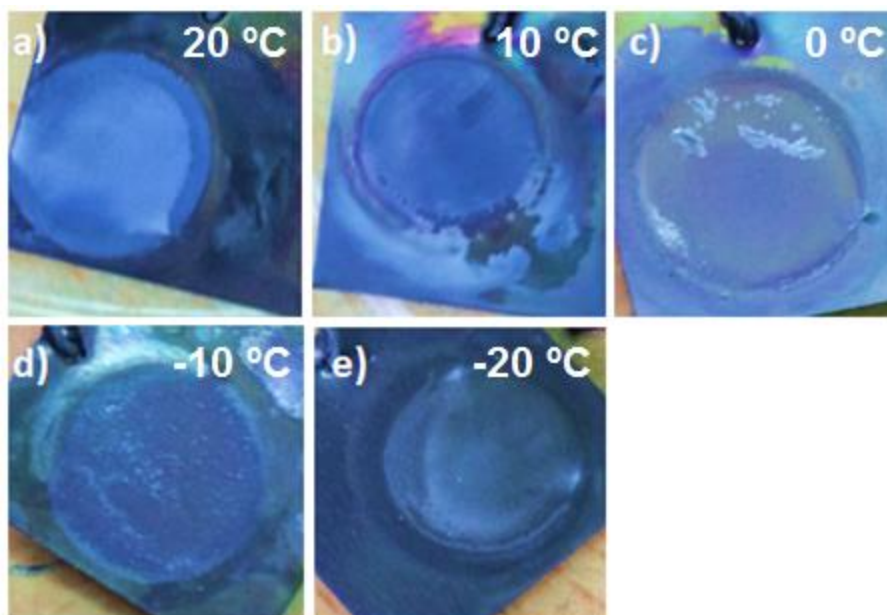


Figura 3.3 Fotografías de muestras de TiO_2 calcinadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$; a) TiO_2 _210716 a $20\text{ }^\circ\text{C}$, b) TiO_2 _140716 a $10\text{ }^\circ\text{C}$, c) TiO_2 _190716 a $0\text{ }^\circ\text{C}$, d) TiO_2 _040816 a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y e) TiO_2 _170816 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$

Al utilizar las muestras en la celda foto-electroquímica como foto-electrodo durante los experimentos, se observó una diferencia y un deterioro de las muestras para el caso de TiO_2 no calcinado, por lo que, al finalizar la medición, se registró nuevamente en forma fotográfica, para analizar el cambio producido sobre los foto-electrodos.

Para el caso de las muestras en estado cristalino amorfo, el deterioro fue claramente de mayor amplitud, esto se observa en la Figura 3.4. Este deterioro se ve reflejado sobre todo en la Figura 3.4 d) y Figura 3.4 e), muestras anodizadas a temperaturas bajo cero, en las cuales se observa que el TiO_2 ha salido de la placa de Titanio. Para solucionar este problema, según un estudio la adición de agua al electrolito mejora mucho la adhesión entre los nanotubos y la capa de barrera de óxido subyacente. (Raja K.S., 2007), por lo que esto se puede evitar agregando más cantidad de agua. Esto puede ser un interesante estudio posterior, con esto ver su adhesión al óxido utilizando celdas foto-electroquímicas.

En el uso de los nanotubos de TiO_2 como foto-electrodos calcinado no se observa diferencia. Como estructura cristalina parece más estable y con mayor adhesión a los óxidos subyacentes de la placa de Titanio que los foto-electrodos cristalinos amorfos.

En el caso de los nanotubos de TiO_2 calcinados, permanece adherido a la placa de Titanio, el color no se ve afectado. Esto se puede observar en la Figura 3.5.

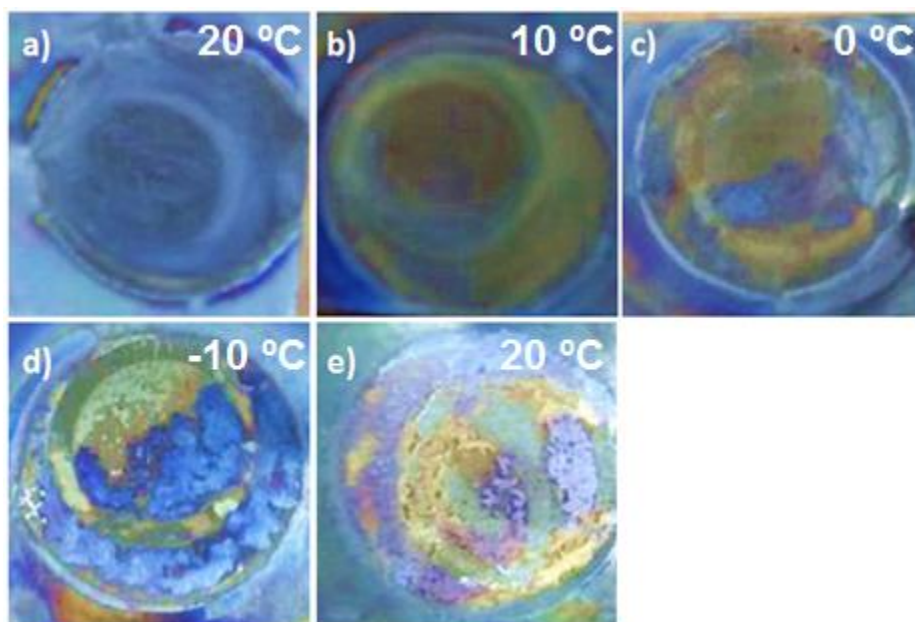


Figura 3.4 Fotografías de muestras de nanotubos de Titanio amorfo, luego de ser utilizadas como foto-electrodo a) TiO_2 _030816 a 20 °C, b) TiO_2 _180716 a 10 °C, c) TiO_2 _140416 a 0 °C, d) TiO_2 _020815 a -10 °C y e) TiO_2 _251115 a -20 °C

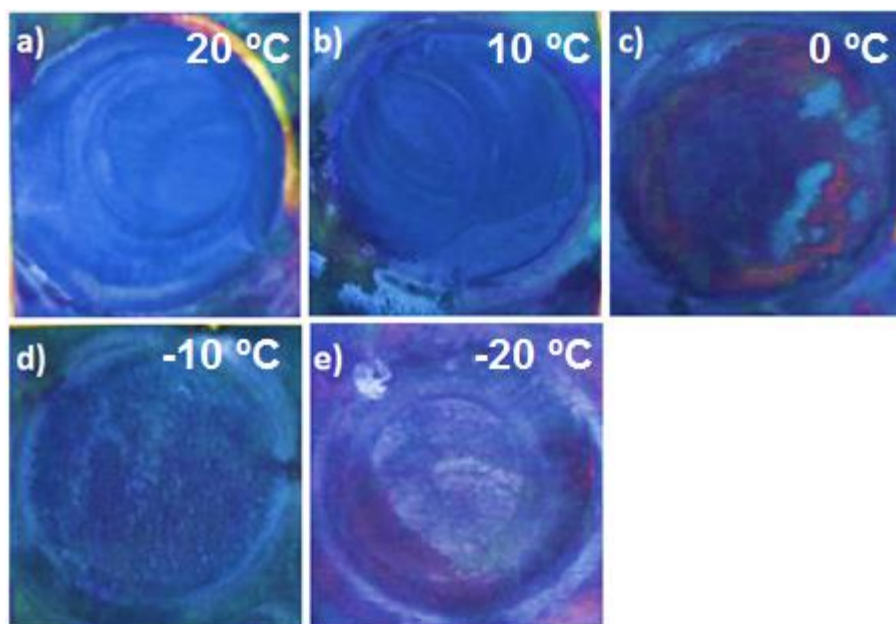


Figura 3.5 Fotografías de muestras calcinadas a 550 °C luego de ser utilizadas como foto-electrodo a) TiO_2 _210716 a 20 °C, b) TiO_2 _140716 a 10 °C, c) TiO_2 _190716 a 0 °C, d) TiO_2 _040816 a -10 °C y e) TiO_2 _170816 a -20 °C.

3.3 Geometría de los nanotubos de TiO₂

3.3.1 SEM

El microscopio electrónico de barrido de electrones (SEM) fue desarrollado principalmente para vencer las limitaciones que presenta el microscopio óptico (baja resolución y limitada profundidad de campo). En esta técnica se colectan los electrones secundarios y de retroceso que son emitidos desde la superficie del material bajo observación. Se enfoca un haz de electrones de 5 nm de diámetro con una corriente de 10^{-11} [A] hacia una superficie.

Para esta medición se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM), marca Zeiss, modelo EVO MA 10, ubicado en el Laboratorio de Magnetismo. Las muestras fueron soportadas en cinta de carbono.

Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 3.6. Se observa la geometría tubular de la parte posterior de los nanotubos de TiO₂ (entre la lámina de Titanio y los nanotubos de TiO₂), el diámetro obtenido es de alrededor de 80 a 100 nm.

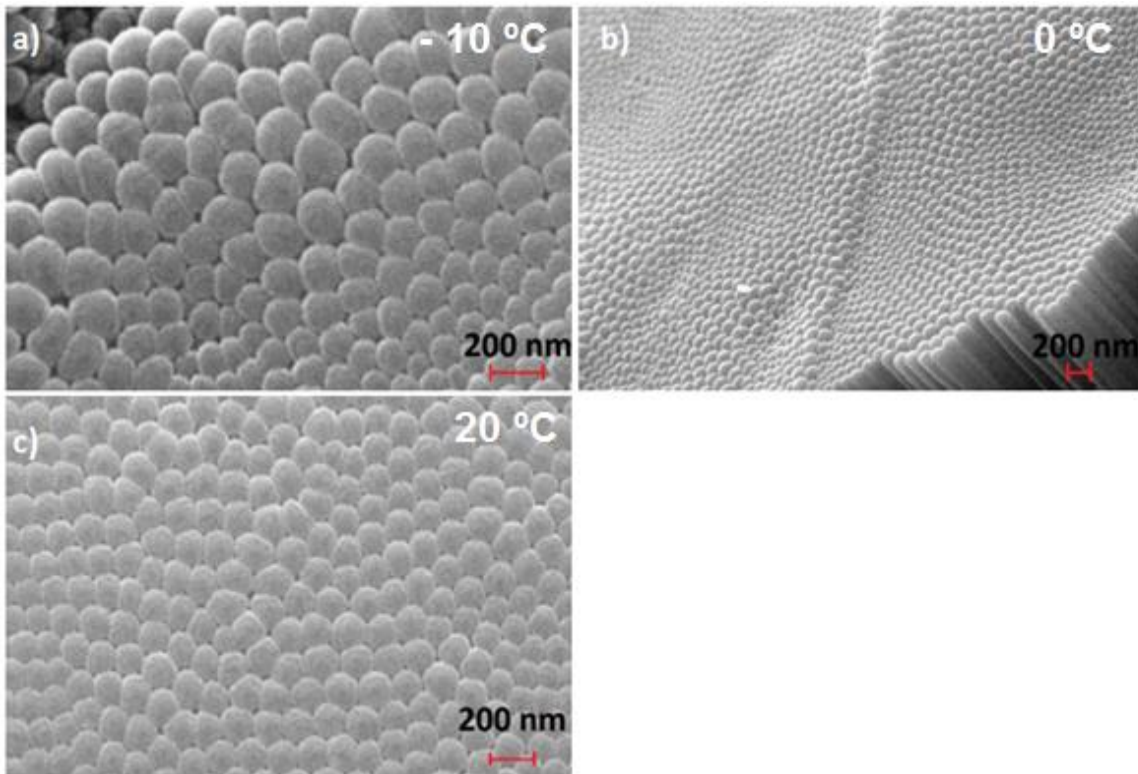


Figura 3.6 Imágenes SEM de geometría basal de los nanotubos de TiO₂ a) TiO₂_301115 a -10 °C, b) TiO₂_111115 a 0 °C y c) TiO₂_191015 a 20 °C.

La geometría basal, se logró observar a tres diferentes temperaturas debido a que el TiO_2 se debe separar del Titanio, lo que solo ocurre para los casos de $-10\text{ }^\circ\text{C}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$ y $20\text{ }^\circ\text{C}$. Los nanotubos de las muestras anodizadas a $20\text{ }^\circ\text{C}$ tienen tendencia a separarse del óxido subyacente de la placa de Titanio.

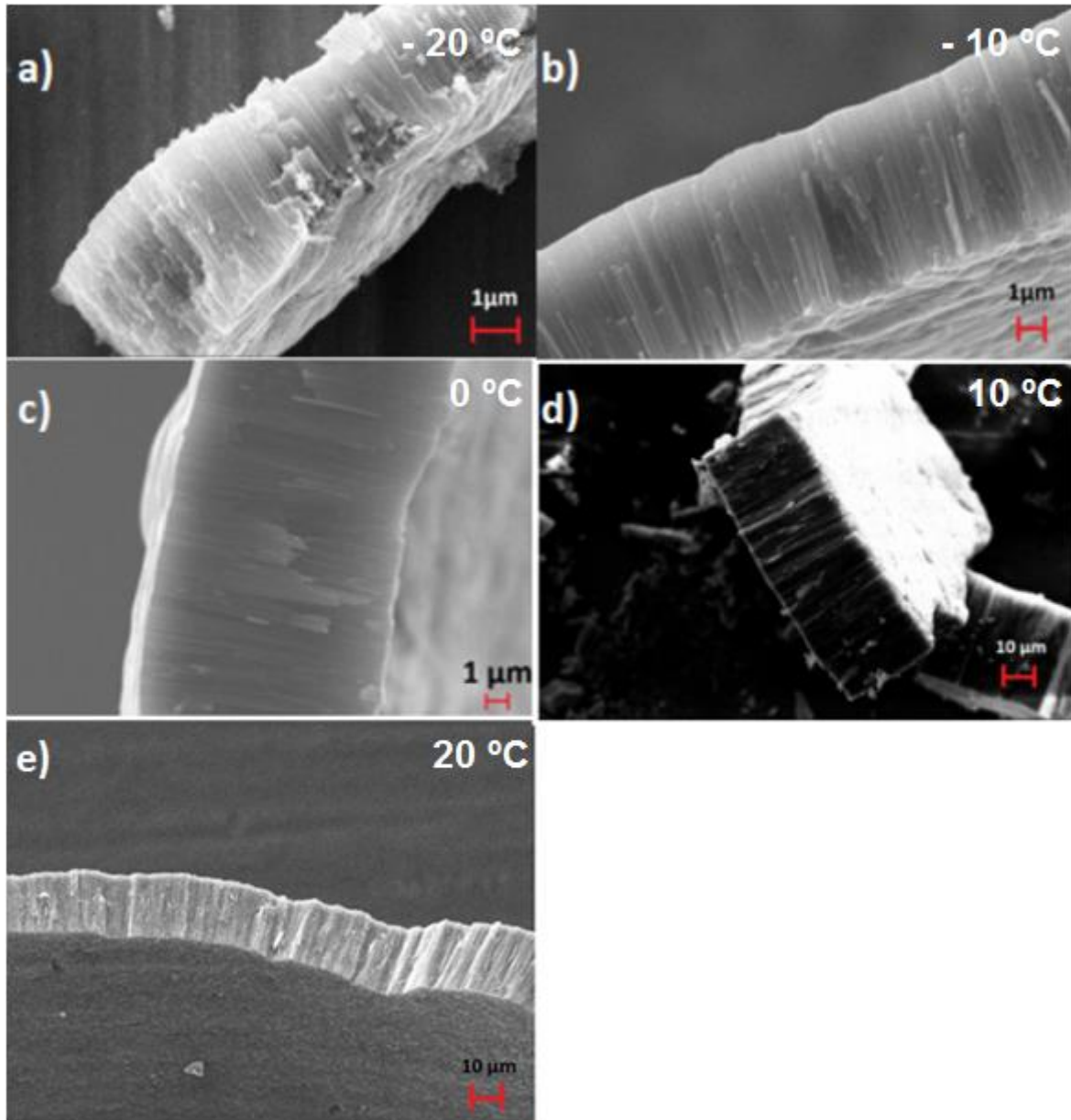
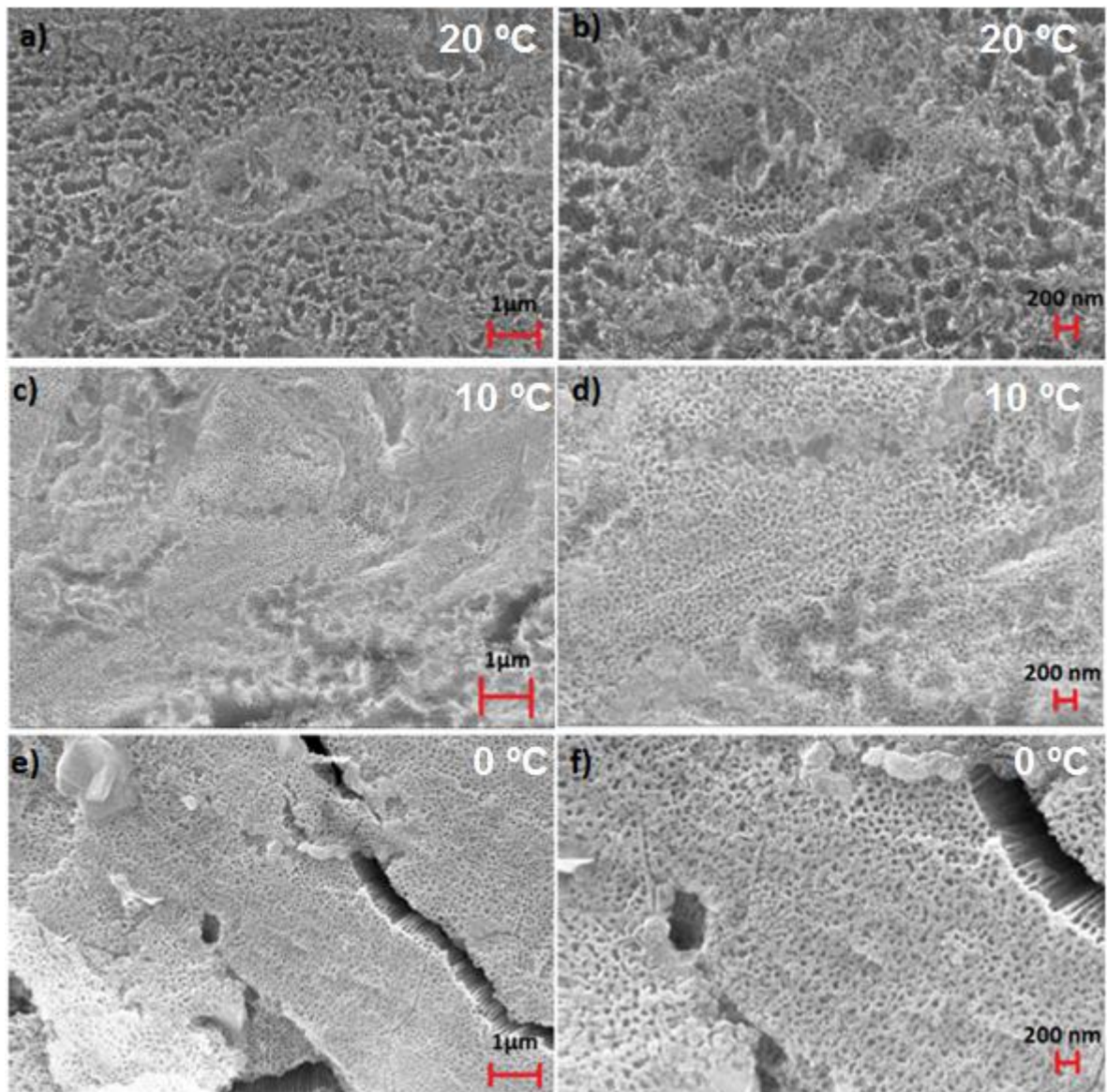


