

**Estudio de las propiedades semiconductoras
proceso de transferencia de carga
y su impacto en la oxidación del 4-clorofenol
de materiales nanoestructurados
núcleo(ZnO, SnO₂, WO₃)@coraza(TiO₂).**

Tesis que presenta:
David Alfonso Ramírez Ortega
Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Química).

Asesor

Dr. Rubén Arroyo Murillo

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Departamento de Química

Área de Inorgánica

Ciudad de México, 16 de Junio de 2016



Este trabajo está dedicado

A mis Abuelitos con mucho amor y gratitud para ustedes.

A mis padres por su apoyo incondicional, su confianza y su amor...las palabras no alcanzan para expresar lo mucho que los amo.

A mi hermano Raúl, te amo, gracias por todo tu apoyo, por todas tus palabras de aliento.

Te deseo muchos éxitos y lo mejor de la vida.

A Diana, gracias por ser alguien especial en vida, por tu comprensión, amor y por demostrarme en todo momento que cuento contigo.

Te admiro por tu dedicación, esfuerzo, paciencia y sentido del humor, eres una persona de éxito.

Te amo.

AGRADECIMIENTOS

A los miembros del Jurado:

Dr. Ignacio González Martínez (UAM-I)

Dr. Leonardo Salgado Juárez (UAM-I)

Dr. Miguel Ángel García Sánchez (UAM-I)

Dr. Raúl Pérez Hernández (ININ)

Dr. Salvador Castillo Cervantes (IMP)

A mi asesor el Dr. Rubén Arroyo muchas por los consejos, la confianza y por toda la libertad para realizar este trabajo.

Al Profesor Nacho, mil gracias por la intensa dedicación, apoyo, estímulo y paciencia; por creer en mí, por transmitir en mí tu pasión y entrega. Sin tu ayuda, no hubiera sido posible este trabajo. Te admiro y aprecio mucho.

A Próspero (Pros), por tu apoyo incondicional, por tu paciencia, por los consejos para mejorar este trabajo, pero sobre todo gracias por tu amistad.

A Ángel, gracias por tu amistad, por todo tu apoyo, eres un buen amigo.

A Sandra y Alberto, les aprecio mucho, gracias por ser mis amigos, les deseo una vida llena de amor y felicidad.

Sin olvidar a: Azucena Arias, Alejandro Piedras, Francisco Javier García, Israel Rangel, Humberto Laguna, Hugo López, Edgar Carrera, Francisco López Morales, Dr. Francisco Tzompantzi. Les agradezco su amistad y apoyo. Les deseo muchos éxitos.

ÍNDICE

Resumen	5
Abstract	6
Introducción	10
Capítulo 1. Antecedentes.	8
Capítulo 2. Desarrollo Experimental.	17
Capítulo 3. Sistema ZnO/TiO₂	21
Capítulo 4. Sistema SnO₂/TiO₂.	38
Capítulo 5. Sistema WO₃/TiO₂.	55
Capítulo 6. Comparación de Sistemas	70
Conclusiones Generales	75
Perspectivas.	76
Bibliografía.	77

Resumen

El acoplamiento del TiO_2 con diferentes óxidos es una estrategia eficiente, empleada para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO_2 . La formación de este acoplamiento mejora la separación de los portadores de carga y disminuye la velocidad de recombinación. Comúnmente, se ha observado un máximo de actividad fotocatalítica cuando la concentración del otro óxido semiconductor se encuentra entre un 5-7% mol en el material, generando controversia acerca del porqué de este máximo en la actividad. Para entender este comportamiento y los procesos involucrados en la separación de los portadores de carga, en este trabajo, se sintetizaron 3 sistemas ZnO@TiO_2 , $\text{SnO}_2\text{@TiO}_2$ y $\text{WO}_3\text{@TiO}_2$ en estructuras núcleo@coraza por el método sol-gel, sintetizando previamente las nanopartículas de ZnO , SnO_2 ó WO_3 como núcleo e isopropóxido de titanio como precursores. Esto permite recubrir el núcleo durante la formación del TiO_2 (coraza), creando un contacto directo entre el núcleo y la coraza. Se observó un máximo en la actividad fotocatalítica cuando la concentración del núcleo fue 6% mol en todos los sistemas.

Una descripción detallada de la caracterización fisicoquímica y electroquímica de las estructuras $(\text{ZnO}, \text{SnO}_2 \text{ ó } \text{WO}_3)\text{@}(\text{TiO}_2)$ con diferentes relaciones molares entre el núcleo: coraza $(\text{ZnO}, \text{SnO}_2 \text{ ó } \text{WO}_3):(\text{TiO}_2)$ iguales a 01:99, 03:97, 06:94, 12:88 y 20:80, permitió explicar este comportamiento fotocatalítico, el cual está relacionado a la interacción núcleo-coraza, generando estados energéticos en la interfase. Estos actúan como trampas de electrones durante el proceso fotocatalítico favoreciendo la separación de los portadores de carga, a una concentración de 6% mol del núcleo, estos estados energéticos se encuentran en una concentración óptima para los tres sistemas, donde el N_d es máximo o mínimo. De igual manera, las posiciones de las bandas de conducción y de valencia son de gran importancia para el proceso de transferencia de carga, mejorando la separación de los portadores de carga cuando existe un buen acoplamiento entre ellas.

Abstract

Coupling TiO_2 with other oxides is an efficient strategy employed to increase the photocatalytic performance of the TiO_2 . The composite offers a pathway to separate charge carriers by suppressing their recombination. Commonly, a maximum performance is observed when the foreign oxide is around 5-7 % mol in the composite, leading to a controversy about why at a higher ratio in the photocatalytic activity. To understand this behavior and the processes involved in the separation of the charge carriers in this research, 3 systems ZnO@TiO_2 , $\text{SnO}_2\text{@TiO}_2$ and $\text{WO}_3\text{@TiO}_2$ were synthesized structures core@shell by sol-gel method, previously synthesized nanoparticles of core(ZnO , SnO_2 and WO_3) and titanium isopropoxide as precursors that allow the core during formation of TiO_2 (shell), creating direct contact between the core and the shell.

A detailed description of the physicochemical and electrochemical characterization of multi-core(ZnO , SnO_2 and WO_3)@shell(TiO_2) structures with different core: TiO_2 molar ratio (01:99, 03:97, 06:94, 12:88 and 20:80), allowed to explain this behavior, which is related to the interaction between the core-shell, generating energy states at the interface. These acts as electron traps during the photocatalytic process favor the separation of the charge carriers. In 6% mol these energy states are in an optimal concentration for all three systems, where N_d is maximum or minimum. Similarly, the positions of the bands conduction and valence are of great importance for the process of charge transfer, improving separation of the charge carriers when a good coupling between them.

Introducción

La fotocatalisis se dedica al estudio de reacciones inducidas por absorción de fotones (reacciones fotoquímicas) en la superficie de un sólido semiconductor (fotocatalizador).

La fotocatalisis heterogénea está basada en la absorción directa o indirecta de fotones de luz visible o UV por un sólido, que normalmente es un semiconductor, con energía igual o superior a la energía de banda prohibida del semiconductor, E_g (donde la energía de banda prohibida se define como la diferencia energética entre el máximo de la banda de valencia (BV) y el mínimo de la banda de conducción (BC)). Las reacciones de oxidación o reducción se presentan en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el fotocatalizador (semiconductor) sufra cambios químicos.