Figura 3.7 Imágenes SEM que muestran el largo de los nanotubos de TiO_2 obtenidos a) TiO_2_{261115} a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, b) TiO_2_{301115} a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, c) TiO_2_{111115} a $0\text{ }^\circ\text{C}$, d) TiO_2_{171115} a $10\text{ }^\circ\text{C}$ y e) TiO_2_{191015} a $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Con respecto al largo de los nanotubos, se encuentra una relación en cuanto a temperatura, mientras mayor es la temperatura de anodización, mayor es el largo. Esto se observa en la

Figura 3.7 para los casos desde $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que no ocurre para los casos de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la Figura 3.7 se observa que el largo de los nanotubos anodizados a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ es mayor al largo de los nanotubos anodizados a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, esto puede ser debido a un ángulo de inclinación sobre la obtención de la imagen SEM.



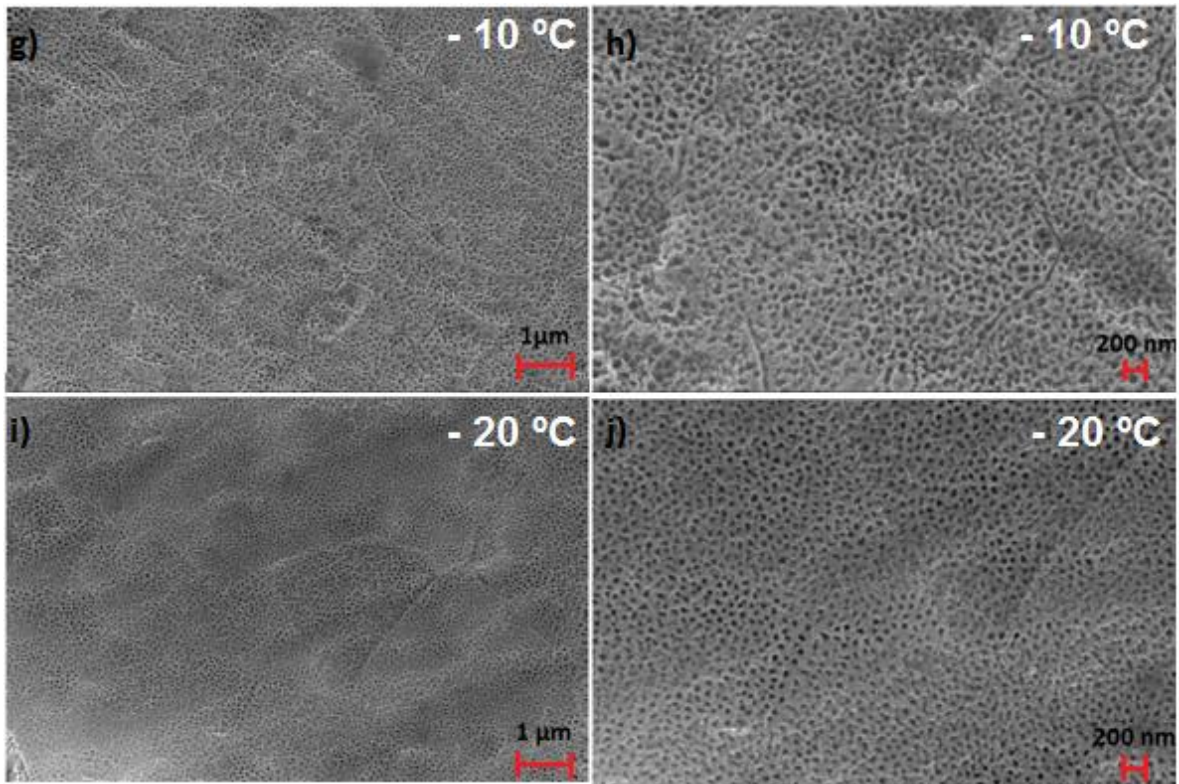


Figura 3.8 Imágenes SEM que muestran el diámetro frontal de los nanotubos de TiO_2 a) y b) TiO_2_{191015} a $20\text{ }^\circ\text{C}$, c) y d) TiO_2_{171115} a $10\text{ }^\circ\text{C}$, e) y f) TiO_2_{111115} a $0\text{ }^\circ\text{C}$, g) y h) TiO_2_{301115} a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, i) y j) TiO_2_{261115} a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 3.8 se observa que a medida que la temperatura de anodización disminuye, el orden y simetría de los nanotubos aumenta, por lo que estas variables tienen una proporción inversa. La matriz de nanotubos es simétrica cuando la temperatura de anodización es inferior a los 0°C . Se muestra esta característica armónica desde los $-10\text{ }^\circ\text{C}$ como se observa en la Figura 3.8 b), donde claramente se puede comparar con la simetría obtenida en la anodización a $20\text{ }^\circ\text{C}$ donde el diámetro de los nanotubos es variable. A mayor temperatura existe una menor simetría en el radio de los nanotubos de TiO_2 en conjunto.

La densidad numérica en la matriz de nanotubos aumenta a medida que disminuye la temperatura, esto se debe también a las aglomeraciones y precipitados, o desechos sobre la superficie frontal de los nanotubos. Estas aglomeraciones se observan a medida que aumenta la temperatura, a menor temperatura parece no producirse este fenómeno.

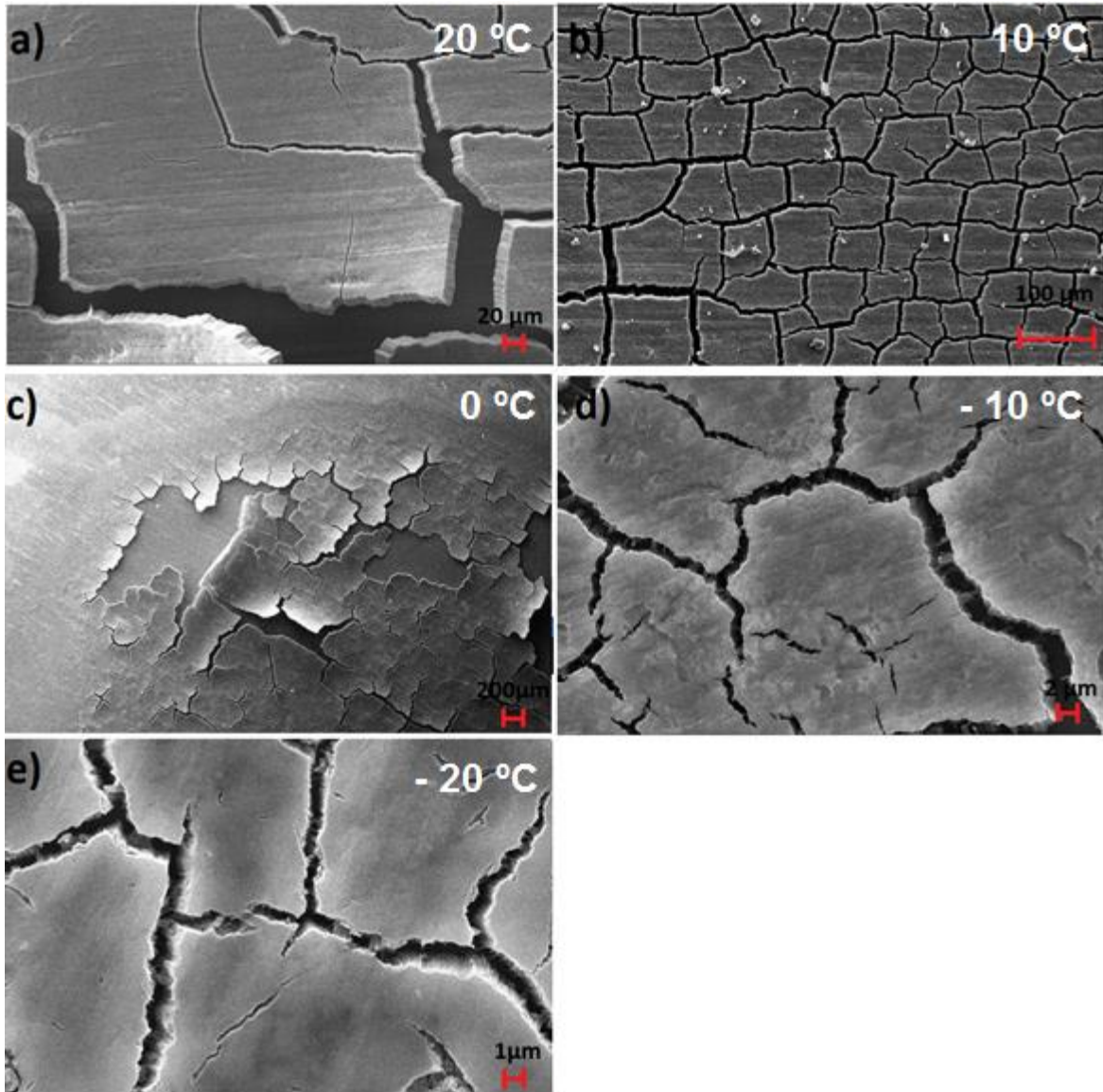


Figura 3.9 Imagen SEM muestra las grietas en las matrices de nanotubos de TiO_2 a) TiO_2 _191015 a 20 °C, b) TiO_2 _171115 a 10 °C, c) TiO_2 _111115 a 0 °C, d) TiO_2 _301115 a -10 °C y e) TiO_2 _261115 a -20 °C.

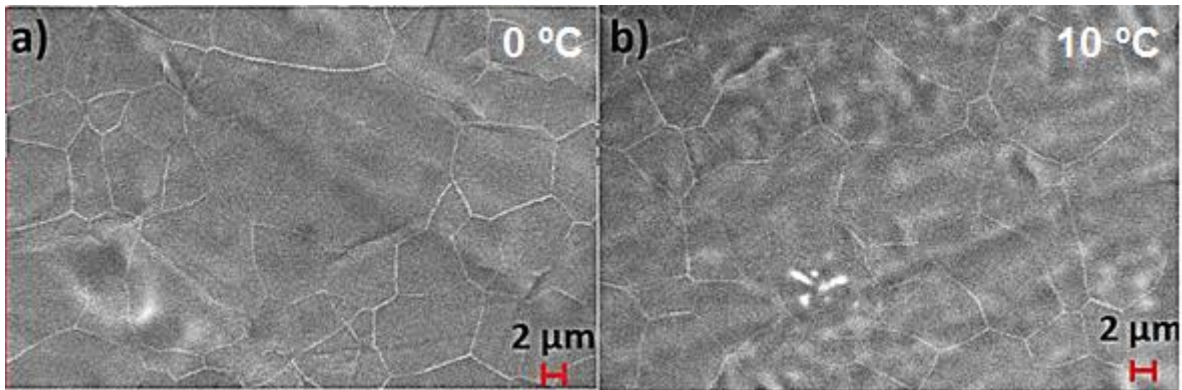


Figura 3.10 Imagen SEM muestra las barreras de óxidos subyacentes en las matrices de nanotubos de TiO_2 a) TiO_2_{111115} a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y b) TiO_2_{301115} a $-10\text{ }^\circ\text{C}$.

Todas las matrices de nanotubos, presentan grietas de alta profundidad mostradas en la Figura 3.9, esto es principalmente producido por las barreras de óxido subyacentes sobre la placa de Titanio mostrados en la Figura 3.10 coincidentes con la geometría de las grietas. Estas grietas pueden producir el desprendimiento de los nanotubos sobre la lámina de Titanio. esta característica se puede mejorar agregando mayor cantidad de agua al electrolito (Raja K.S., 2007), lo que puede evitar el desprendimiento de los nanotubos de TiO_2 .

3.3.2 TEM

La utilización del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) tiene como finalidad observar a mayor resolución el diámetro y el grosor obtenidos en los nanotubos de TiO_2 . Para esto se tomaron las muestras de TiO_2 calcinadas, se procedió a separar el TiO_2 de la lámina de Titanio con un bisturí, para luego mezclar sobre agua destilada como solvente. Se obtuvo una solución de nanotubos de TiO_2 sobre agua destilada, para ser observados con el microscopio electrónico de transmisión Hitachi HT7700 ubicado en el Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología (CEDENNA) de la Universidad de Santiago de Chile. Este equipo permite visualizar estructuras de dimensiones que van desde 0,2 a 100 nanómetros. Algunas de las imágenes se observan en la Figura 3.11.

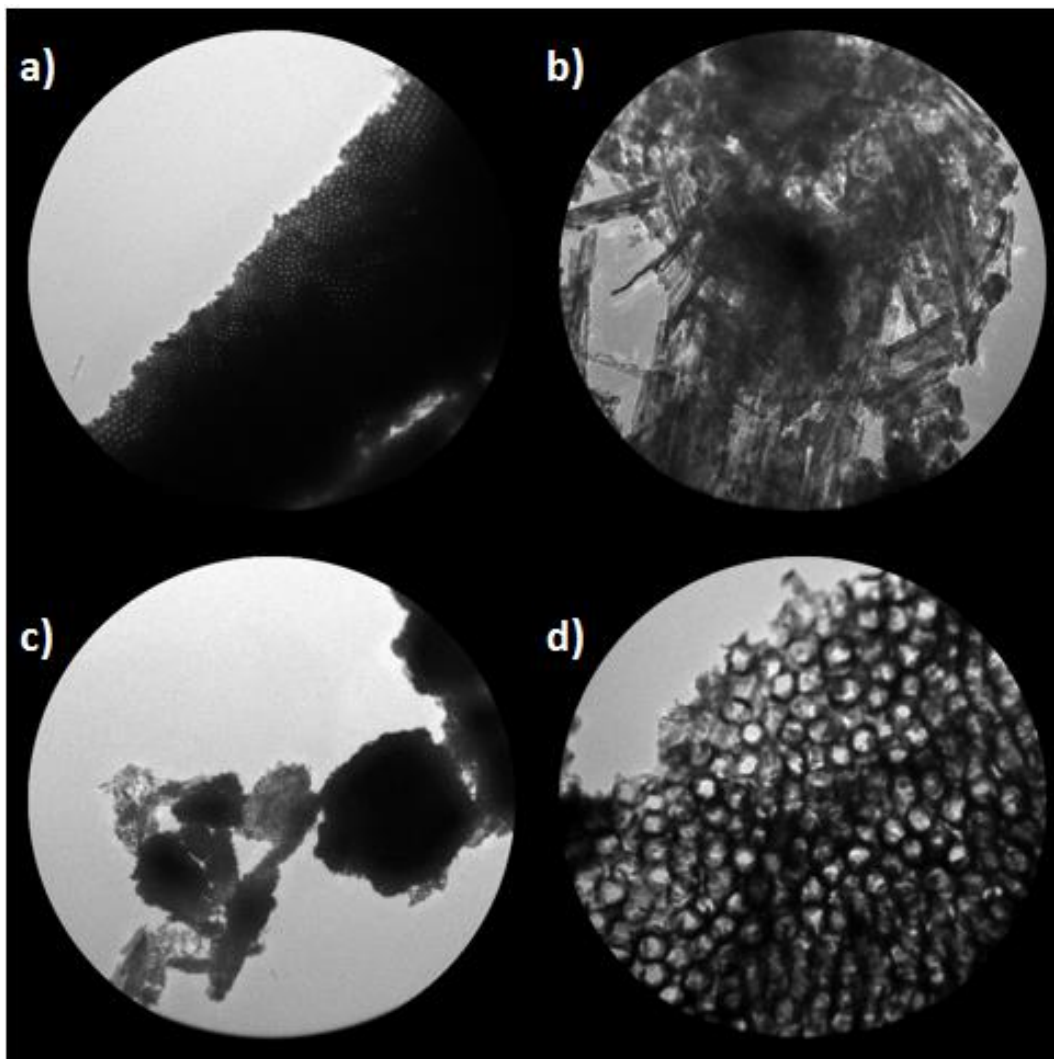


Figura 3.11 Imágenes TEM muestras de TiO_2 diluidas en agua destilada a) TiO_2 _171115 a 10 °C, b) TiO_2 _190215 a 20 °C, c) TiO_2 _190215 a 20 °C y d) TiO_2 _190215 a 20 °C

Con microscopía electrónica de transmisión (TEM) es posible medir la distancia interatómica entre el Titanio y los átomos de Oxígeno, como se observa en el esquema de la Figura 3.12 a) b). Esta distancia fue medida utilizando esta técnica.

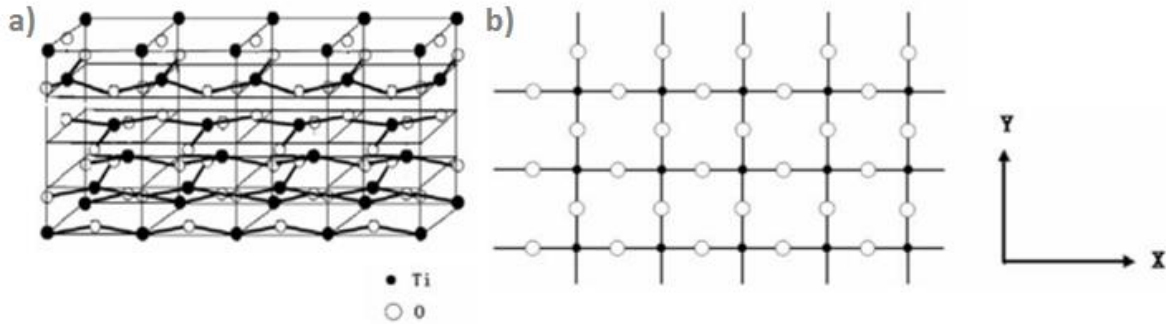


Figura 3.12 Estructura cristalina de la anatasa TiO₂ a) rompimiento de Enlaces Ti - O; (b) vista esquemática del fragmento (Chen W. G. X., 2007).

La distancia entre Ti - O según la cita bibliográfica (Chen W. G. X., 2007) tiene un valor de 0.19 nm aproximadamente, como se observa en la Figura 3.13. Esto para TiO₂ en forma cristalina Anatasa.

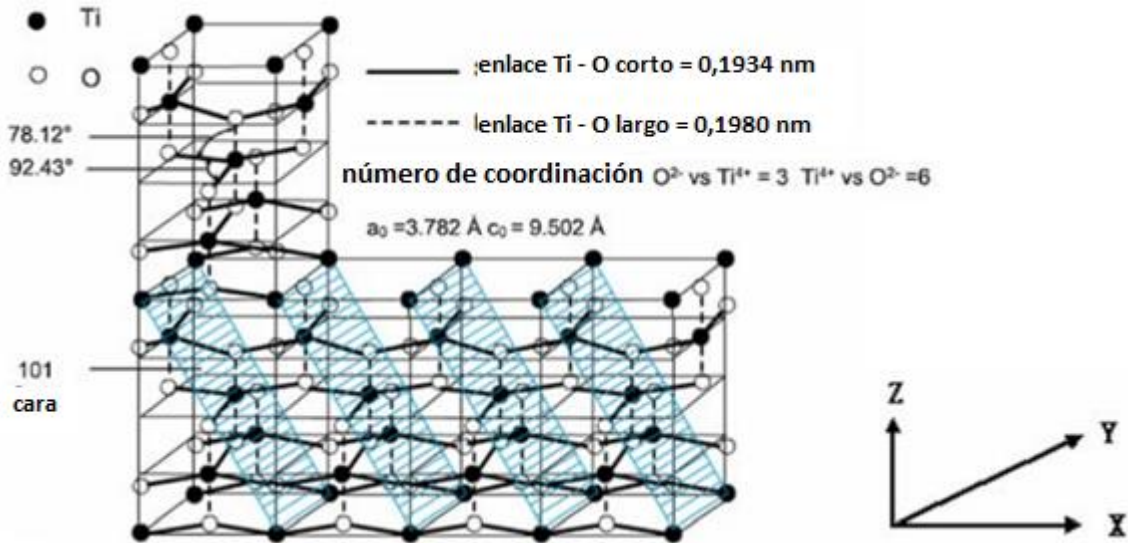


Figura 3.13 Estructura cristalina de la anatasa TiO₂ celda tetragonal (cara [101]).

Para buscar este resultado se utilizó la muestra TiO₂_111115 anodizada a 0 °C, con escala de 10 nm. Esta distancia da un valor de 0.19 nm, utilizando el software Image J, en la imagen mostrada en la Figura 3.14, por lo cual se comprueba la estructura cristalina

Anatasa obtenida, al calcinar la muestra a 550 °C como temperatura de calcinación estándar utilizada para todas las muestras. Esto se puede analizar con mayor detalle utilizando difracción de rayos X y comprobar si está presente este tipo de estructura cristalina.

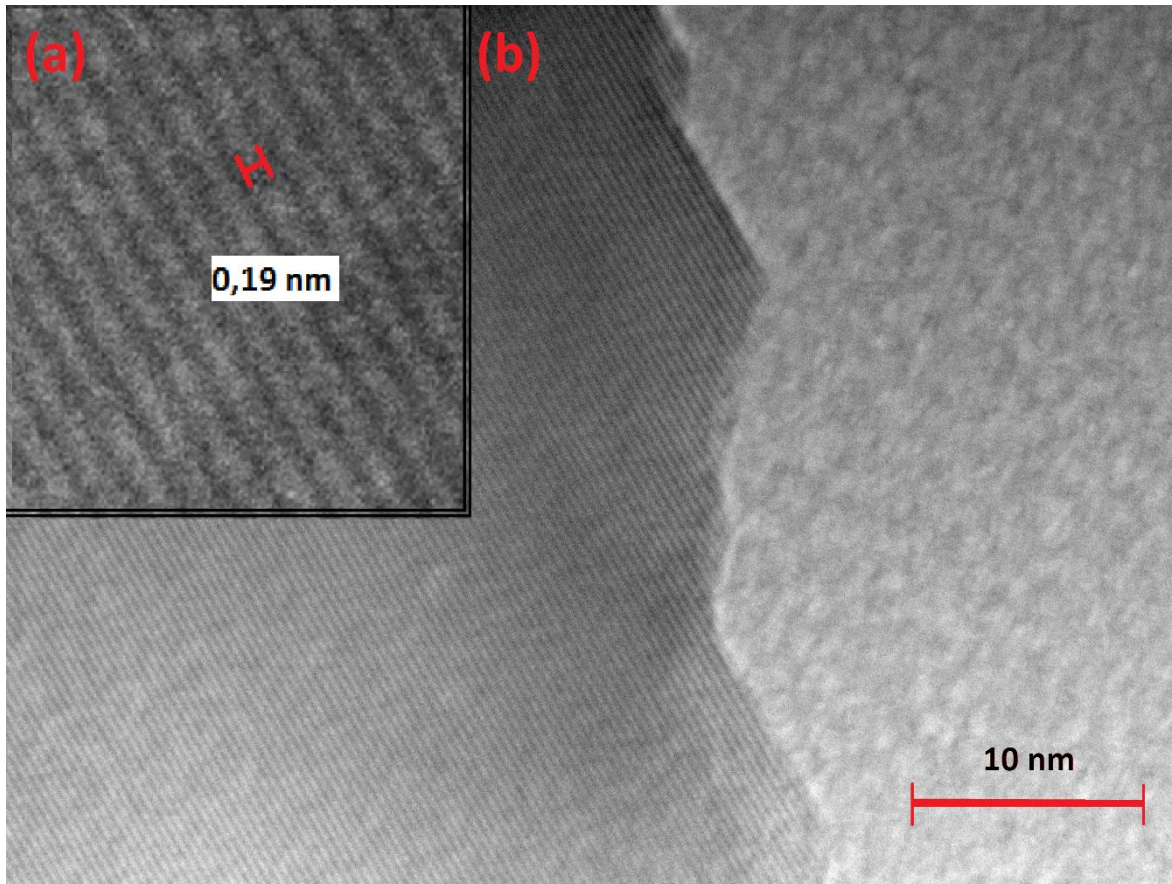


Figura 3.14 Imagen TEM a escala de 10 nm de la muestra TiO₂_111115 anodizada a 0 °C (a) imagen ampliada (b) imagen real, cara (200).

En la Figura 3.15 se aprecian las dimensiones de los nanotubos individuales dentro de la solución. En esta Figura se puede analizar la imagen obtenida para la anodización a -20 °C y 0 °C, Figura 3.15 a) y c) respectivamente. La escala no es la misma, se logra observar que el nanotubo anodizado a menor temperatura tiene un diámetro exterior mayor al nanotubo anodizado a 0 °C. Esta puede ser una hipótesis que puede ser analizada con mayor detalle realizando un análisis de imagen en conjunto a las obtenidas por SEM. Se observa que el grosor de las paredes aumenta, al disminuir la temperatura, dado que en la Figura 3.15 c) d) e) el nanotubo mostrado es casi transparente, por el contrario en los

nanotubos de la Figura 3.15 a) b) se observa una pared más gruesa, debido a la tonalidad más oscura producida por este parámetro.

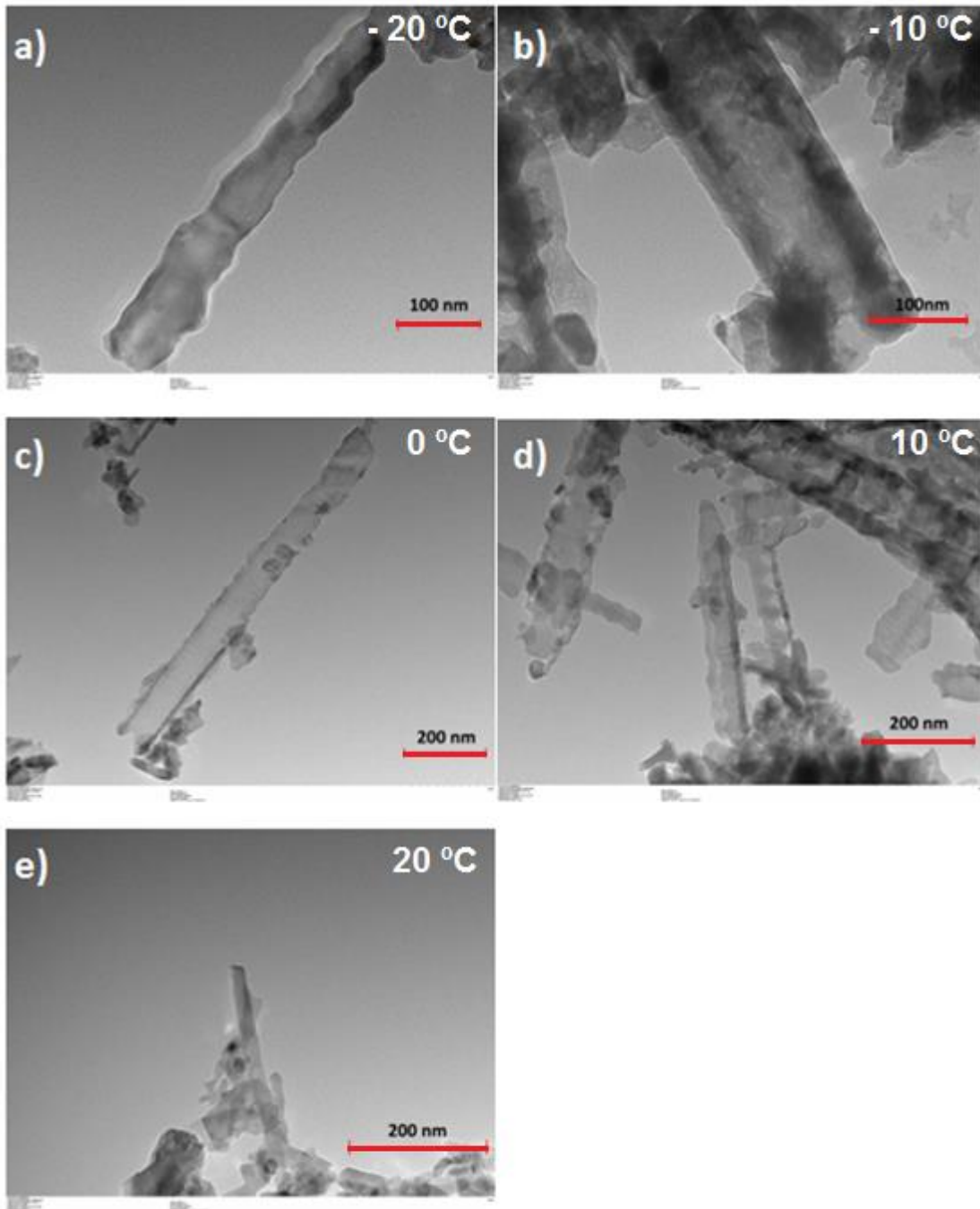


Figura 3.15 Imágenes TEM nanotubos de TiO_2 a) TiO_2_{261115} a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, b) TiO_2_{301115} a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, c) TiO_2_{111115} a $0\text{ }^\circ\text{C}$, d) TiO_2_{171115} a $10\text{ }^\circ\text{C}$ y e) TiO_2_{191015} a $20\text{ }^\circ\text{C}$.

El objetivo principal de usar el microscopio electrónico de transmisión es observar con mayor resolución el diámetro interno de los nanotubos. En la Figura 3.16 se observa la variación del diámetro de los nanotubos resultantes del proceso de anodización a diferente

temperatura. El grosor de las paredes en los nanotubos aumenta a medida que la temperatura en el proceso de anodización disminuye. Esto es algo que se puede comparar con los resultados obtenidos en la Figura 1.18 , donde la temperatura parece ser un factor importante para las características geométricas de los nanotubos de TiO_2 .

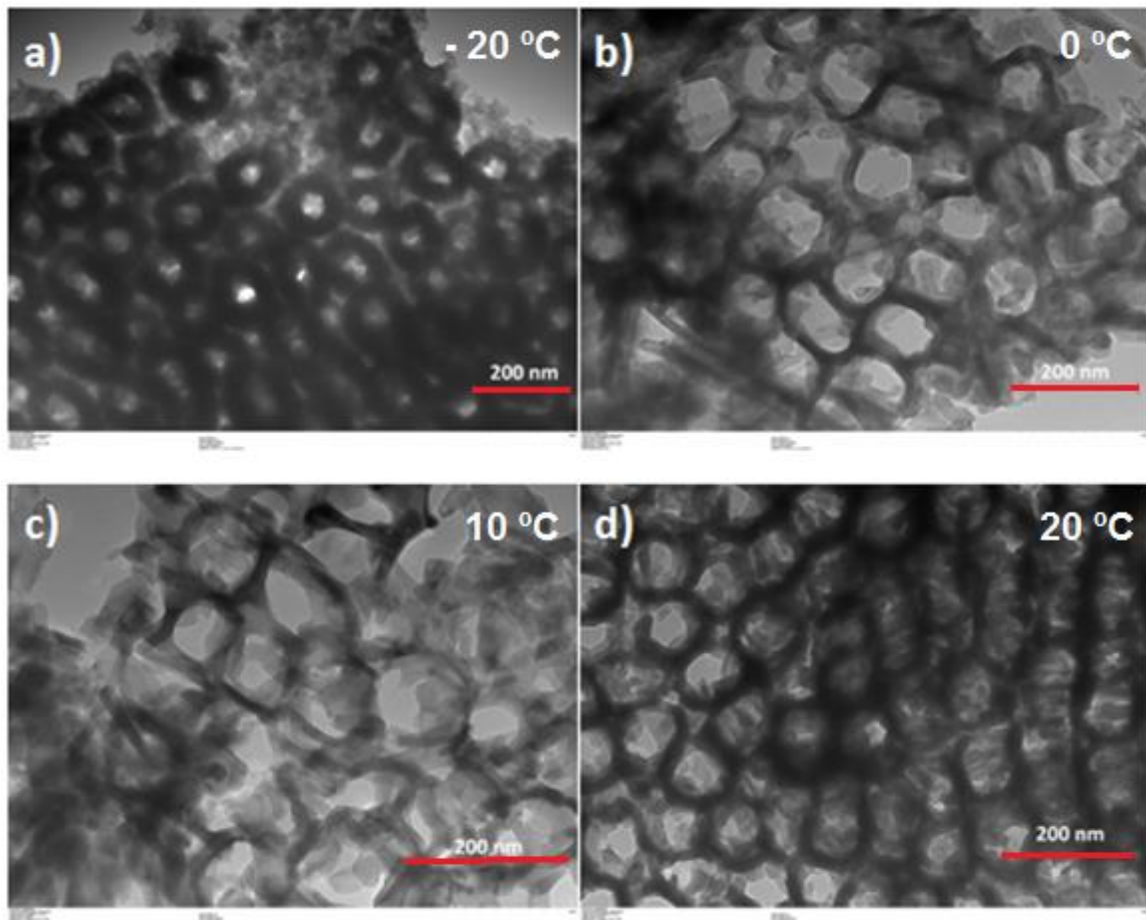


Figura 3.16 Imágenes TEM de radio frontal de nanotubos de TiO_2 a) TiO_2_{261115} a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, b) TiO_2_{111115} a $0\text{ }^\circ\text{C}$, c) TiO_2_{171115} a $10\text{ }^\circ\text{C}$ y d) TiO_2_{191015} a $20\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.3 Resultados de análisis de imagen