Una de las principales aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea es la eliminación de contaminantes [1-26]; en este sentido, la mayoría de los investigadores están de acuerdo en afirmar que el dióxido de titanio (TiO_2) es el material más adecuado para llevar a cabo este proceso, debido a su elevada actividad, estabilidad fisicoquímica y su bajo costo [27-29]. Sin embargo, una de las principales limitaciones del TiO_2 es el proceso de recombinación (e^-h^+), por lo que se han realizado diversas estrategias para disminuir este proceso y aumentar la eficiencia del TiO_2 [27-30].

El desarrollo de nuevos materiales semiconductores que permitan la separación eficiente de los portadores de carga, ha sido uno de los temas de mayor relevancia para mejorar la eficiencia en el proceso fotocatalítico. El acoplamiento del TiO_2 con diferentes óxidos es una estrategia comúnmente empleada para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO_2 [30-38], debido a que mejora la separación de los portadores de carga y disminuye la velocidad de recombinación. Generalmente, se ha observado un máximo de actividad fotocatalítica, cuando el otro óxido semiconductor se encuentra entre un 5-7% mol en el material acoplado, generando controversia acerca del porqué de este máximo en la actividad [38-47].

Este comportamiento se ha tratado de explicar por medio de las variables típicas, como: área superficial específica, energía de banda prohibida, fases cristalinas y tamaños de cristal,

sin embargo estas variables no son suficientes, para explicar la actividad fotocatalítica y los procesos de transferencia de carga involucrados [38-47].

De igual manera, al acoplar diferentes óxidos semiconductores con TiO_2 , se ha generado controversia sobre la dirección de los procesos de transferencia de carga y la separación de los portadores de carga, que impactaran directamente en el proceso fotocatalítico. Estos procesos están relacionados con las posiciones de la banda de conducción, la banda de valencia y su energía de banda prohibida [38-47].

Para entender este comportamiento, y los procesos de transferencia de carga involucrados, en este trabajo de tesis, se planteó el desarrollo de diversos materiales acoplados, donde el TiO_2 , el cual posee una alta estabilidad fisicoquímica y una elevada actividad, recubre a tres diferentes óxidos semiconductores, utilizando un nuevo método de síntesis que permitió formar estructuras tipo núcleo:coraza, como núcleo tres diferentes óxidos semiconductores (ZnO , SnO_2 ó WO_3) y como coraza al TiO_2 ; utilizando diferentes relaciones molares entre el núcleo y la coraza TiO_2 (01:99, 03:97, 06:94, 12:88 y 20:80). El ZnO , el cual tiene una energía de banda prohibida similar y posiciones en la BC y BV similares al TiO_2 . El SnO_2 , el cual tiene una energía de banda prohibida mayor y posiciones en la BC y BV diferentes al TiO_2 . Y el WO_3 , el cual tiene una energía de banda prohibida menor al TiO_2 y posiciones diferentes al TiO_2 .

Lo relevante de este trabajo de tesis, es estudiar el efecto de acoplar al TiO_2 con estos tres diferentes óxidos, estudiando las propiedades semiconductoras, el proceso de transferencia de carga y el impacto en la actividad fotocatalítica utilizado como molécula de prueba la degradación del 4-clorofenol (4-CP).

Hipótesis

El estudio realizado en el campo de la ciencia de materiales para mejorar la eficiencia fotocatalítica de diferentes semiconductores, aún no está completamente comprendido, para explicar el comportamiento fotocatalítico de los semiconductores, estos estudios se basan principalmente en las variables típicas como: el área superficial específica, energía de banda prohibida, fase cristalina y tamaño de cristal. Sin embargo estas variables, no son suficientes para entender de manera clara el desempeño de un material semiconductor, en particular el TiO_2 cuando se acopla con otro semiconductor para mejorar su eficiencia en procesos fotocatalíticos; por estas razones, se propone: *Estudiar el acoplamiento del TiO_2 con tres diferentes óxidos semiconductores (ZnO , SnO_2 y WO_3) determinando las propiedades semiconductoras de los materiales acoplados por métodos electroquímicos y fotoelectroquímicos, comprendiendo la importancia de las posiciones de las bandas de conducción y de valencia para el diseño del material, el proceso de transferencia de carga y él porque de la actividad fotocatalítica.*

Objetivos

Objetivo General.

- Evaluar el efecto de acoplar al TiO_2 con tres diferentes semiconductores (ZnO , SnO_2 y WO_3), con diferentes energías de banda prohibida, posiciones de las bandas de conducción y de valencia, en el desempeño fotocatalítico.

Objetivos Específicos.

- Sintetizar estructuras núcleo@coraza que permitan mejorar el desempeño fotocatalítico de los materiales base.
- Estudiar las propiedades semiconductoras de los materiales, que permita correlacionar su desempeño fotocatalítico.
- Comprender el efecto del acoplamiento y los procesos de transferencia de carga de los materiales sintetizados.

Capítulo 1. Antecedentes.

1. Principios de Fotocatálisis.

La etapa inicial del proceso fotocatalítico consiste en la generación del par electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con energía que iguala o supera la energía de banda prohibida (E_g), se promueve un electrón (e^-) de la BV hacia la BC, generándose un hueco (h^+) en la banda de valencia [28,29]. Al mismo tiempo, los electrones que llegan a la BC pueden desplazarse dentro de la red cristalina del semiconductor. Y los huecos, también pueden desplazarse en la BV.

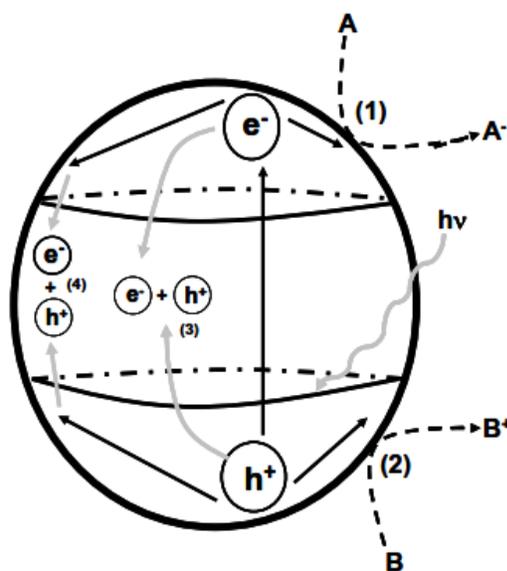
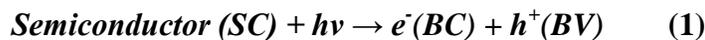


Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor.

Reacciones:



En la reacción 1, se muestra un esquema de lo descrito anteriormente, donde los electrones y los huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos. Por una parte, ambas especies pueden migrar a la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la superficie de la partícula, ya sean especies orgánicas, inorgánicas o el mismo disolvente (reacciones 2 y 3). Los electrones reducen a un aceptor de electrones adsorbido en la superficie del semiconductor (normalmente oxígeno en una solución aireada). Al mismo tiempo, los huecos pueden aceptar un electrón de una especie donadora de electrones de manera que esta especie se oxida.

Por tanto, la captura de un electrón por parte de la especie aceptora genera un anión radical, mientras que la captura de un hueco por parte de una especie donadora genera un catión radical. Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos, con otras especies e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia la disolución y participar en una reacción química en el seno del disolvente.

Por otro lado, en competencia con el proceso de transferencia electrónica interfacial se encuentra el de recombinación electrón-hueco (e^-h^+). La recombinación puede ocurrir tanto en el interior de la partícula de semiconductor como en la superficie (reacción 4), y va acompañada de liberación de calor o emisión de luz. Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor [28-30].

1.1 Semiconductores.

Un semiconductor se caracteriza por la separación energética entre la banda de valencia y su banda de conducción. Esta separación energética o energía de banda prohibida (E_g), determina la longitud de onda de la luz que puede ocasionar una separación de cargas en el semiconductor [27,28]. Para seleccionar el mejor semiconductor para una aplicación dada, aparte de la E_g y la posición de las bandas de valencia (BV) y conducción (BC), también deben considerarse algunas otras características de éstos. Por ejemplo, deben ser químicamente estables, no sufrir fotocorrosión, y deben tener un mínimo impacto ambiental.

Los óxidos semiconductores con una banda prohibida muy ancha (TiO_2 , ZnO) representan una ventaja desde el punto de vista de estabilidad (figura 2), ya que tienden a fotocorroerse menos que semiconductores con menor banda prohibida (CdSe , GaAs).

Sin embargo, esta característica impide que pueda aprovecharse el espectro solar con eficacia, utilizando sólo la región UV y parte del visible en algunos casos.

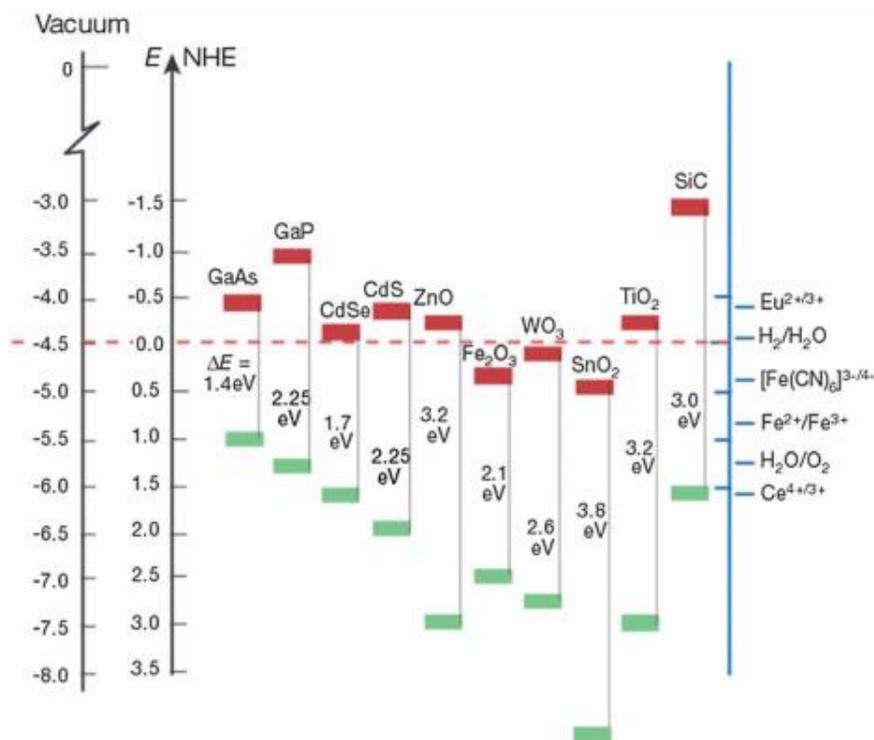


Figura 2. Niveles de energía de la banda de valencia y conducción de varios semiconductores. La escala de energía se indica en electrón volts utilizando un electrodo normal de hidrógeno (NHE) o el vacío como referencia. A la derecha potenciales estándar de varios pares redox se presentan en función del electrodo normal de hidrógeno (NHE).

1.1.2 Dióxido de titanio (TiO_2).

El TiO_2 es químicamente inerte, es estable con respecto a la fotocorrosión y corrosión química, no es tóxico y tiene un bajo costo [27].

El TiO_2 ha sido intensamente investigado como un semiconductor fotocatalizador desde que en 1972 Fujishima y Honda descubrieron la descomposición fotocatalítica del agua en electrodos de TiO_2 [27]. Recientemente la aplicación de los fotocatalizadores de TiO_2 se ha

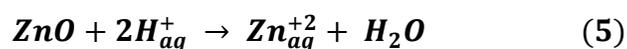
aplicado principalmente en la eliminación de metales y sustancias orgánicas tóxicas y peligrosas en aguas residuales, lo cual es importante para el medio ambiente [28,29].

Dos estructuras cristalinas diferentes de TiO_2 son utilizadas comúnmente en fotocatalisis, anatasa y rutilo. Las diferencias en su red cristalina generan distintas densidades y estructuras de las bandas electrónicas, dando como resultado diferentes energías de banda prohibida 3.2 eV (anatasa) y 3.0 eV (rutilo). Se ha reportado que la anatasa presenta una mayor actividad fotocatalítica para la degradación de compuestos orgánicos [30-32]. Las estructuras de la anatasa y rutilo se pueden describir en términos de cadenas de octaedros TiO_6 . La estructura cristalina de ambas fases difiere por la distorsión de cada octaedro y por el patrón de ensamble de cada uno de ellos [29,33].

Debido a la alta actividad fotocatalítica de la anatasa, su aplicación es eficaz en el tratamiento de aguas residuales, control de residuos peligrosos, purificación del aire y la desinfección del agua. Sin embargo el TiO_2 no es el único semiconductor que se puede aplicar para la degradación de contaminantes.

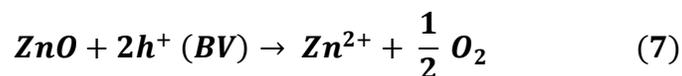
1.1.3 Óxido de zinc (ZnO).

ZnO es un tipo de semiconductor con una energía de banda prohibida de ~ 3.2 eV (como se observa en la figura 2) similar a la del TiO_2 y se esperaría que tenga una actividad fotocatalítica similar; sin embargo, esta propiedad no solo depende de la energía de banda prohibida, sino que el nivel de energía de la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) también son relevantes [34]. La mayor ventaja de ZnO es que absorben gran parte del espectro solar y más cuantos de luz que el TiO_2 [35]. Algunas investigaciones han puesto en relieve el rendimiento de ZnO en la degradación de compuestos orgánicos [36,37]. Sin embargo, el principal inconveniente del ZnO en medio acuoso es su inestabilidad química, produciendo Zn(OH)_2 sobre la superficie de las partículas de ZnO, llevando así a la desactivación del catalizador con el tiempo [38].



El intervalo de pH en el que el ZnO es estable es muy limitado, dado que estas reacciones (reacciones 5 y 6) dependen en gran medida de este [39].

Otra desventaja que posee el ZnO es la fotodescomposición que sufre durante una radiación óptica prolongada. Esto se atribuye principalmente a la oxidación del ZnO de la fase sólida a la fase acuosa por los huecos (h^+) de acuerdo a la siguiente reacción (reacción 7):



Por lo tanto su aplicación como fotocatalizador es muy limitada.