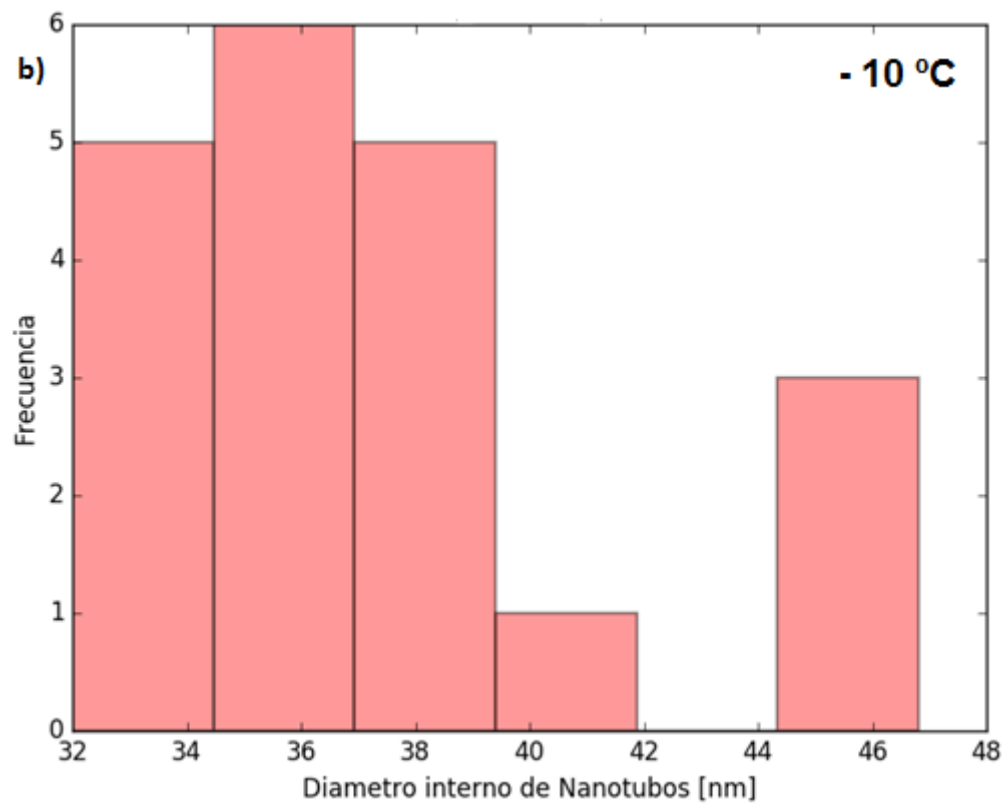
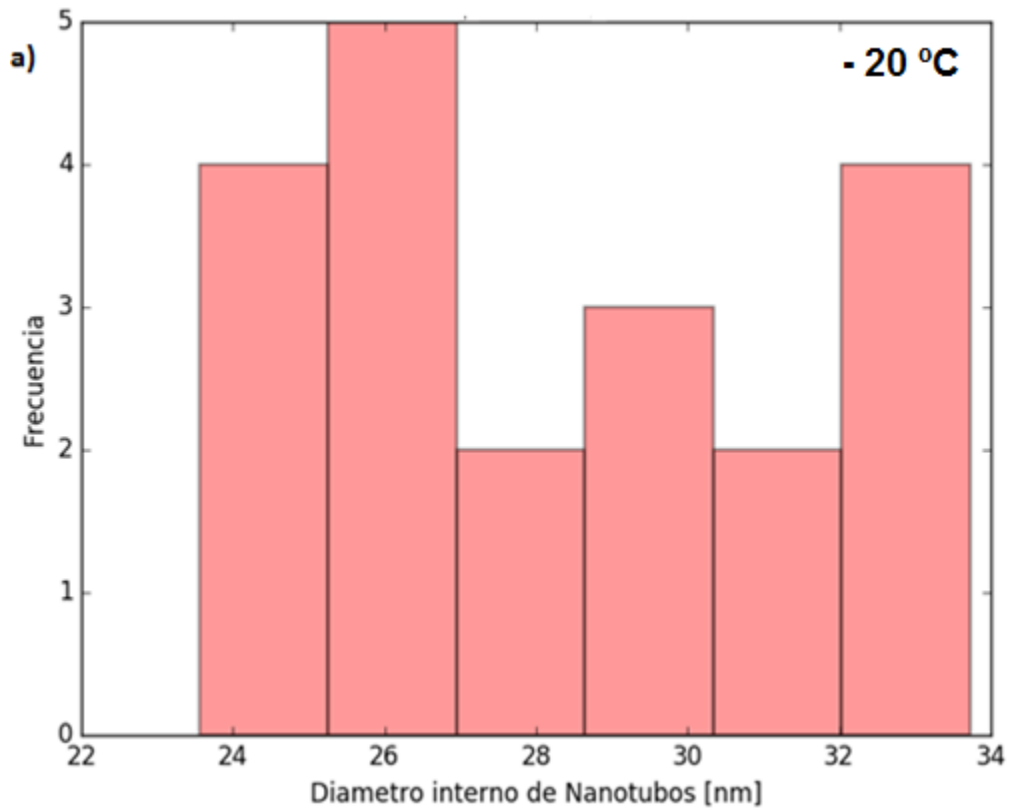
La estructura de los nanotubos se obtuvo mediante un análisis de las imágenes, estas imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Se obtuvieron los siguientes resultados comparativos, para cada muestra de nanotubos de TiO_2 .

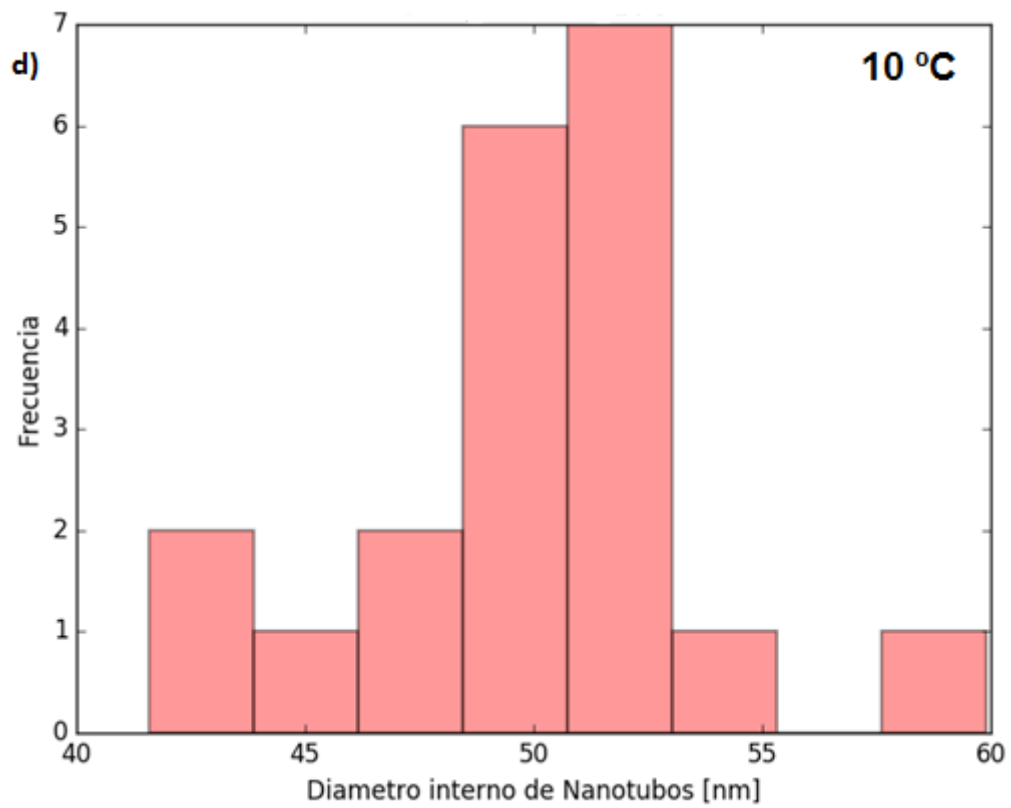
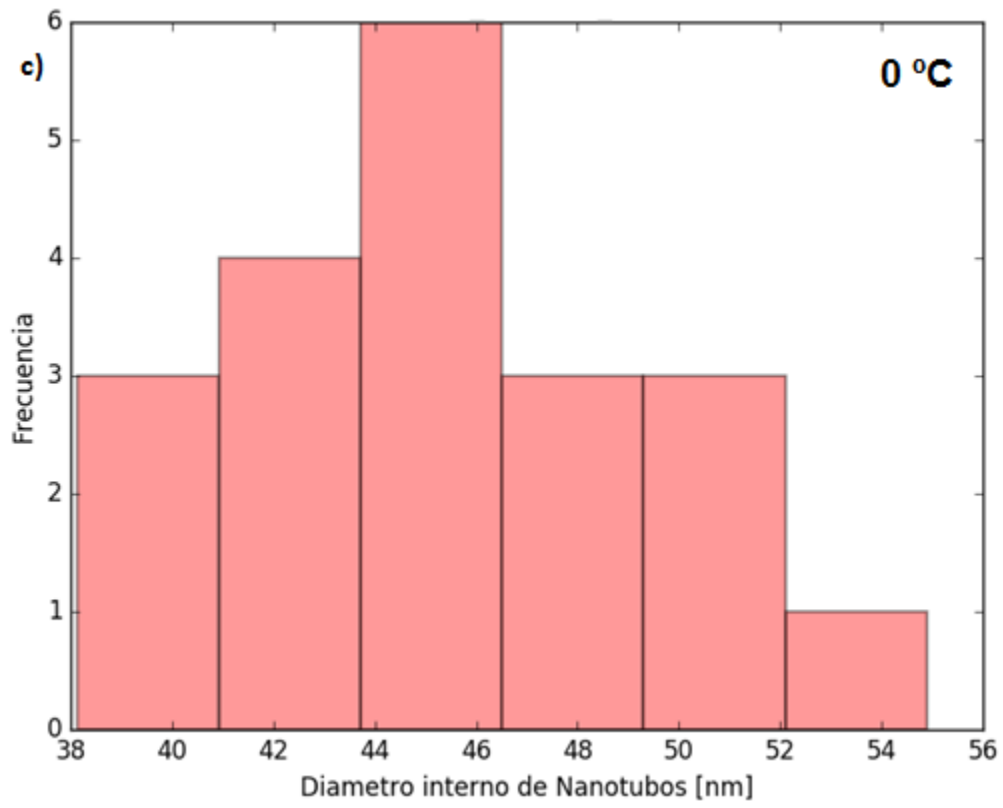
Con las imágenes se logró obtener 20 muestras significativas con las cuales se realizó un histograma para determinar el diámetro interior y grosor de las paredes en los nanotubos de TiO_2 , con esto se obtiene el diámetro externo de los nanotubos.

Para medir el largo de los nanotubos de TiO_2 se pueden utilizar imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM). Para medir el diámetro de los nanotubos de TiO_2 , es bastante más complejo debido a la resolución, por ende, es preferible para medir el diámetro tanto interno como externo de los nanotubos utilizar microscopía electrónica de transmisión (TEM), donde se logró obtener con detalle esta medición en escala nanométrica, el diámetro interno por imágenes SEM y TEM.

En la Figura 3.17 se observa que el diámetro de los nanotubos es más equilibrado a bajas temperaturas. Al tener un aumento en la temperatura se observan diámetros más desordenados, por lo que se acepta la poca simetría que se obtuvo en esta característica de los nanotubos mostrados a través de imágenes SEM.

Se puede observar en de la Figura 3.17 a) que el máximo está entre 25 y 27 nm a los -20°C , en cambio en la Figura 3.17 e) se encuentra entre 55 y 58 nm a los 20°C , por lo que al aumentar la temperatura el diámetro interno aumenta.





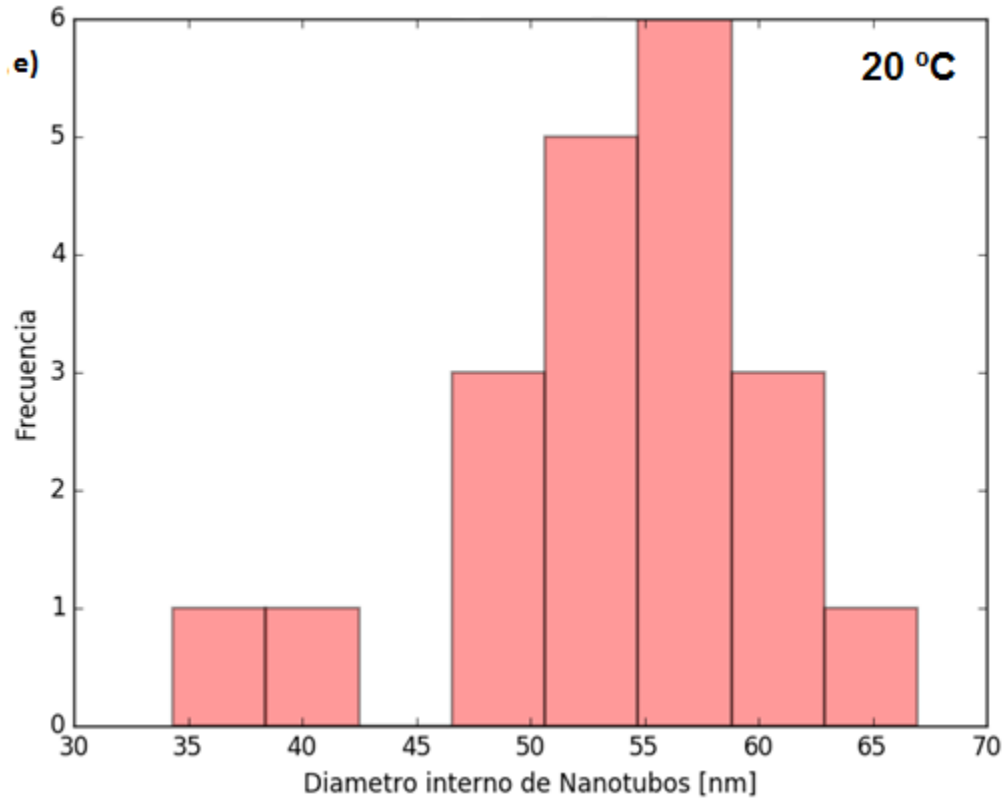
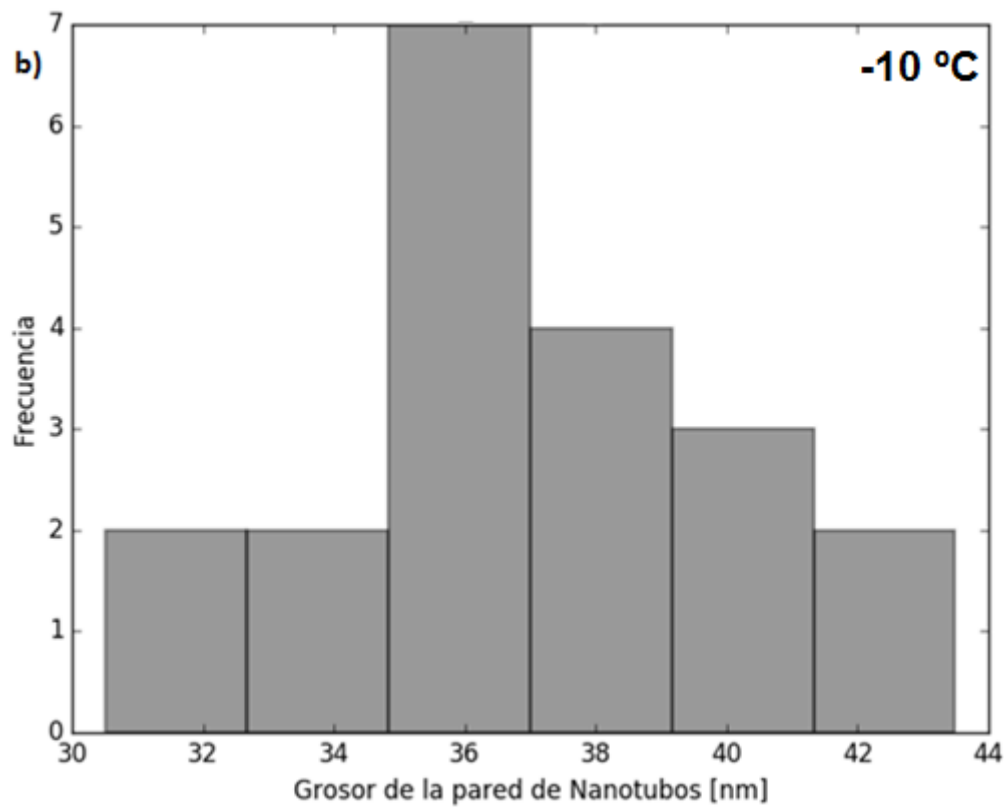
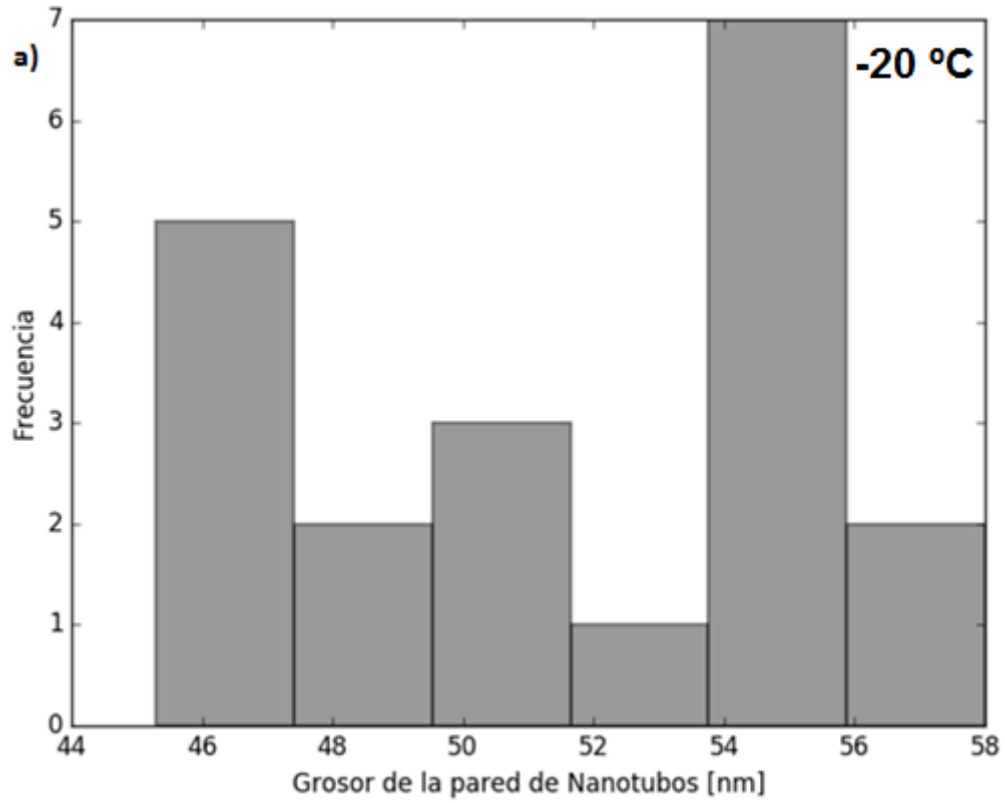
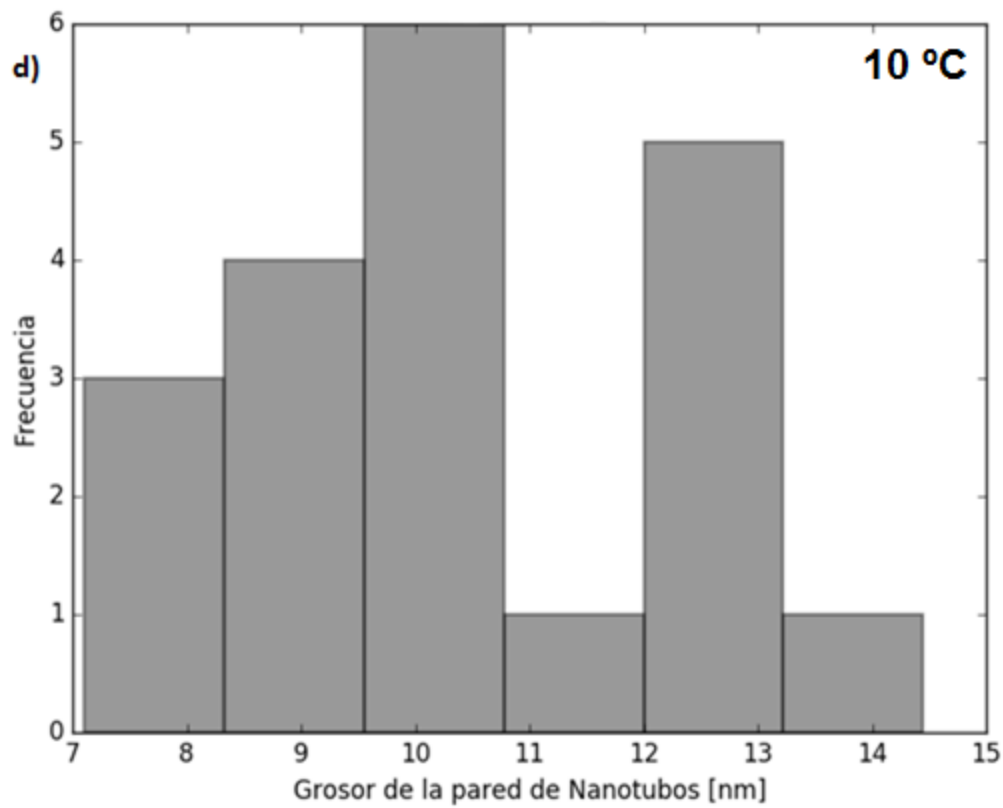
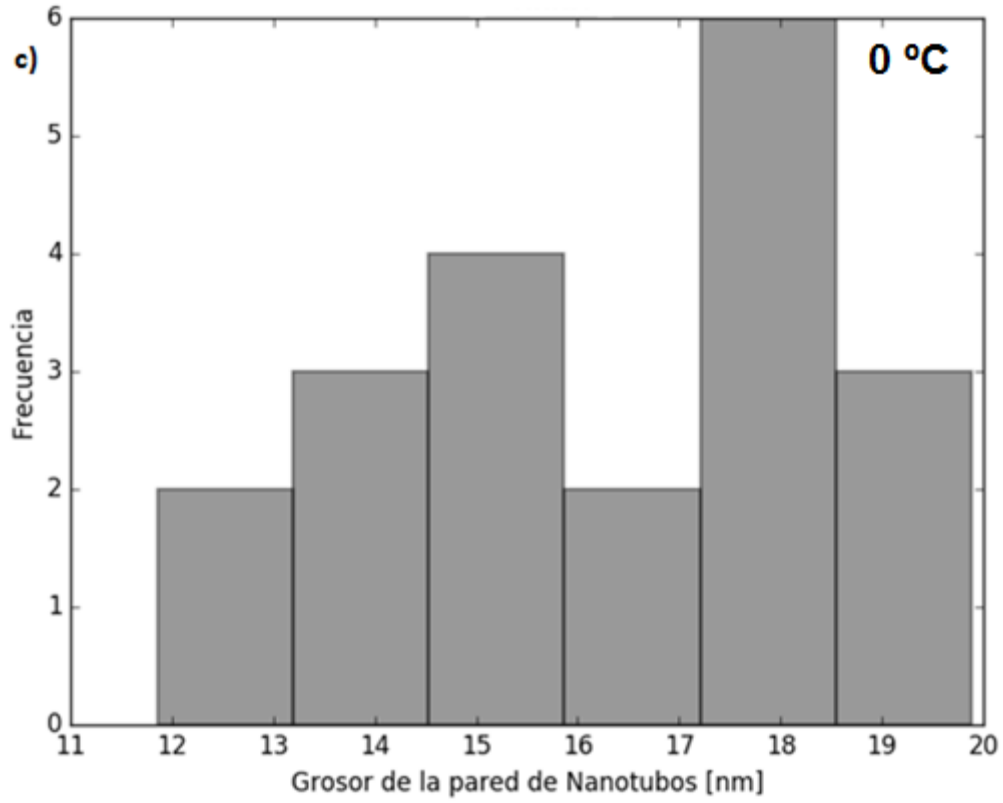