1.1.4 Dióxido de estaño (SnO₂).

El SnO₂ es un semiconductor de tipo n con una energía de banda prohibida de 3.8 eV, que corresponde a un borde de absorción óptica por debajo de 330 nm. Sin embargo, dos de los inconvenientes del SnO₂ es la posición de la banda de conducción, la cual es incapaz de reducir moléculas de oxígeno y su energía de banda prohibida, la cual es mayor al TiO₂ (figura 2). Por lo tanto, los semiconductores de este tipo no han sido considerados como fotocatalizadores adecuados que puedan ser utilizados individualmente. Por otro lado, estos materiales pueden tener una ventaja en cuanto a su estructura de bandas, y, posiblemente, pueden proporcionar otra manera de servir en los sistemas fotocatalíticos, es decir, cuando se combina con otros semiconductores con el nivel de banda adecuado [40].

1.1.5 Trióxido de tungsteno (WO₃).

El WO₃ es un semiconductor con una energía de banda prohibida de 2.6 eV, por lo tanto, es capaz de ser excitado por luz visible. La figura 2, muestra que el borde superior de la banda de valencia del WO₃ supera el potencial de oxidación del H₂O/O₂, por lo tanto, los huecos fotogenerados en el WO₃ son capaces de oxidar una amplia gama de compuestos orgánicos. La ventaja de WO₃ como fotocatalizador, es que la energía de banda prohibida es sólo de 2.6 eV, que es 0.6 eV más estrecho que el TiO₂. Por lo tanto, la luz visible puede ser aprovechada

por el WO_3 [41]. Otra de las virtudes del WO_3 es su fotoestabilidad notable en soluciones acuosas ácidas, por lo que es un fotocatalizador de gran alcance, por ejemplo, para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos orgánicos [42].

1.2 Acoplamiento entre semiconductores.

El acoplamiento entre diferentes semiconductores en los sistemas fotocatalíticos fue diseñado para disminuir la velocidad de recombinación de los portadores de carga en semiconductores individuales. Una buena combinación de los niveles de la banda de conducción y la banda de valencia, puede generar una buena separación de los portadores de carga fotogenerados de uno a otro como se observa en la figura 3, donde las posiciones relativas de las bandas de energía de las dos partículas se muestran en términos de energía en lugar de niveles espaciales. Tras el acoplamiento en la forma indicada, la diferencia de energía entre los niveles de banda de una partícula a su vecino, genera una separación espacial entre los electrones y los huecos. Sin embargo, el acoplamiento de los semiconductores no siempre mejora la separación de las cargas, ya que el diseño se basa en la estructura de las bandas de sus componentes, los cuales son determinados por otros factores, por ejemplo, superficie, densidad de defectos, la cristalinidad, y los efectos cuánticos de tamaño.

En los últimos años se han realizado varios estudios con TiO_2 acoplado con diferentes semiconductores, tales como SnO_2 [43], ZnO [45-46], WO_3 [45, 47], entre otros; aumentando la eficiencia fotocatalítica de sus materiales base, y observándose un máximo de actividad fotocatalítica entre 5-7% mol para materiales compuestos. Dicho comportamiento se ha tratado de explicar relacionando las variables típicas de estos sistemas como la energía de banda prohibida (E_g), área superficial específica, fases cristalinas, y/o el tamaño de partícula; sin embargo, no ha sido posible entender el fenómeno que determina este máximo de composición en la actividad fotocatalítica, ni el proceso de transferencia de carga en el material acoplado.

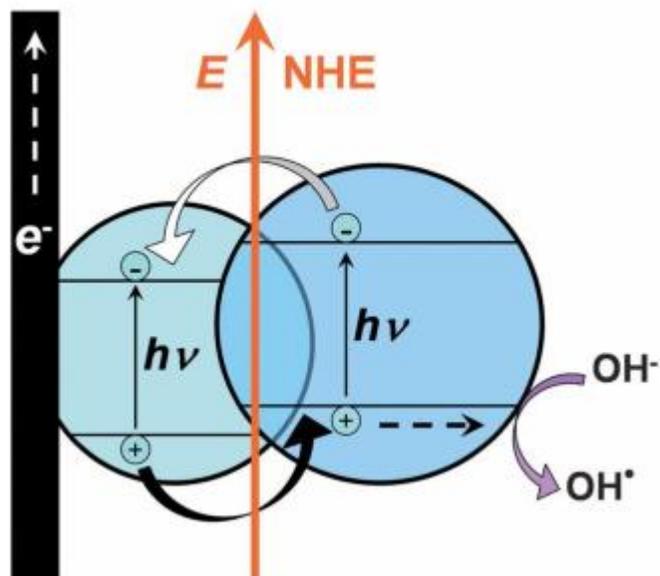


Figura 3. Acoplamiento de dos semiconductores diferentes y la separación de portadores de carga.

Es por esto que en el presente trabajo se sintetizaron tres sistemas acoplado al TiO_2 , como se mencionó en la introducción, con tres diferentes óxidos semiconductores,:

- a) El ZnO el cual es un semiconductor con una posición en su BC y una E_g similar al TiO_2 (Sistema $ZnO@TiO_2$).
- b) El SnO_2 el cual tiene una posición en su BC menor al TiO_2 y una E_g mayor (Sistema $SnO_2@TiO_2$).
- c) El WO_3 el cual tiene una posición en su BC mucho menor al TiO_2 y una E_g menor (Sistema $WO_3@TiO_2$).

Estos sistemas fueron sintetizados por un nuevo método de síntesis que nos permitió obtener estructuras núcleo@coraza, sintetizando previamente las nanopartículas del núcleo (ZnO , SnO_2 ó WO_3) y alcóxido de titanio usados como precursores, lo que permitió un contacto entre el núcleo y la coraza.

Capítulo 2. Desarrollo Experimental.

2.1 Reactivos.

Isopropóxido de titanio(IV) (97%), 4-clorofenol (99%), tetracloruro de estaño(IV) (99%), ácido cítrico (99%), Na_2WO_4 (99%) y HCl (99%) fueron suministrados por Sigma Aldrich. Acetato de zinc (99%), isopropanol (99.9%), ácido acético (97%), polietilenglicol (PEG 20000) y KClO_4 fueron suministrados por J.T.Baker. El agua desionizada con una resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ fue obtenida por un equipo Milli-pore.

2.2 Caracterización física y morfológica de los semiconductores.

Para conocer las fases cristalinas y el tamaño del cristal de los materiales sintetizados estos fueron caracterizados por difracción de rayos X. Los espectros de difracción fueron obtenidos mediante un equipo Siemens D500 difractómetro de rayos X usando una radiación $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda=0.15418\text{nm}$.

Las morfologías y distribución elemental de los materiales se establecieron mediante microscopía electrónica de barrido (Jeol 7600F) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Jeol 2100F).

Las energías de banda prohibida se calcularon mediante un análisis McLean de los espectros de UV-vis que se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro UV-visible Perkin-Elmer Lambda 40, equipado con una esfera de integración y MgO fue utilizado como referencia.

Las áreas superficiales se midieron por el método BET en un instrumento Quantachrome Autosorb 3B.

2.3 Evaluación Fotocatalítica.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales, se realizó en un fotoreactor de vidrio con 250 mL de una solución de 40 ppm de 4-clorofenol y 100 mg del material sintetizado, después la suspensión se mantuvo bajo agitación magnética y a temperatura ambiente controlada (25°C). La energía de radiación fue suministrada por una lámpara de Hg de alta presión ($\lambda= 254 \text{ nm}$ con $I_0= 2.0 \text{ mW/cm}^2$) encapsulado en un tubo de cuarzo y sumergida en la solución, la suspensión se oxigenó con un flujo continuo de aire.

La degradación del 4-clorofenol utilizada como molécula modelo, se determinó a distintos intervalos de tiempo por espectroscopia UV-Vis a 280 nm.

2.4 Formación de las películas para la caracterización (foto)electroquímica.

0.2 g del material sintetizado y 0.1 g de polietilenglicol (PM 20,000), se mezclaron en un mortero por 30 min para homogenizar completamente, después se agregó gota a gota 600 μ L de ácido acético diluido. La mezcla se homogenizó hasta formar una suspensión y se tomaron 200 μ L para dispersarla homogéneamente sobre una placa de titanio con una área previamente delimitada. Finalmente, se dejó secar la película durante 24 horas y se calcinó a 350°C por 3 horas.

2.5 Caracterización (foto)electroquímica.

Las pruebas (foto)electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, con una ventana de cuarzo para permitir la entrada de luz UV con el empleo de una lámpara de Hg con una potencia de 60 W. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo Ag/AgCl (3M KCl). Todos los potenciales reportados son medidos versus este electrodo. Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito (99.999 % Alfa Aesar) y como electrodo de trabajo la película con el material sintetizado. La solución utilizada para la caracterización fotoelectroquímica fue de 40 ppm de 4-clorofenol con 0.03 M de KClO_4 como electrolito soporte, ésta fue burbujeada con N_2 durante 15 minutos antes de cada prueba. Las pruebas fueron llevadas a cabo en un potenciostato Epsilon BAS. El equipo fue acoplado a un computador personal para el registro y almacenamiento de los datos.

2.6 Síntesis de las nanopartículas del núcleo.

Síntesis nanopartículas de ZnO.

Las síntesis de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) se realizó por descomposición térmica de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a 400°C por 3 horas [66].

Síntesis nanopartículas de SnO₂.

Para la obtención de nanopartículas de SnO₂ se utilizó el método de precipitación controlada por medio de ácido cítrico, como se describe a continuación: Se disolvieron 40 g (0.1202 moles) de SnCl₄ (99%) en 600 mL de una solución 0.2 M de ácido cítrico manteniendo agitación constante. Sobre esta solución se agregó gota a gota una solución de hidróxido de amonio (32 %), hasta alcanzar un pH ~9. La mezcla se agitó continuamente a temperatura ambiente por 24 h. El sólido formado se separa por filtración y se seca a 100°C por 24 h. Finalmente las nanopartículas de SnO₂ son obtenidas cuando el sólido se trata a 500°C durante 2 h, utilizando una velocidad de calentamiento de 5°C min^{-1} .

Síntesis nanopartículas de WO₃.

Las síntesis de las nanopartículas de WO₃ se realizó por medio de una columna de intercambio protónico (Dowex 50W). Los granos de resina (Dowex 50W) se transfirieron a una columna de vidrio y se activaron con varios lavados de una solución concentrada de HCl, después se dejó una noche con la solución de HCl para intercambiar completamente los Na⁺ por H⁺. Después de la activación de la columna, se realizaron varios lavados con agua desionizada, esto con el fin de eliminar el exceso de HCl y la presencia de Cl⁻. Al confirmar la eliminación de Cl⁻ (prueba nitrato de plata), se pasó una solución 0.1 M Na₂WO₄, produciendo una solución clara de ácido tungstico con un pH~1,8. La solución se mantuvo en agitación durante 30 min. Un precipitado amarillo-blanco apareció dentro de 2 h. El sólido precipitado se separó por filtración, realizando varios lavados y después se secó a 100°C por 24h. Finalmente las nanopartículas de WO₃ son obtenidas cuando el sólido se trató a 500°C durante 1h, utilizando una velocidad de calentamiento de 5°C min^{-1} .

2.7 Síntesis núcleo(ZnO, SnO₂ ó WO₃)coraza(TiO₂).

Un nuevo método fue utilizado para sintetizar nanopartículas núcleo@coraza. El procedimiento de síntesis sol-gel es el siguiente:

Una cantidad determinada de las nanopartículas del núcleo (ZnO, SnO₂ ó WO₃) se suspendió en una solución de isopropóxido de titanio y alcohol isopropílico (1:4), mediante agitación mecánica durante 30 min, seguido del proceso de sonificación durante 30 min. Posteriormente, una solución de alcohol isopropílico y agua desionizada (1:1) se añadió a esta mezcla con agitación vigorosa, en cantidades suficientes para obtener una relación molar final entre el isopropóxido de titanio, alcohol isopropílico y agua desionizada de (1:8:4). La mezcla de reacción se agitó durante 5 min, y posteriormente se envejeció durante 24 h, a temperatura ambiente. Finalmente, la mezcla se secó en un horno a 70°C durante 24 h y se calcinó a 350°C durante 3 h en aire para obtener los compuestos ZnO@TiO₂, ZT y los compuestos WO₃@TiO₂, WT. Para obtener los compuestos SnO₂@TiO₂, ST se calcinó a 450°C durante 3h en aire. De aquí en adelante, las muestras sintetizadas se mencionarán como ZT-*x*, ST-*x* ó WT-*x* donde *x* indica la concentración de las nanopartículas del núcleo (1, 3, 6, 12, y 20 % mol).

Lo más destacado del método utilizado, es el crecimiento del TiO₂ sobre las nanopartículas del núcleo; previamente sintetizadas y estabilizadas térmicamente, para la formación de las estructuras núcleo@coraza. Utilizando este método sol-gel nos permite controlar mejor la formación de la coraza (TiO₂) y ser capaz de determinar posteriormente las propiedades de los materiales finales, sólo a través de la cantidad de las nanopartículas del núcleo.

Capítulo 3

Sistema ZnO/TiO₂

3.1 Introducción.

En el campo de la fotocatalisis el TiO₂ es un semiconductor muy utilizado para la degradación de moléculas orgánicas. Es químicamente inerte, estable frente a la corrosión y fotocorrosión, así como de bajo costo [48-49]. En consecuencia, el TiO₂ se utiliza cada vez más en la degradación de contaminantes orgánicos, producción de hidrógeno, celdas solares y otras aplicaciones [49,50]. Sin embargo, el proceso de recombinación de los portadores de carga (e⁻-h⁺) disminuye la eficiencia del TiO₂ con el tiempo. Una estrategia que se utiliza para superar este problema es el uso de óxidos acoplados que juntos pueden disminuir la velocidad de recombinación, separando los portadores de carga y aumentar su eficiencia como fotocatalizador.