Figura 3.17 Histograma de diámetros internos de nanotubos de TiO_2 obtenidos con imágenes SEM y TEM a) TiO_2 _161115 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, b) TiO_2 _301115 a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, c) TiO_2 _111115 a $0\text{ }^\circ\text{C}$, d) TiO_2 _171115 A $10\text{ }^\circ\text{C}$, e) TiO_2 _181015 a $20\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 3.18 se muestran los histogramas obtenidos para la medición del grosor de nanotubos de TiO_2 , el cual alcanza valores desde 8 nm hasta 55 nm, aproximadamente. El grosor de los nanotubos parece aumentar a medida que la temperatura disminuye, esto se debe al proceso lento de formación de poros lo cual trae como consecuencia un achatamiento de los nanotubos, por ende, a menor temperatura se tienen nanotubos más cortos y con mayor grosor.





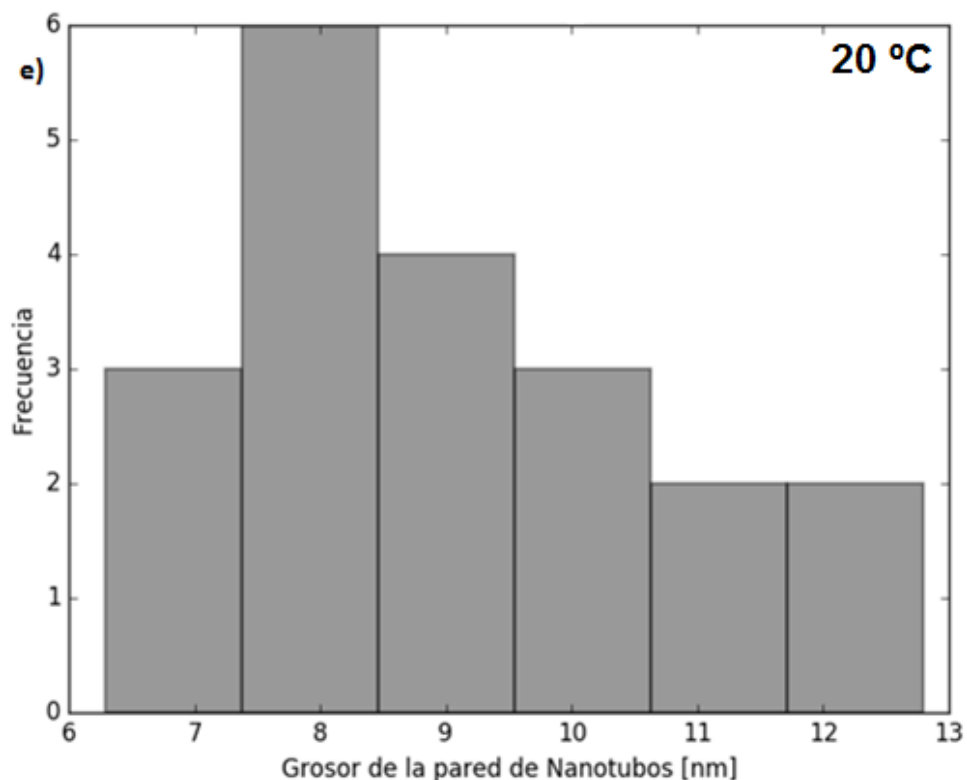


Figura 3.18 Histograma de medidas de grosor de las paredes de nanotubos de TiO_2 obtenidos a través de imágenes TEM y SEM a) TiO_2_{161115} a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, b) TiO_2_{301115} a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, c) TiO_2_{111115} a $0\text{ }^\circ\text{C}$, d) TiO_2_{171115} A $10\text{ }^\circ\text{C}$, e) TiO_2_{181015} a $20\text{ }^\circ\text{C}$..

Los resultados de la caracterización de los nanotubos de TiO_2 , obtenidos mediante anodización catódica a 50 Volts, anodizado por 20 horas, y calcinados a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora 30 minutos, a cinco diferentes temperaturas sobre un electrolito que contiene NH_4F , etilenglicol y agua destilada se muestran resumidos en la Tabla 3.1, donde el largo disminuye y el grosor de las paredes aumenta a medida que baja la temperatura, el diámetro externo de los nanotubos es mayor al disminuir la temperatura, el diámetro del poro o diámetro posterior aumenta al disminuir la temperatura y es mucho mayor al diámetro frontal de los nanotubos.

Tabla 3.1 Parámetros obtenidos morfológicamente

| T ($^\circ\text{C}$) | Duración | Voltaje de Anodización (V) | Temperatura de Calcinación ($^\circ\text{C}$) | Diámetro interno [nm] | Diámetro externo [nm] | Grosor de paredes [nm] | Largo [μm] |
|------------------------|----------|----------------------------|---|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| -20 | 20hr | 50 | 550 | $26,0 \pm 1,0$ | $81,0 \pm 2,0$ | $55,0 \pm 1,0$ | $3,8 \pm 0,1$ |
| -10 | 20hr | 50 | 550 | $36,0 \pm 1,0$ | $72,0 \pm 2,0$ | $36,0 \pm 1,0$ | $6,9 \pm 0,1$ |
| 0 | 20hr | 50 | 550 | $45,0 \pm 2,0$ | $63,3 \pm 2,3$ | $17,3 \pm 0,5$ | $12,1 \pm 0,1$ |
| 10 | 20hr | 50 | 550 | $52,0 \pm 1,0$ | $62,2 \pm 1,7$ | $10,2 \pm 0,7$ | $29,9 \pm 0,2$ |
| 20 | 20hr | 50 | 550 | $57,0 \pm 2,0$ | $64,9 \pm 2,7$ | $7,9 \pm 0,7$ | $25,4 \pm 0,5$ |

En la Figura 3.19 se observan los nanotubos dibujados a escala en el programa Revit, en el cuál se utilizaron los parámetros obtenidos para cada nanoestructura a diferente temperatura. Se observa la diferencia en el diámetro y el grosor de cada nanotubo promedio, se concluye que a menor temperatura los nanotubos muestran una pared de mayor escala observando que el diámetro interno de los nanotubos se hace más pequeño.

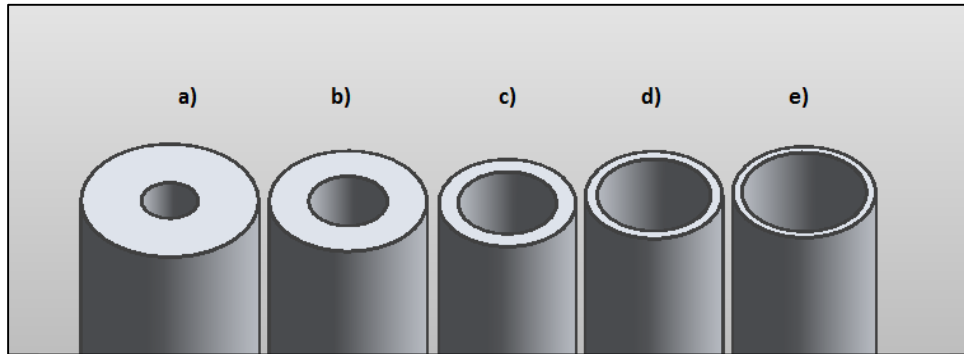


Figura 3.19 Dibujo en 3-D: radio de nanotubos de TiO_2 con los parámetros obtenidos a) $-20\text{ }^\circ\text{C}$, b) $-10\text{ }^\circ\text{C}$, c) $0\text{ }^\circ\text{C}$, d) $10\text{ }^\circ\text{C}$, e) $20\text{ }^\circ\text{C}$.

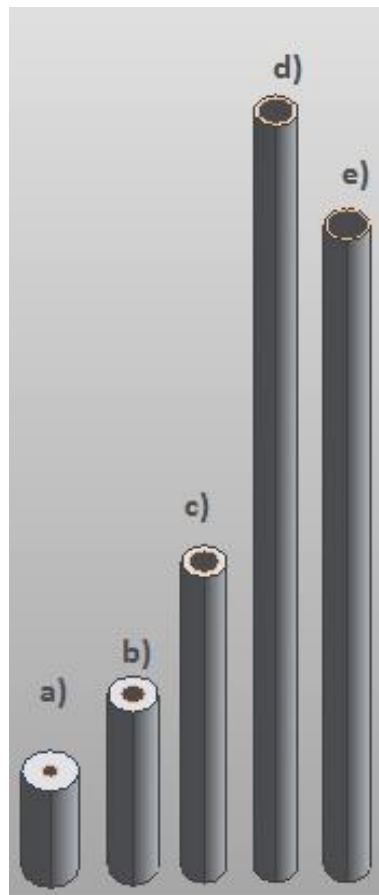


Figura 3.20 Dibujo en 3-D largo de nanotubos de TiO_2 con los parámetros obtenidos a) $-20\text{ }^\circ\text{C}$, b) $-10\text{ }^\circ\text{C}$, c) $0\text{ }^\circ\text{C}$, d) $10\text{ }^\circ\text{C}$, e) $20\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 3.20 se observa la diferencia del largo en los nanotubos de TiO_2 . Es coincidente con la referencia encontrada sobre temperaturas altas en ambiente de anodización, donde a mayor temperatura el largo también aumenta, esto para los casos desde $-20\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $10\text{ }^\circ\text{C}$. El largo no está en escala debido a que son extremadamente largos por lo que es una aproximación de los resultados.

En consecuencia del sistema de anodizado dentro del enfriador Polyscience Serie: 2C13B1027 con ambiente 50% agua y 50% etilenglicol para alcanzar temperaturas bajo $0\text{ }^\circ\text{C}$, el largo de los nanotubos anodizados a $10\text{ }^\circ\text{C}$ es mayor al nanotubo anodizado a $20\text{ }^\circ\text{C}$, debido a que este último fue anodizado fuera del enfriador a temperatura ambiente. El cambio en el electrolito puede afectar en el largo de los nanotubos, en consecuencia, cuando se realizó el trabajo técnico, se notaron cambios en el electrolito cuando se trabajó dentro del enfriador, resulta que el etilenglicol es más viscoso a bajas temperaturas, lo que produce la disminución del largo, por ende, a mayor temperatura el largo aumenta según la referencia (Liu X., 2013).

3.4 XRD

Esta técnica de difracción es muy utilizada como técnica de caracterización de nanoestructuras. Cuando un haz de rayos X interactúa con un material arbitrario, los átomos de este material dispersan los rayos en todas las direcciones posibles. En un sólido cristalino, a temperaturas suficientemente bajas, los átomos están arreglados periódicamente, lo que impone restricciones importantes a la forma en que se dispersan. Estas restricciones producen lo que se conoce como patrón de difracción.

La técnica XRD necesita una muestra del material que se coloca en polvo en un soporte, luego la muestra se ilumina con rayos X de una longitud de onda fija y la intensidad de la radiación es reflejada y se registra utilizando un goniómetro.

A continuación se analizan estos datos para determinar el ángulo de reflexión para calcular el espaciado interatómico (d en Angstrom 10^{-8} cm).

La Intensidad (I) se mide para discriminar los diferentes espaciamientos d y los resultados se comparan con la Tabla 3.2 para identificar posibles coincidencias. Esto utilizando la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

donde n es un número entero, en este caso igual a 1, λ es la longitud de onda de los rayos x , en este caso se utilizó 1.54056 \AA dados por Cu_{ka1} y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión dados por la medición. Lo importante a calcular es d , que corresponde a la distancia entre los planos de la red cristalina.

Tabla 3.2 Lista de minerales ordenadas por espaciamientos (d) usando Cu_{ka1} por 2θ de 1.54056 \AA

| d [Å] | 2θ [°] | Intensidad relativa porcentual (%) | Mineral |
|---------|---------------|------------------------------------|---------|
| 3,51 | 25,35 | 100 | Anatasa |
| 3,245 | 27,46 | 100 | Rutilo |
| 2,489 | 36,06 | 41 | Rutilo |
| 2,379 | 37,78 | 22 | Anatasa |
| 2,364 | 38,03 | 30 | Titanio |
| 2,24 | 40,23 | 100 | Titanio |
| 1,891 | 48,08 | 33 | Anatasa |
| 1,687 | 54,34 | 50 | Rutilo |
| 1,331 | 70,72 | 30 | Titanio |

Se utilizó el difractómetro de rayos X Shimadzu XRD 6000 controlado por el software XRD-6000 ubicado en el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad de Santiago de Chile. Esta técnica se utiliza para dos muestras de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizadas como foto-electrodo, para esto se obtuvieron los valores más altos de intensidad (I), y se calculó a través de la Ecuación de Bragg el espaciamiento $d\text{ (}\text{Å}\text{)}$, obteniendo la Intensidad relativa porcentual (%) y el ángulo ($^{\circ}$). Se compararon los resultados con la Tabla 3.2 para clasificar los máximos de intensidad a un mineral específico, para lo cual se utilizó una muestra de Titanio sin anodizar, los resultados se muestran en la Figura 3.21. Se observan grandes cantidades de titanio.

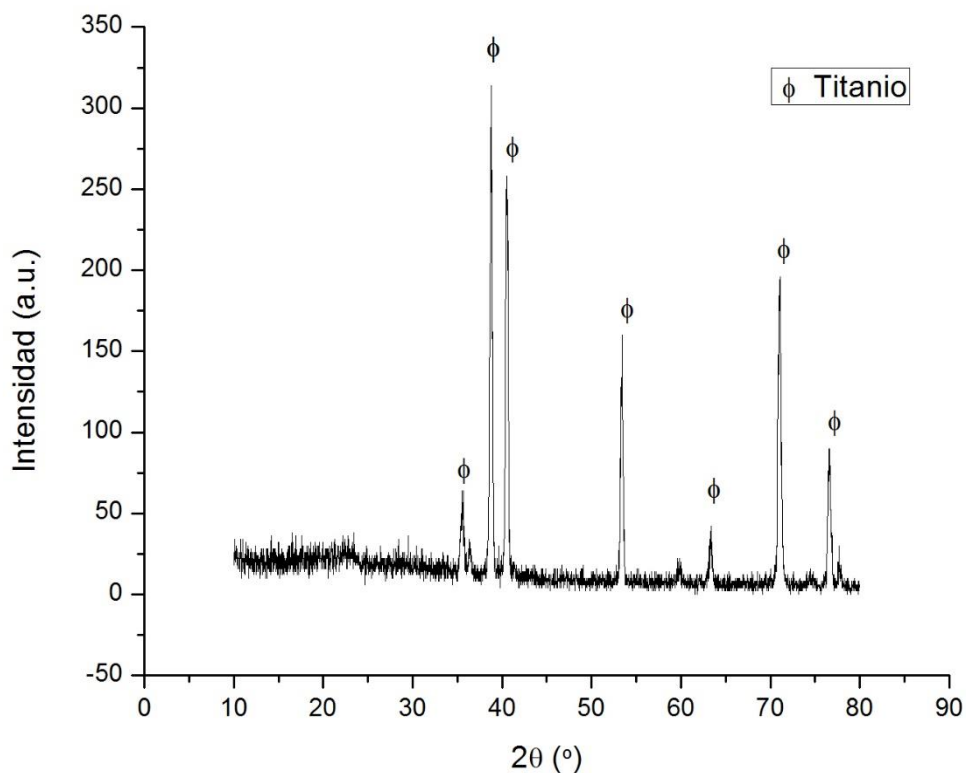


Figura 3.21 XRD de la lámina del Titanio utilizado para la anodización, Titanio JCPDS 441294 $a=2,95$, $b=2,95$, $c=4,68$, $\alpha=90$, $\beta=90$, $\gamma=120$ (Hexagonal).

Estos resultados se compararon con los obtenidos para la muestra TiO_2 _170816 anodizada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y calcinada a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizada como foto-electrodo, los resultados se muestran en la Figura 3.22 donde se obtiene una gran cantidad de Anatasa. El Titanio se encuentra debido al método utilizado.

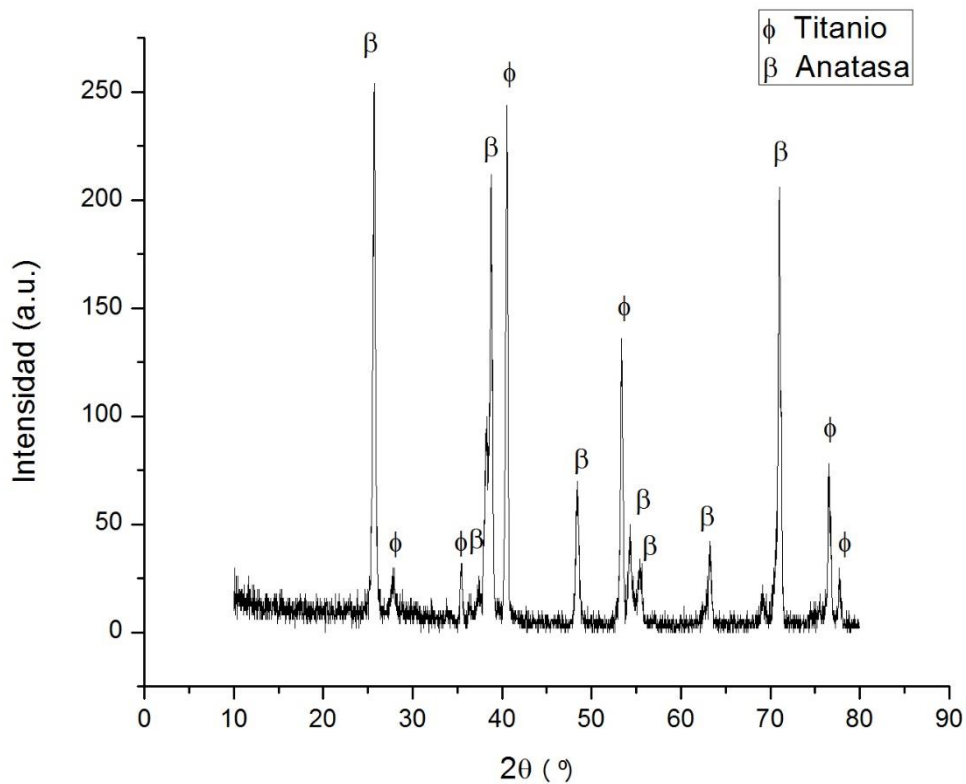


Figura 3.22 XRD de muestra TiO_2 _170816 anodizada a -20°C y calcinada a 550°C utilizada como fotoelectrodo, Anatasa JCPDS 011198 $a=3,77$, $b=3,77$, $c=9,48$, $\alpha=90$, $\beta=90$, $\gamma=90$, (Hexagonal) y Titanio JCPDS 020406 $a=3,77$, $b=3,77$, $c=9,48$, $\alpha=90$, $\beta=90$, $\gamma=90$, (Tetragonal).

Estos resultados coinciden con los mostrados en la Figura 1.24 mostrada en el Capítulo 1, donde la temperatura de calcinación de las muestras de nanotubos de TiO_2 calcinadas dentro del intervalo 400°C a 600°C , pueden obtener estructuras cristalinas Anatasa y Titanio, como se muestra en la Figura 3.22.

3.5 Caracterización foto-electroquímica

El concepto electroquímica implica transformaciones que requieren la presencia de electrodos. Si en la celda ocurre una reacción química que da lugar a una corriente eléctrica, se llama pila o celda galvánica. Si por el contrario, una corriente externa da lugar a una reacción química, entonces se llama celda o cuba electrolítica. En las celdas foto-electroquímicas el proceso que ocurre es irreversible debido al paso de corriente por la celda, lo que hace que su estudio no pueda hacerse sobre una base termodinámica y se recurre a leyes cinéticas.

Este procedimiento se realiza en dos etapas, la primera es la caracterización de la celda, como tal es importante saber el impacto en la medición al variar la velocidad de barrido, con esto se puede saber si en la celda ocurre un proceso químico rápido o lento, y comprobar si la transferencia de electrones es reversible o irreversible. Como última etapa se calcula la eficiencia de cada foto-electrodo.

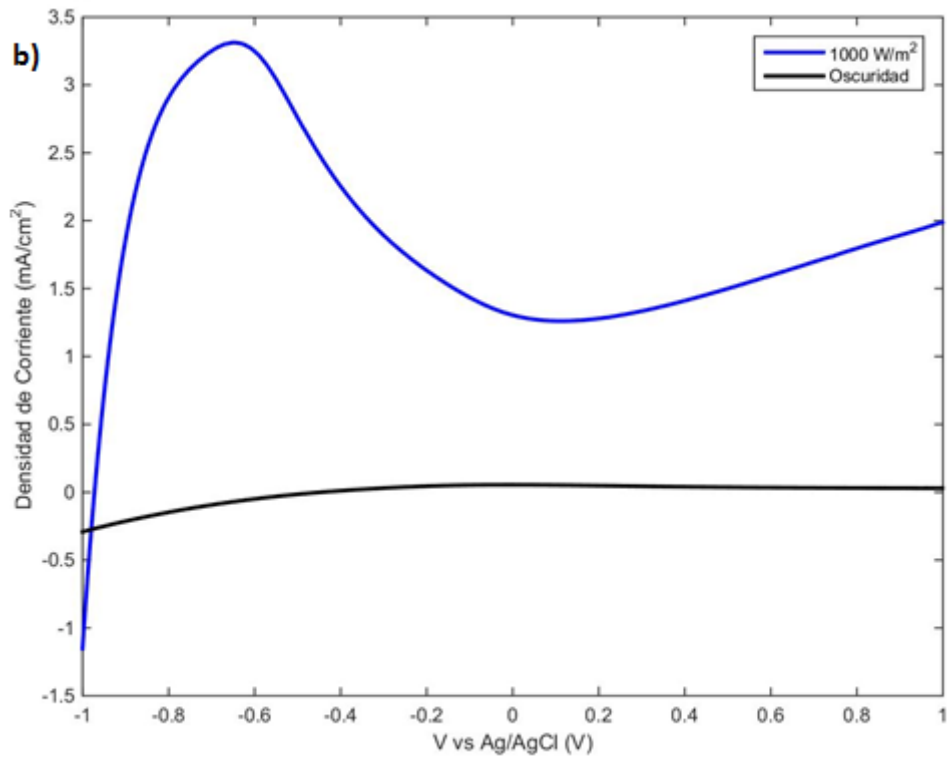
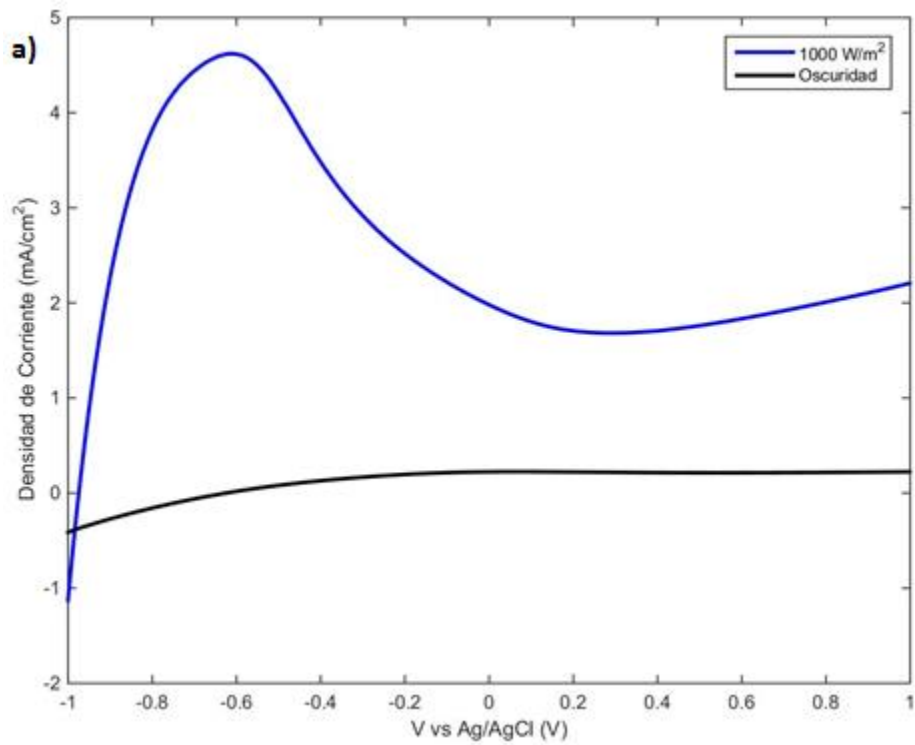
3.5.1 Variación de la velocidad de barrido para TiO₂ calcinado

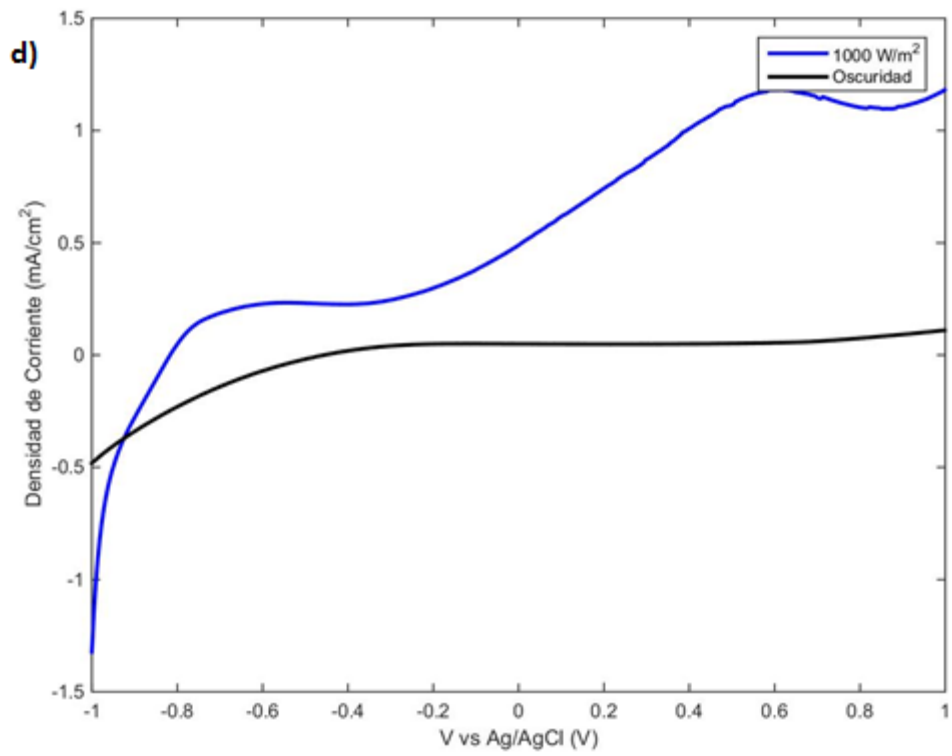
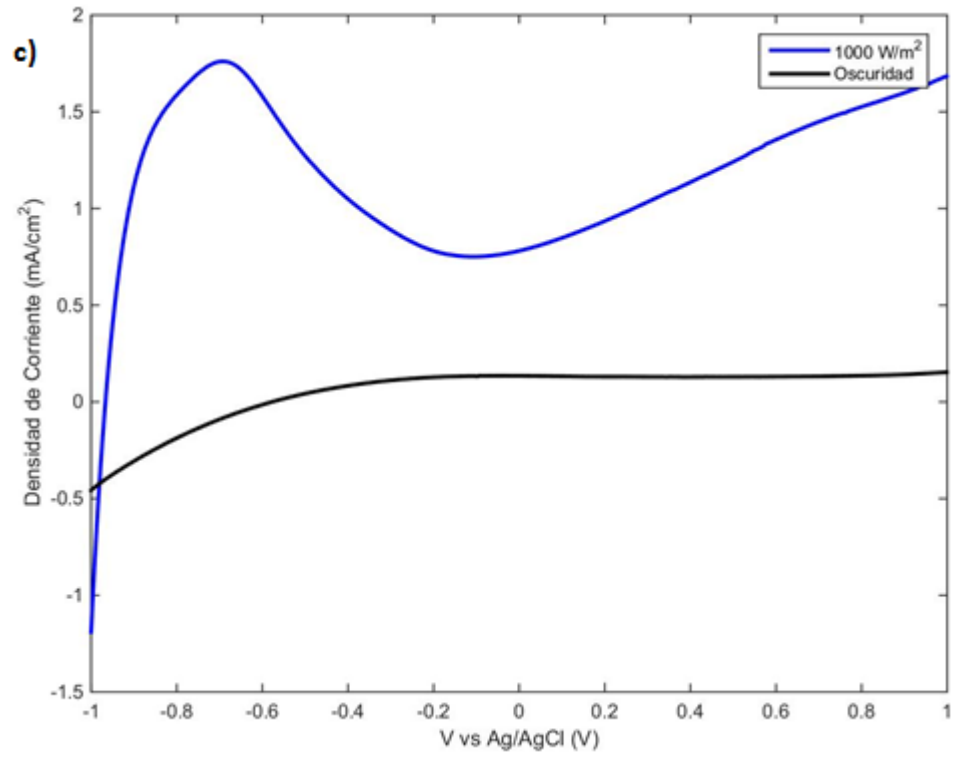
Si se altera la velocidad de barrido, la respuesta actual también cambia. Cada curva tiene la misma forma, pero es evidente que la corriente total aumenta con el aumento de la velocidad de barrido.