El ZnO es otro importante semiconductor de tipo n y debido a varias de sus propiedades físicas, tales como alta movilidad de electrones (~100 cm²V⁻¹s⁻¹) y alta conductividad térmica, es un material atractivo para una amplia gama de aplicaciones, tales como fotocatalizador, sensor, pigmento en pintura, y pueden ser implementadas en dispositivos semiconductores tales como transistores de película delgada y dispositivos fotovoltaicos [51,52]. Algunos estudios han puesto en relieve el rendimiento de ZnO en la degradación de compuestos orgánicos, incluyendo tintes orgánicos, efluentes y el blanqueo de papel, entre otros [54,55].

El acoplamiento entre el TiO₂ y el ZnO se ha usado intensivamente para la degradación de contaminantes orgánicos [56-58], ya que muestran una mejor actividad que la observada para el TiO₂ y el ZnO por separado. Una de las razones de utilizar nanoestructuras núcleo@coraza es mejorar las propiedades de las nanopartículas individuales, tales como la separación de los (e⁻-h⁺) en diferentes regiones de la estructura núcleo@coraza y/o mejorar la estabilidad de los semiconductores hacia corrosión o fotocorrosión [59-64].

Es por eso que en este trabajo, se sintetizaron nanocompuestos núcleo ZnO/TiO₂ coraza con diferentes relaciones molares de ZnO:TiO₂ (01:99, 03:97, 06:94, 12:88 y 20:80) mediante el procedimiento de sol-gel, utilizando nano barras de ZnO y alcóxido de titanio (IV) como precursor.

Al acoplar estos semiconductores ZnO@TiO₂, se pueden producir dos tipos de transferencia de carga a través de la interfase núcleo@coraza, debido a la posición de sus niveles de energía, los e⁻ pueden ser transferidos de la BC del TiO₂ a la BC del ZnO y los h⁺ puede ser transferidos de la BV del ZnO a la BV del TiO₂ y viceversa (Figura 4). Dado que el proceso de transferencia de e⁻ entre partículas depende del potencial de la BC y de BV y la energía de banda prohibida, varios trabajos proponen uno u otro mecanismo de transferencia de carga para el sistema ZnO@TiO₂, sin embargo no presentan una caracterización adecuada para determinar las posiciones de la BC y de BV de los materiales y así comprobar el proceso de transferencia de carga. Por lo tanto, es este capítulo tratamos de entender las razones detrás de la fotocatalisis y los procesos de transferencia de carga involucrados, mediante métodos electroquímicos, y una combinación de DRX, SEM, TEM-EDS, UV-Vis y mediciones de área superficial. Para ello, se evaluó la actividad fotocatalítica del sistema núcleo(ZnO)@coraza(TiO₂) para la degradación del 4-clorofenol bajo luz UV.

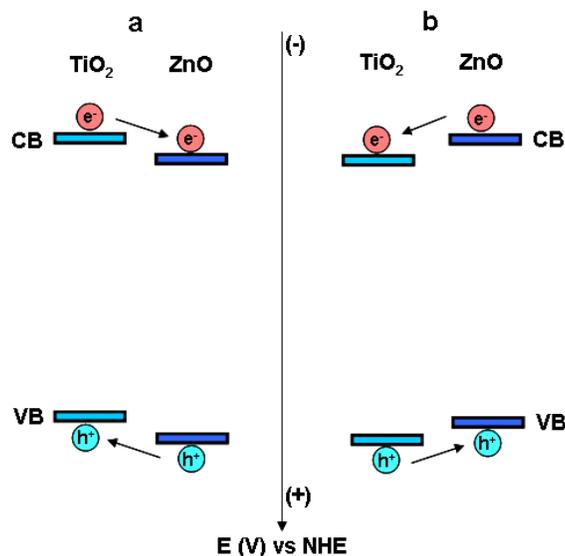


Figura 4. Esquemas separación de los portadores de carga para el sistema TiO₂/ZnO, cuando a) El potencial de la banda de conducción de TiO₂ es más negativo que para el ZnO y, b) El potencial de la banda de conducción de ZnO es más negativo que para el TiO₂.

3. 2 Resultados y discusión sistema ZnO-TiO₂.

La obtención de las nanopartículas de ZnO (*wurzita*) se comprobó mediante difracción de rayos X (figura 5.)

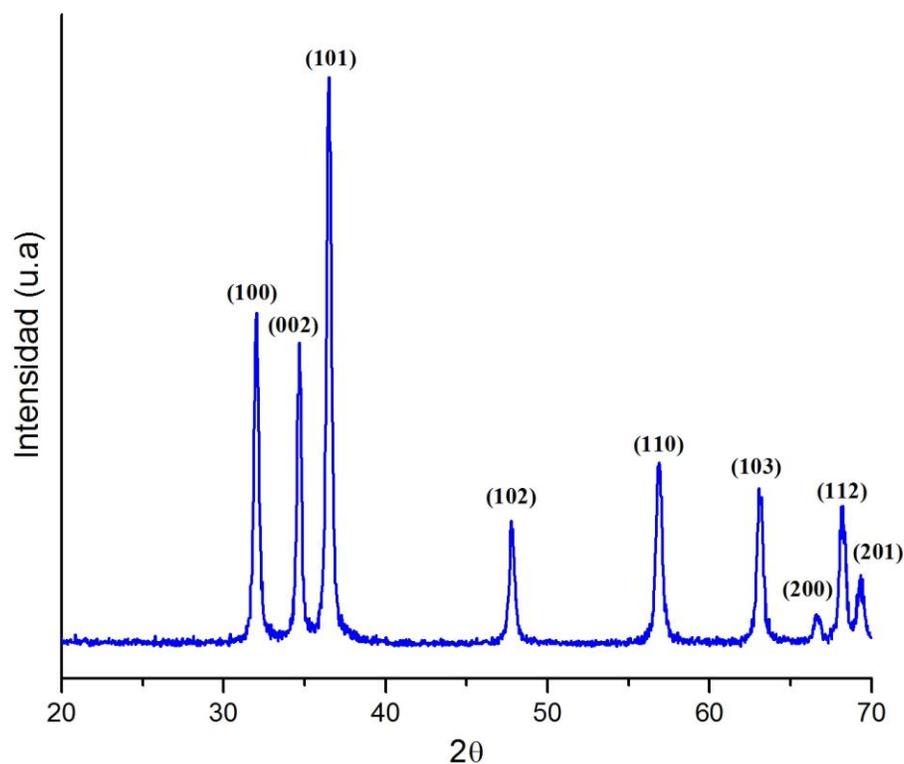


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de ZnO calcinadas a 400°C por 3h.

El patrón de difracción de la muestra preparada por descomposición térmica a 400°C se muestra en la figura 6. Todos los picos observados son característicos de la fase *wurzita* del ZnO (JCPDS: 36-1451). El tamaño promedio del cristal se estimó utilizando la ecuación de Scherrer [67] y se muestra en la tabla. 2. Al obtener las nanopartículas de ZnO se realizó la oclusión de estas con TiO₂ durante el proceso sol-gel.

La morfología de los materiales de ZnO, TiO₂ y ZT-*x* fue evaluada por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). La figura 6a muestra la imagen de FESEM de partículas de ZnO con formas de barras. Las partículas no muestran un alto grado de homogeneidad, por otro lado las partículas de TiO₂ (Fig 6b) tienen una distribución homogénea y una estructura de aglomerado con forma globular formado por nanopartículas

finas. Las figuras 6c, 6d muestran micrografías FESEM de los materiales ZT-6 y ZT-20, estas imágenes representan la morfología típica en la superficie del TiO_2 de los compuestos sintetizados. La morfología observada es similar a la de partículas de TiO_2 aunque el tamaño de los glóbulos es menor en los materiales compuestos, lo que indica claramente que los agregados de ZnO se dispersaron durante el proceso de sonicación y que las partículas de ZnO fueron realmente recubiertas de TiO_2 .

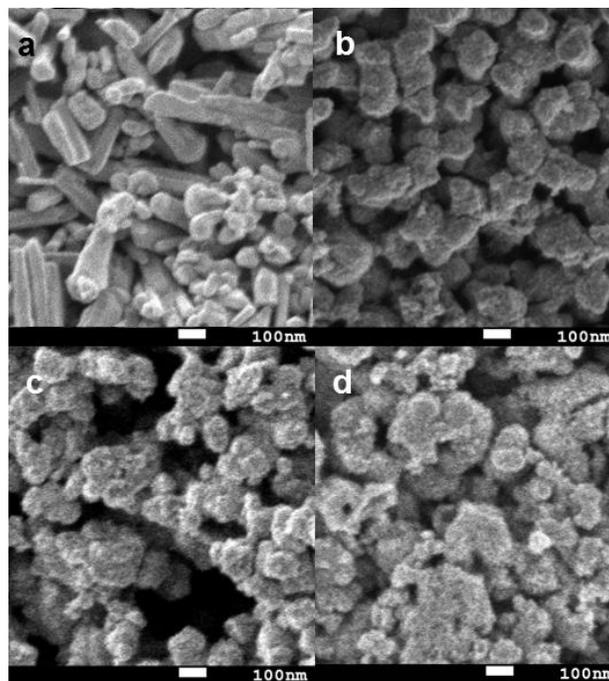


Fig 6. Imágenes de FESEM: a) ZnO (nanobarras), b) TiO_2 (nanopartículas globulares), c) ZT-6 (nanopartículas globulares) y d) ZT-20 (nanopartículas globulares).

La figura 7 muestra la microscopía de alta resolución electrónica de transmisión (HRTEM) y espectroscopia de rayos X (EDS). De los resultados de energía dispersiva obtenidos para la muestra ZT-6 (Fig. 7a) se observa la presencia de una coraza menos brillante (TiO_2) que rodea un núcleo más brillante (ZnO), lo que demuestra que los óxidos compuestos tienen una estructura de núcleo@coraza.

Las imágenes HRTEM-EDS con mapeo elemental confirmaron que las partículas de ZnO se incorporan en la región menos brillante que corresponde al TiO_2 . El número limitado de puntos para el análisis de Zn (Figura 7a y 7d) se debe a una alta cantidad de TiO_2 que cubre las partículas de ZnO. Por lo tanto, la agregación de TiO_2 durante los procesos de

nucleación y crecimiento en ZnO conduce a la captura de múltiples núcleos en una única coraza de TiO₂. Este tipo de material al parecer se forma por la agregación de múltiples partículas núcleo:coraza que integran nanoestructuras de mayor tamaño y que recientemente ha sido clasificada como estructuras multi-núcleo@coraza [60].

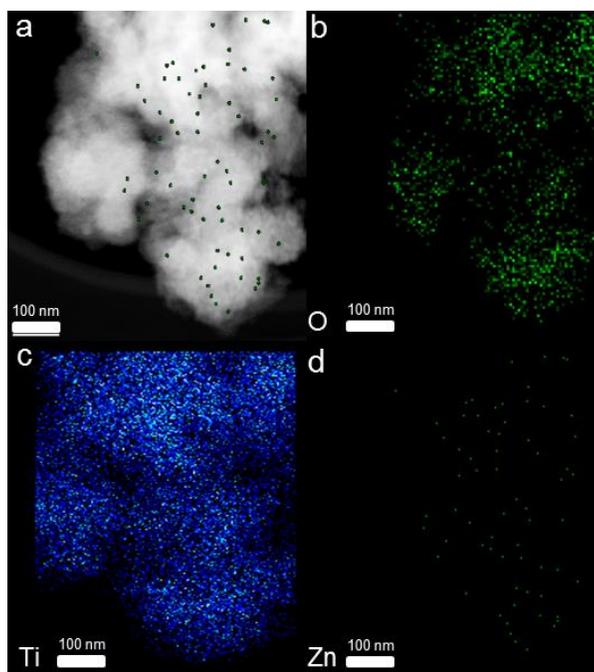


Fig 7. a) Imagen HRTEM del material ZT-6 y mapeo elemental de: b) oxígeno, c) titanio y d) zinc. Para mayor claridad los puntos del mapeo elemental del zinc son superpuestos en la imagen HRTEM del material ZT-6.

La figura 8 muestra los patrones de difracción de rayos X de los materiales ZT sintetizados en comparación con los patrones de referencia de la JCPDS-International Center for Diffraction Data. Todos los patrones de difracción presentan los picos característicos de la fase anatasa TiO₂ {101,103, 004, 112, 200, 105, 211, 204, 213, 116} y la fase *wurzita* ZnO {100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112}. La ampliación y comparación de los picos de la *anatasa* (101) se relaciona con el tamaño pequeño de los cristales en los materiales. A partir de estos resultados el tamaño promedio del cristal (D) en los materiales sintetizados se calculó utilizando la ecuación de Scherrer, estos resultados se incluyen en la Tabla 1 y muestran como el tamaño promedio decrece a medida que aumenta la cantidad de ZnO en el material.

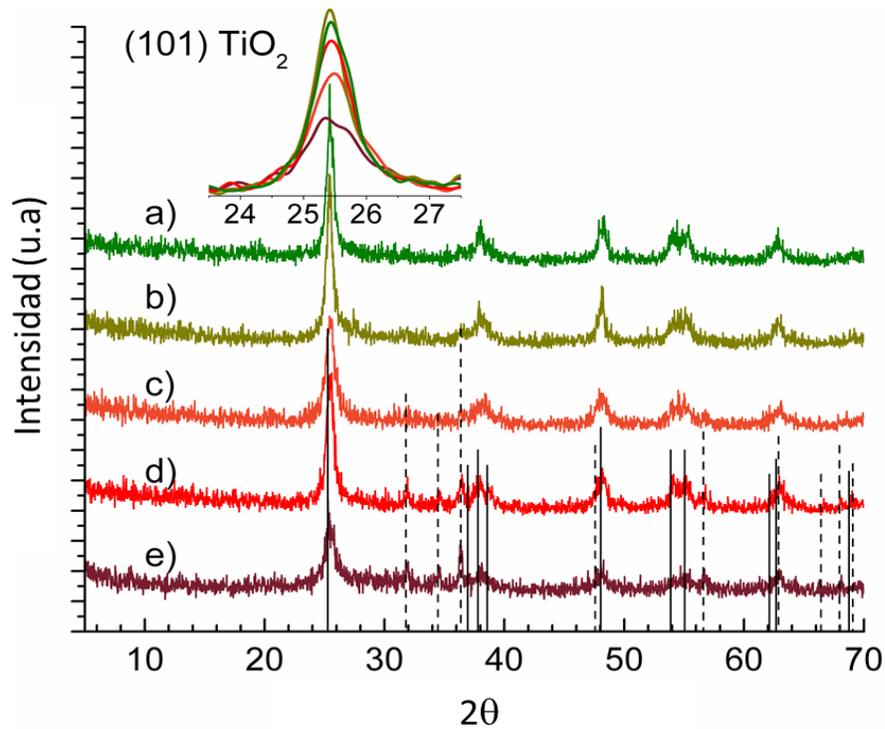


Figura 8. Patrones de difracción de rayos X a diferentes porcentajes molares de ZnO: a) ZT-1, b) ZT-3, c) ZT-6, d) ZT-12 y e) ZT-20. Comparación de los picos de anatasa (101) se muestra arriba de lado izquierdo.