Esto también puede ser racionalizado considerando el tamaño de la capa de difusión y el tiempo que se tarda en registrar la exploración. Es evidente que el voltamperograma de barrido lineal tardará más en grabar a medida que disminuya la velocidad de barrido. Por lo tanto, el tamaño de la capa de difusión sobre la superficie del electrodo será diferente dependiendo de la velocidad de barrido de voltaje utilizada.

Es necesario realizar primero una medición sin iluminar para cuantificar la corriente que se produce debido a que el proceso se está llevando a cabo sólo por el voltaje aplicado, es decir, electrólisis directa. Esto último ocurre, pues si no hay iluminación, la ausencia de portadores de carga minoritarios en la banda de valencia (huecos en este caso) hace que el voltaje aplicado sólo produzca que se lleve a cabo la reacción por los portadores de carga mayoritarios (electrones), como ocurriría en el caso de tener dos electrodos metálicos en que ambos sirven como superficie de intercambio de electrones, para analizar esto se utiliza

la muestra TiO₂_210716 anodizada a 20 °C. Esta muestra fue medida tanto a 1000 W/m² como en oscuridad.





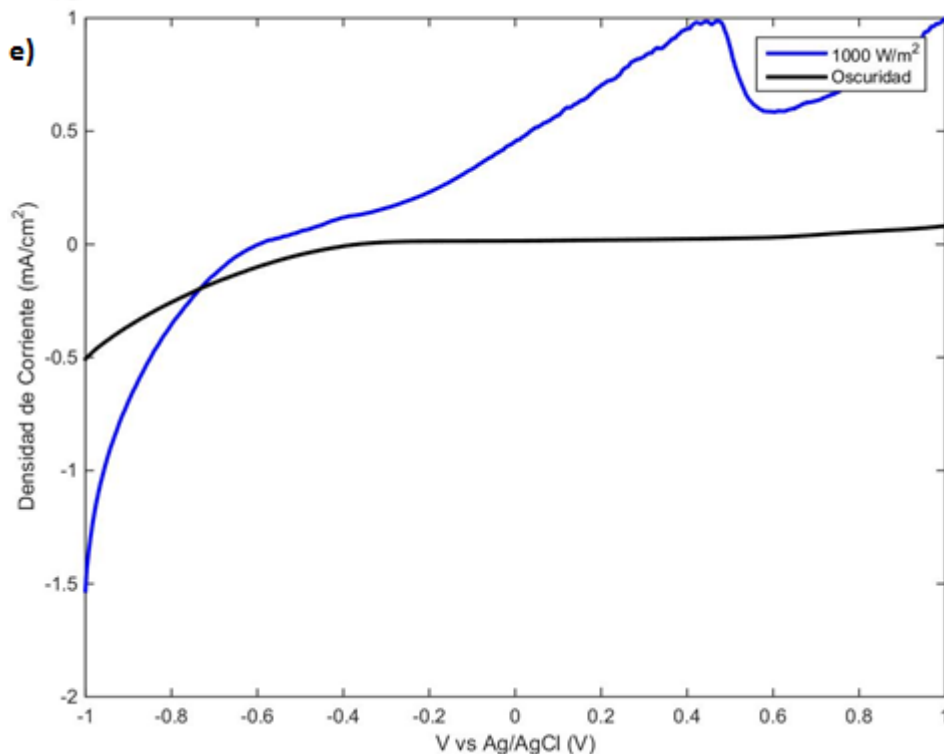


Figura 3.23 Densidad de Corriente versus potencial en una solución de 1 M de KOH iluminada a AM 1.5 (1000 W/m^2) utilizando como foto-electrodo muestras calcinada a $550 \text{ }^\circ\text{C}$. La muestra TiO_2 _210716 anodizada a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ con velocidad de barrido de a) 1500 mV/seg , b) 1000 mV/seg , c) 500 mV/seg , d) 100 mV/seg , e) 10 mV/seg .

Como se observa en la Figura 3.23, cuando se mide en oscuridad, la densidad de corriente es casi cero, y al cambiar la velocidad de barrido, la curva en oscuridad no se ve afectada, lo que no ocurre en el caso de la medición a 1000 W/m^2 .

En la celda foto-electroquímica, el sistema es estático, siendo el transporte de masa resultado de un proceso difusional.

En la Figura 3.23.a) se observa una perturbación mucho mayor, teniendo una corriente máxima de $4,5 \text{ mA/cm}^2$, mucho mayor que en cualquiera de las otras cinco mediciones. Con una velocidad de barrido más lenta, la corriente máxima disminuye, con una velocidad de barrido de 1000 mV/seg se obtiene una corriente máxima de $3,3 \text{ mA/cm}^2$ y con un barrido de 500 mV/seg una corriente máxima de $1,9 \text{ mA/cm}^2$. En un barrido de voltaje lento la capa de difusión crecerá mucho más lejos del electrodo en comparación con un barrido rápido.

En consecuencia, el flujo a la superficie del electrodo es bastante menor a velocidades de barrido lentas que a velocidades más rápidas.

Como la densidad de corriente es proporcional al flujo hacia el electrodo, esta magnitud de corriente será menor a velocidades lentas de barrido y más altas a velocidades elevadas.

Un punto importante al examinar esta curva, aunque no hay eje de tiempo en el gráfico la tasa de barrido de voltaje (el tiempo necesario para registrar el voltamperograma) que afecta fuertemente el comportamiento visto.

En la Figura 3.23, se observa la disminución de la corriente máxima, y también se observa un corrimiento sobre el eje de voltaje, es decir, tanto la corriente máxima como el posicionamiento del potencial es afectado, comportamiento característico de las celdas irreversibles.

Algo importante que se observa en la variación de la velocidad de barrido es que la posición de la corriente máxima no se produce en el mismo potencial, esto es una característica de las reacciones de electrodos que tienen una cinética lenta de transferencia de electrones. Los procesos rápidos se denominan reacciones de transferencia de electrones reversibles, mientras que los procesos lentos se denominan reacciones de transferencia de electrones irreversibles.

En el caso de los sistemas reversibles discutidos anteriormente, la velocidad de transferencia de electrones es más grande que la velocidad del transporte de masa, y el equilibrio de Nernst siempre se mantiene en la superficie del electrodo. Cuando la velocidad de transferencia de electrones es incapaz de mantener este equilibrio en el electrodo, la forma del voltograma toma algunos cambios.

En la Figura 3.23 se muestra un ejemplo de tal sistema. A bajas velocidades de barrido la transferencia de electrones predomina sobre la transferencia de masa y el voltograma registrado es como el de un proceso reversible. Sin embargo, mientras la velocidad de barrido aumenta, la velocidad del transporte de masa aumenta y llega a ser comparable con la de transferencia de electrones; entonces el efecto a notar en los voltogramas es la separación de los máximos de corriente anódica y catódica.

Por este motivo, para medir la eficiencia de la celda foto-electroquímica se utilizará solo una velocidad de barrido, como constante, para cada foto-electrodo de TiO_2 .

3.5.2 Curva I-V y eficiencia de la celda foto-electroquímica.

Las curvas densidad de corriente versus potencial, también llamadas voltamperogramas, fueron registradas por un potenciostato. En todos los casos la velocidad de barrido fue de 5 mV/s.

Cuando se cortocircuita una PEC mientras es irradiada, conectando externamente el foto-electrodo con el contra-electrodo, circula cierta corriente por la celda. Esta corriente depende, entre otras variables, de la fuente de radiación y la eficiencia del foto-electrodo empleado.

Para determinar la eficiencia de foto-conversión (η) del foto-electrodo de TiO_2 se emplea la relación existente (Chen W. W. T., 2016) calculada utilizando la curva de densidad de corriente – potencial (J - V),

$$\eta\% = \frac{J_p(V_{WS}-V_B)}{J_{luz}} \times 100,$$

donde J_p es la densidad de foto-corriente obtenida (A/m^2), V_{WS} es el potencial correspondiente a la energía libre de Gibbs necesaria para descomponer el agua que tiene un valor de 1.23V, V_B es el potencial aplicado al foto-electrodo (V) y J_{luz} es la potencia de la radiación que incide sobre el foto-electrodo, que en este caso es de 1000 W/m^2 equivalente a AM1.5 utilizado en la mayoría de las publicaciones asociadas a celdas electroquímicas y tipo DSSC.

La eficiencia depende de dos términos, la densidad de corriente y la diferencia de potencial entre la energía libre de descomposición del agua y el potencial aplicado, divididos por una constante. El término J_p no presenta mayores inconvenientes, en el caso de que no circule corriente el valor es cero y el rendimiento es cero, pero un aumento en la corriente conlleva a un incremento en la eficiencia del foto-electrodo. El término V_B se encuentra relacionado con el potencial para hidrolizar la molécula de agua. Si no fuese necesario aplicar un potencial externo para descomponer el agua, es decir, si con la radiación que incide es suficiente, entonces este valor sería cero y el rendimiento es máximo en vista del potencial. Si el potencial del foto-electrodo aumenta de forma externa para promover la hidrólisis, el término V_B también aumenta, la diferencia se hace menor y disminuye la eficiencia, puesto que la radiación por sí sola no es capaz de promover la reacción de hidrólisis del agua. En

el caso extremo donde es necesario entregar la totalidad del potencial desde el exterior, esto es colocar al foto-electrodo a un potencial de 1,23 V, la diferencia $V_{WS} - V_B$ sería igual a cero, y como consecuencia la eficiencia sería nula. Este es un caso extremo donde la radiación no tendría ningún papel importante en la descomposición del agua.

La aplicabilidad de la ecuación es a modo ilustrativo, debido a que la elección del potencial cero es arbitrario ($V_B = 0$). Además, debido a las distintas clases de fenómenos que se establecen en un sistema electroquímico, la diferencia de potencial necesaria para hidrolizar el agua suele ser mayor a 1,23 V.

Para calcular la eficiencia se realizó un barrido de voltaje desde -1 V a 1 V.

La curva I-V de los foto-electrodos de TiO_2 amorfo se muestra en la Figura 3.24, la cual muestra bastante ruido. Esto se debe a que se trata de matrices de nanotubos amorfas, las cuales generan pérdida de energía y variaciones en la movilidad de los electrones.

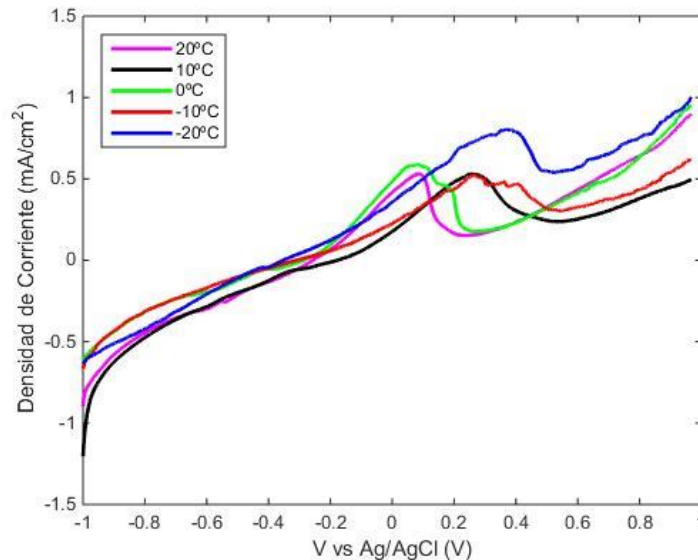


Figura 3.24 Voltamperometría de barrido lineal para las muestras de TiO_2 amorfo sobre una solución de 1 M de KOH iluminadas a 1000 W/m^2 a 5 mV/seg .

De la curva I-V, además de obtener la eficiencia, se pueden obtener otros parámetros como la corriente máxima I_{pc} y el potencial V_{pc} , los cuales determinan la etapa de oxidación (pérdida de electrones) y reducción (ganancia de electrones). La celda transforma una corriente eléctrica en una reacción química de oxidación y reducción. Se descompone una sustancia química, por lo que dicho proceso recibe el nombre de electrólisis. Los parámetros obtenidos para para cada medición se muestran en la siguiente Tabla.

Tabla 3.3 Datos obtenidos de la curva I-V para las muestras de TiO₂ amorfo.

| Muestra | Temperatura de Anodización [°C] | I _{pc} [mA/cm ²] | V _{pc} [V] |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| TiO ₂ _251115 | -20 | 0.804 | 0.373 |
| TiO ₂ _020815 | -10 | 0.530 | 0.265 |
| TiO ₂ _140416 | 0 | 0.591 | 0.079 |
| TiO ₂ _180716 | 10 | 0.528 | 0.263 |
| TiO ₂ _030816 | 20 | 0.530 | 0.085 |

Al utilizar la ecuación se logra obtener la eficiencia para cada muestra de nanotubos de TiO₂. Las curvas son mostradas en la Figura 3.25, donde se observa que el foto-electrodo con mayor eficiencia es el TiO₂ anodizado a -20 °C.

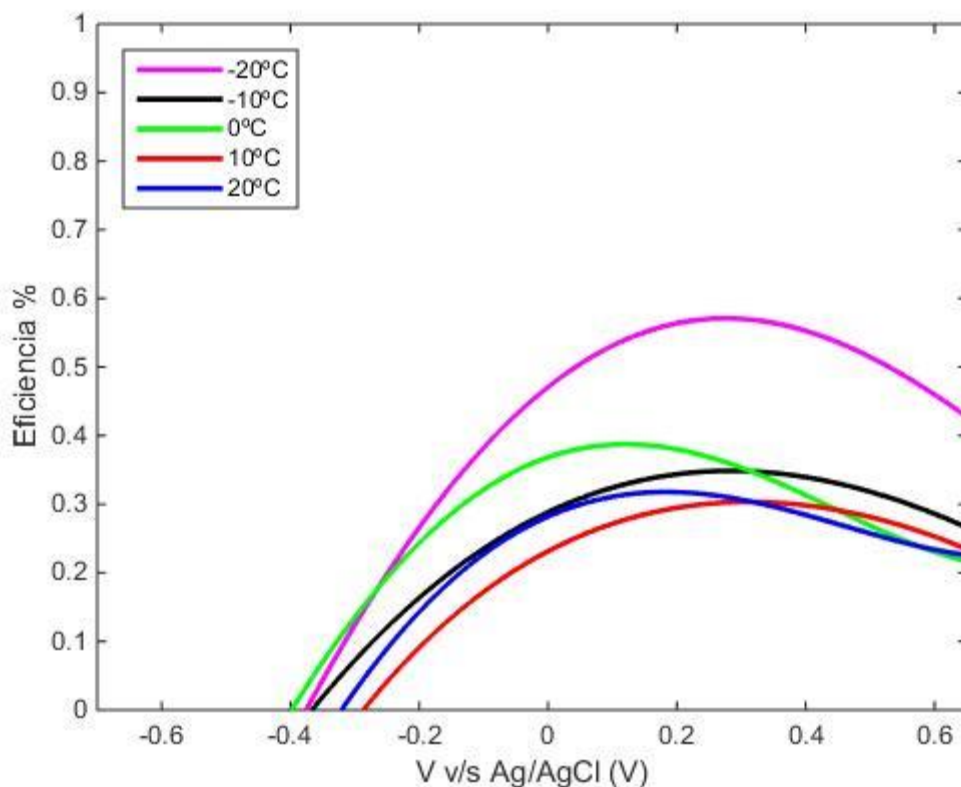


Figura 3.25 Foto-conversión de la eficiencia para las muestras de TiO₂ amorfo sobre una solución de 1 M de KOH iluminadas a 1000 W/m².

La eficiencia obtenida para las muestras de Titanio anodizado sin calcinar, llamada estructura cristalina amorfa, exhibe muy poca diferencia, donde la mínima eficiencia de 0,3% está en el foto-electrodo obtenido a 20 °C y la mayor eficiencia de 0,56% en el foto-electrodo a -20 °C. Como consecuencia de la geometría y formación de nanotubos. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Eficiencia de Foto-conversión calculada para cada muestra de TiO₂ sin calcinar (estructura cristalina amorfa).

| T (°C) | Duración | Voltaje de Anodización (V) | Temperatura de Calcinación (°C) | Intensidad (W/m ²) | Eficiencia (%) |
|--------|----------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|
| -20 | 20hr | 50 | - | 1000 | 0.56 |
| -10 | 20hr | 50 | - | 1000 | 0.34 |
| 0 | 20hr | 50 | - | 1000 | 0.38 |
| 10 | 20hr | 50 | - | 1000 | 0.31 |
| 20 | 20hr | 50 | - | 1000 | 0.30 |

Al utilizar las muestras calcinadas como foto-electrodos se observa en la Figura 3.26 una diferencia en el ruido de la curva I-V, donde la perturbación dada por la reacción química parece ser más estable.

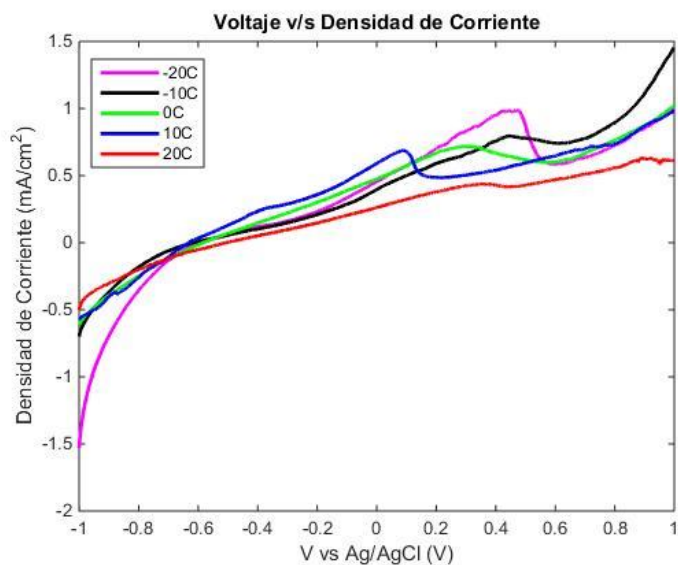


Figura 3.26 Voltamperometría de barrido lineal para las muestras de TiO₂ calcinadas a 550 °C sobre una solución de 1 M de KOH iluminadas a 1000 W/m² a 5 mV/seg.

Los valores obtenidos para la corriente máxima y voltaje se muestran en la Tabla 3.5. Se observa una diferencia con respecto a TiO₂ cristalino amorfo, en el cual sus corrientes máximas se encuentran en 0.5 mA/cm², en cambio al ser calcinados, y obtener una cristalización en forma Anatasa, existe mayor diferencia entre cada muestra de nanotubos.

Tabla 3.5 Datos obtenidos de la curva de voltametría lineal para las muestras calcinadas a 550 °C.

| Muestra | Temperatura de Anodización [°C] | i_{pc} [mA/cm ²] | V_{pc} [V] |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------|
| TiO ₂ _170816 | -20 | 0.98 | 0.44 |
| TiO ₂ _040816 | -10 | 0.79 | 0.43 |
| TiO ₂ _190716 | 0 | 0.71 | 0.29 |
| TiO ₂ _140716 | 10 | 0.67 | 0.06 |
| TiO ₂ _210716 | 20 | 0.35 | 0.35 |

La eficiencia calculada para cada una de las muestras se observa en la Figura 3.27, donde se observa que la muestra con mayor eficiencia es la muestra anodizada a -20 °C, y la muestra con menor eficiencia resulta ser la muestra anodizada a 20 °C. Estos resultados deben ser analizados comparando la relación de orden y superficie/volumen de las matrices de nanotubos de TiO₂, las cuales determinan sus propiedades eléctricas, ópticas y químicas para diversas aplicaciones. En este caso, las características de los nanotubos de TiO₂ anodizados a baja temperatura resultan ser de gran importancia para su aplicación en celdas Foto-electroquímicas.

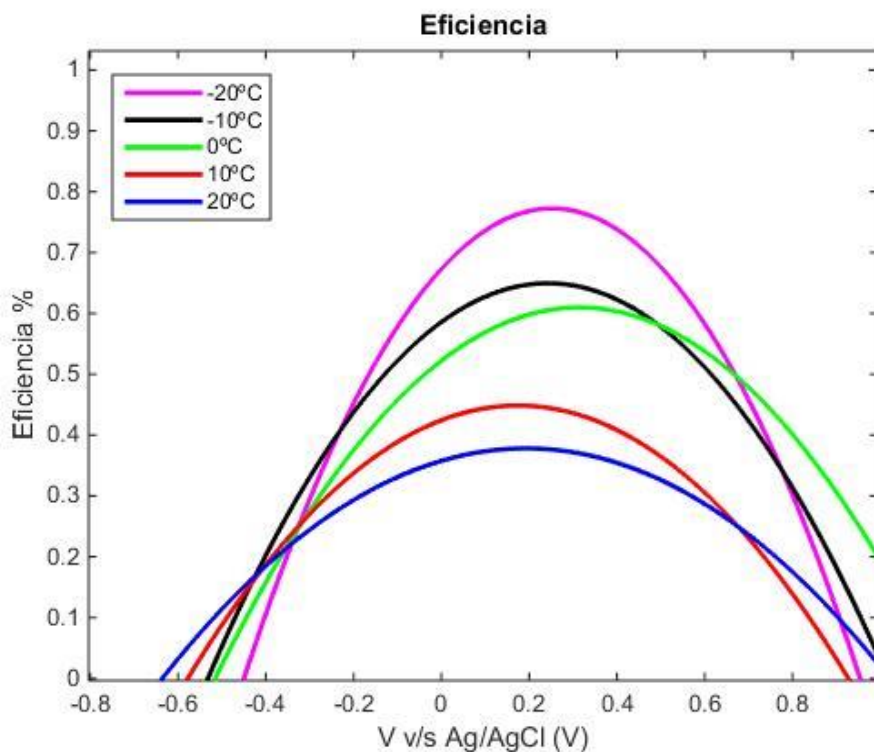


Figura 3.27 Foto-conversión de la eficiencia para las muestras de TiO₂ calcinadas a 550 °C sobre una solución de 1 M de KOH iluminadas a 1000 W/m².

Al ser calcinadas las muestras a 550 °C, se obtienen nanotubos de TiO₂ estado Anatasa, por lo que la eficiencia aumenta considerablemente. Se obtiene una eficiencia máxima de 0.77% en los nanotubos construidos a -20 °C.

El foto-electrodo con menor eficiencia resultó ser el obtenido a 20 °C anodizada a 50 V con 0.38%, parecido al obtenido en un estudio anterior realizado en el laboratorio de nanosíntesis de la Universidad de Santiago, utilizando los mismos parámetros para la celda foto-electroquímica con una eficiencia 0,257% a los 20 °C anodizada a 40 V. El orden de las matrices de nanotubos parece ser un factor importante para su utilización como foto-electrodo, al tener nanotubos más ordenados y adheridos a la placa de titanio cumple la función de tener mayor movilidad de electrones en contacto. Los resultados se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Eficiencia de Foto-conversión calculada para cada muestra de TiO₂ calcinada a 550 °C.

| T (°C) | Duración | Voltaje de Anodización (V) | Temperatura de Calcinación (°C) | Intensidad (W/m ²) | Eficiencia (%) |
|--------|----------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|
| -20 | 20hr | 50 | 550 | 1000 | 0.77 |
| -10 | 20hr | 50 | 550 | 1000 | 0.65 |
| 0 | 20hr | 50 | 550 | 1000 | 0.60 |
| 10 | 20hr | 50 | 550 | 1000 | 0.44 |
| 20 | 20hr | 50 | 550 | 1000 | 0.38 |

La variación en la eficiencia puede ser también una consecuencia del precipitado, o desechos, que se producen en la superficie superior de los nanotubos. A los 10 °C y 20 °C se observan varios desechos y deformaciones sobre los nanotubos en las imágenes SEM de la Figura 3.8, a pesar de tener un largo de varios micrómetros, desechos que obstruyen la conductividad sobre el nanotubo, lo que provoca una disminución en la eficiencia.

Por consiguiente, la densidad numérica de los nanotubos aumenta a medida que disminuye la temperatura. En la Figura 3.8 se observa una mayor cantidad de nanotubos a menor temperatura, como producto del desorden y las deformaciones que generan una menor densidad en los nanotubos anodizados a mayor temperatura, y también con respecto al diámetro externo de los nanotubos, donde la diferencia es del orden de 5 a 10 nm por lo cual no parece ser significativa para la densidad numérica en una matriz de nanotubos.

En resumen, se prepararon TiO₂ nanotubos mediante anodización a diferente temperatura, la suavidad y el orden de los TiO₂ nanotubos se mejoran considerablemente a medida que la temperatura disminuye.

Se puede esperar una mayor eficiencia de la fotoconversión para los nanotubos TiO₂ altamente ordenados, dopados y sensibilizados, y la estructura altamente ordenada presenta una nueva vía para mejorar la eficiencia de otros fotocatalizadores en la separación de agua en una PEC (Zhang Z., 2010) donde la fotoconversión de la eficiencia de nanotubos desordenados y ordenados anodizados a temperatura ambiente es de 0,18% a 0,49%, respectivamente, para un largo de 6 μm, por lo que la eficiencia aumenta alrededor de 0,4% solo por el orden de la matriz según la referencia (Zhang Z., 2010).

El rango de eficiencia encontrado es de 0,3% (a 20 °C) a 0,7% (a -20 °C). Esta eficiencia tan pequeña del orden de 10⁻¹ %, tiene como consecuencia que cualquier cambio en la estructura de los nanotubos, como aglomeraciones, desorden, baja densidad numérica, entre otros, influyan en los resultados obtenidos.

En resumen, la eficiencia aumenta a medida que la temperatura disminuye, como se observa en la Figura 3.8, por lo que la matriz de nanotubos, mientras más ordenada sea, mayor será su eficiencia como foto-electrodo, siendo así un resultado importante el orden en la temperatura de anodización.

CONCLUSIONES

La temperatura resultó ser un parámetro importante a estudiar, debido a que influye considerablemente en la geometría de los nanotubos, el ordenamiento, simetría y como consecuencia en la eficiencia al ser utilizados como foto-electrodo. Existen pocos estudios acerca de la geometría de nanotubos a baja temperatura, por lo que esta tesis da a conocer resultados importantes para los estudios relacionados con nanotubos de TiO₂.

En los inicios del proceso, se obtuvieron las curvas características del método de síntesis por oxidación anódica, la densidad de corriente obtenida para el proceso de anodización a diferentes temperaturas, y se observa que tanto los valores de la densidad de corriente iónica como la densidad de corriente eléctrica aumentan con la temperatura, lo que explica la diferencia de morfología superficial de los nanotubos.

A medida que la anodización es realizada a menor temperatura, el el diámetro externo aumenta mientras que el diámetro interno disminuye, como consecuencia existe un aumento en el grosor de las paredes de los nanotubos

Las grietas sobre las matrices de los nanotubos están presentes en todas las anodizaciones, producto del movimiento migratorio de iones, y como consecuencia esto puede producir el desprendimiento de los nanotubos de TiO_2 . Según estudios esto se puede mejorar utilizando más cantidad de agua en el electrolito de anodización, lo que se puede estudiar y evaluar si la disminución de estas grietas aumenta la eficiencia en una celda foto-electroquímica.

El largo de los nanotubos depende de la temperatura de anodización, a menor temperatura se forman nanotubos más cortos. A medida que aumenta la temperatura, los nanotubos tienden a ser más largo.

La mayor eficiencia está en los nanotubos construidos a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ de 0,77%, esto debido a su matriz ordenada, limpia de aglomeraciones, sin deformaciones, son nanotubos más siméricos y con alta densidad numérica.

No solo la relación superficie/volumen es importante, sino que también el orden y simetría de los nanotubos. El confinamiento en dirección paralela a la lámina de titanio es un factor importante para su utilización como foto-electrodo. A pesar que se logró construir nanotubos largos de TiO_2 , las deformaciones y precipitados, o desechos sobre la superficie de los nanotubos, perturban su función como foto-electrodos, por lo que la eficiencia disminuye notablemente.

El foto-electrodo con menor eficiencia resultó ser el TiO_2 anodizado a $20\text{ }^\circ\text{C}$ con 0,38%. Como se observó en las imágenes SEM, la matriz de nanotubos es desordenada, aglomerada y deforme, mientras que los nanotubos más ordenados y confinados se muestran en la imagen obtenida de la muestra anodizada a -20°C .

La calcinación a 550°C de los nanotubos aumenta la eficiencia a alrededor de 0,2%, considerando que los nanotubos sin calcinar, tienen presencia de Titanio amorfo, mientras que los nanotubos calcinados presentan en gran cantidad Anatasa. Queda como trabajo futuro calcinar las muestras a temperatura mayor a $600\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener mayor cantidad de Rutilo así comparar la eficiencia foto-electroquímica para cada estructura cristalina.

Resulta interesante analizar las imágenes fotográficas obtenidas, debido a que el TiO_2 amorfo resultó muy dañado debido a la corrosión del hidróxido utilizado como electrolito en la celda foto-electroquímica. Al calcinar las muestras a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y obtener una estructura cristalina como Anatasa y Rutilo, aumenta considerablemente su resistencia a la corrosión, por lo que comprueba la dureza y estabilidad de estas estructuras para ser utilizadas como foto-electrodos.

Como trabajo futuro se puede adherir nanopartículas metálicas, o colorante, para así aumenta la eficiencia, debido a que la estructura cristalina Anatasa solo utiliza la energía proveniente de longitudes de onda menor a 380 nm , en el espectro ultravioleta. Con la modificación de las paredes de los nanotubos, es posible alcanzar longitudes de onda mayores llegando a la longitud de onda visible entre el rango de 380 nm a 800 nm .

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- Armon R., W.-C. G. (2004). Disinfection of *Bacillus* spp. spores in drinking water by TiO₂ photocatalysis as a model for *Bacillus anthracis*. *Water Science and Technology Water Supply*, 4(2), 7-14.
- Bo Chen, J. H. (2013). Formation Mechanism of TiO₂ Nanotubes and Their Applications in Photoelectrochemical Water Splitting and Supercapacitors. *Langmuir*, 29(19), 5911-5919.
- Bozzi A., Y. T. (2005). Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172(1), 27-34.
- Cai Q., P. M. (2005). The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation. *Journal of Materials Research*, 20(1), 230-236.
- Chen W., G. X. (2007). TEM study on the formation mechanism of sodium titanate nanotubes. *Journal of Nanoparticle Research*, 9(6), 1173-1180.
- Chen W., W. T. (2016). Cobalt–Nickel Layered Double Hydroxides Modified on TiO₂ Nanotube Arrays for Highly Efficient and Stable PEC Water Splitting. *Small*, 13(10), 1602420.
- Chen X., C. X. (2012). Preparation of Self-organized Titania Nanotubes Electrode and Its Electrochemical Properties. *Energy Procedia*, 16(Part B), 1206-1210.
- Chernozem R. V., S. M. (2016). Influence of Anodization Time and Voltage on the Parameters of TiO₂ Nanotubes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*(116), 012025.
- Chong B., Y. D. (2015). Theoretical derivation of anodizing current and comparison between fitted curves and measured curves under different conditions. *Nanotechnology*, 26(14), 145603.
- Feng X., M. J. (2007). Robust Self-Organization of Oxide Nanotubes over a Wide pH Range. *Chemistry of Materials*, 19(7), 1534 - 1536.

- Fujishima A, H. K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38.
- Garzella C., C. E. (2000). TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 68(1-3), 189-196.
- Giorgi L., S. E. (2015). Titania nanotubes self-assembled by electrochemical anodization: Semiconducting and electrochemical properties. *Thin Solid Films*, 601, 28-34.
- Gratzel., M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*(414), 338-344.
- Han J., C. H. (2016). Electrochemical Activity of a Blue Anatase TiO₂ Nanotube Array for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 7(1), 76-81.
- Kuang D., B. J. (2008). Application of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays in Flexible Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano*, 2(6), 1113 - 1116.
- Lee K., M. A. (2014). One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chemical Reviews*, 114(19), 9385-9454.
- Liu S., C. A. (2005). Coadsorption of Horseradish Peroxidase with Thionine on TiO₂ Nanotubes for Biosensing. *Langmuir*, 21 (18), 8409-8413.
- Liu X., L. J. (2013). Synthesis of long TiO₂ nanotube arrays with a small diameter for efficient dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 3(15), 4885-4889.
- Macák J. M., T. H. (2005). High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(14), 2039 - 2165.
- Mor G.K., V. O. (2006). A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14), 2011-2075.
- Ohko Y., T. T. (2003). Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles. *Nature Materials*(2), 29-31.
- Paulose M., S. K. (2006). Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 μm in Length. *The Journal of Physical Chemistry, B*, 110(33), 16179-16184.
- Pillai P., R. K. (2006). Electrochemical storage of hydrogen in nanotubular TiO₂ arrays. *Journal of Power Sources*, 161(20), 524-530.

- Raja K.S., G. T. (2007). Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes. *Electrochemistry Communications*, 9(5), 1069-1076.
- Sreekantan S., H. R. (2009). Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method. *Thin Solid Films*, 518(1), 16-21.
- Sreekantan S., L. Z. (2009). Influence of electrolyte pH on TiO₂ nanotube formation by Ti anodization. *Journal of Alloys and Compounds*, 485(1-2), 478-483.
- Taib M. A. A., T. W. (2016). Formation of TiO₂ Nanotube Arrays by Anodic Oxidation in LiOH added Ethylene Glycol Electrolyte and the Effect of Thermal Annealing on the Photoelectrochemical Properties. *AIP Conference Proceedings*(1733), 020025.
- Wang J., L. Z. (2009). Anodic Formation of Ordered TiO₂ Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential. *The Journal Physical Chemistry*(C 113), 4026-4030.
- Xiao P., B. B. (2007). TiO₂ nanotube arrays fabricated by anodization in different electrolytes for biosensing. *Electrochemistry Communications*, 9(9), 2441 -2447.
- Yoriya S., B. M. (2007). Fabrication of Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays Using Dimethyl Sulfoxide Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry, C* 111(37), 13770-13776.
- Yoriya S., C. A. (2016). Electrolyte Factors Influencing Separated Pore Growth of Anodic TiO₂ Nanotube Arrays. *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 9088-9099.
- Zhang Z., F. H. (2010). Photoelectrochemical water splitting on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 8528 - 8535.

ANEXO

A. Tabla resumen de muestras utilizadas.

Tabla 0.1 Resumen según el nombre de las muestras de nanotubos de TiO₂ obtenidas a 50 V durante 20 horas.

| Nombre de la muestra | Temperatura (°C) | Temperatura de calcinación durante 1 h 30 m (°C) | Observaciones |
|--------------------------|------------------|--|----------------|
| TiO ₂ _210716 | 20 | 550 | Foto-electrodo |
| TiO ₂ _140716 | 10 | 550 | Foto-electrodo |
| TiO ₂ _190716 | 0 | 550 | Foto-electrodo |
| TiO ₂ _040816 | -10 | 550 | Foto-electrodo |
| TiO ₂ _170816 | -20 | 550 | Foto-electrodo |
| TiO ₂ _030816 | 20 | - | Foto-electrodo |
| TiO ₂ _180716 | 10 | - | Foto-electrodo |
| TiO ₂ _140416 | 0 | - | Foto-electrodo |
| TiO ₂ _020815 | -10 | - | Foto-electrodo |
| TiO ₂ _251115 | -20 | - | Foto-electrodo |
| TiO ₂ _191015 | 20 | 550 | SEM – TEM |
| TiO ₂ _171115 | 10 | 550 | SEM – TEM |
| TiO ₂ _111115 | 0 | 550 | SEM – TEM |
| TiO ₂ _301115 | -10 | 550 | SEM – TEM |
| TiO ₂ _261115 | -20 | 550 | SEM – TEM |