Al confirmar que el método de síntesis nos permitió obtener estructuras núcleo@coraza y la presencia de las fases cristalinas (*anatasa* y *wurzita*), se determinaron las áreas superficiales y el tamaño de poro promedio (d_{poro}) de los materiales ZnO, TiO_2 y ZT-*x*. Los resultados de área superficial específica obtenidos mediante adsorción de N_2 , con el método de BET se presentan en la Tabla 1, observándose un incremento en el área superficial al incrementar la cantidad de ZnO en el material, este efecto se debe a que el TiO_2 (coraza) crece sobre las nanopartículas del núcleo. Para el tamaño de poro promedio no se observaron variaciones significativas al incrementar la cantidad del núcleo, presentando un valor de 2.7 a 3nm.

Tabla 1. Tamaño de cristal (XRD), área superficial específica (método de BET), tamaño de poro promedio (nm) y energía de banda prohibida (E_g) de los materiales sintetizados (Sistema ZnO@TiO₂).

Materiales	$D_{(101)}$* nm	S_{BET}† m²/g	d_{poro} nm	E_g‡ (eV)
ZnO	24.3	9	2.74	3.19
TiO₂	18.2	43	2.81	3.23
ZT-1	14.9	85	2.74	3.13
ZT-3	14.6	92	2.76	3.20
ZT-6	10.5	117	3.09	3.25
ZT-12	11.2	100	2.73	3.22
ZT-20	8.5	181	2.72	3.23

*Estimado del pico (101) en los patrones de XRD de la Figura 8, empleando la ecuación de Scherrer [67].

†Estimado mediante el método BET de adsorción de N₂.

‡Estimado de los espectros de reflectancia difusa de la Figura 11.

Al confirmar que el método de síntesis permitió obtener estructuras núcleo@coraza para los materiales ZT-*x*; así como, la presencia de la fase *anatasa* (TiO₂) y la fase *wurzita* (ZnO) para los materiales compuestos, se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados (TiO₂, ZnO y ZT-*x*) en la degradación del 4-CP, bajo irradiación UV durante 3 h. La solución del 4-CP fue monitoreada durante la degradación por espectroscopia de UV-Vis. El material ZT-6 presenta la mayor actividad en el proceso de degradación del 4-CP a 3h de irradiación (Fig. 9.a).

La Fig 9b presenta de manera detallada lo ocurrido en el proceso de degradación utilizando el material ZT-6 durante las 3h de irradiación. El pico a 220 nm característico del grupo aromático disminuye gradualmente y en las primeras etapas del proceso de oxidación se observa un incremento en el pico de absorción en la longitud de onda (~288 nm), asociado a la combinación del 4-CP e hidroquinona (Fig. 9b), uno de sus productos intermedios [68]; después de 90 min de irradiación UV, este pico disminuye gradualmente, evidenciando la degradación del 4-CP. Un comportamiento similar se encontró para todos los materiales núcleo@coraza y el material base TiO₂; sin embargo para el ZnO empezó a degradar hasta los 180 min (Fig. 9.a).

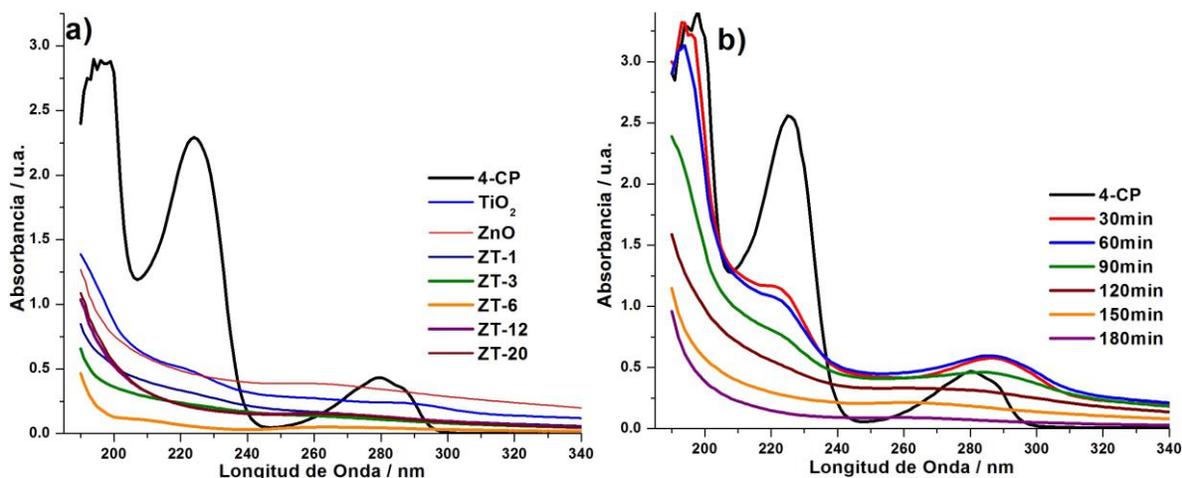


Fig.9. (a) Espectro típico de UV-vis del 4-clorofenol y espectros de UV-Vis durante la degradación del 4-clorofenol a 3h con: TiO_2 , ZnO, ZT-1, ZT-3, ZT-6, ZT-12 y ZT-20. (b) Espectro típico de UV-vis del 4-clorofenol y espectros de UV-Vis durante la degradación del 4-clorofenol con ZT-6 (6% mol ZnO) bajo irradiación UV a: 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 min.

Es importante mencionar que previo a la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales, se realizó un estudio de fotólisis (degradación en presencia de irradiación sin semiconductor), observando que en 3 horas de reacción solo degradó un 8.6%, concluyendo que el 4-clorofenol no puede ser degradado significativamente sin la presencia de un semiconductor.

El estudio comparativo de los materiales en la degradación del 4-clorofenol a 3 horas de reacción (Figura 10), muestra que para los materiales puros ZnO y TiO_2 se obtuvo un porcentaje de degradación de 32.3% y 54.2% respectivamente. En contraste, los materiales compuestos ZT-x tienen mayor eficiencia en la fotodegradación del 4-clorofenol (4-CP) que los materiales puros. A medida que aumenta el contenido de ZnO, la degradación del 4-clorofenol aumenta, observándose un máximo en el material compuesto ZT-6.

Es importante mencionar que, el material compuesto ZT-20 que tiene un área superficial específica mayor (Tabla 1), no muestra una actividad fotocatalítica superior; por lo tanto, el área superficial específica no es un factor determinante para la actividad fotocatalítica. De igual manera, el tamaño de poro promedio no presenta variaciones significativas en los materiales, por lo tanto la actividad fotocatalítica tampoco puede ser explicada por esta variable. Por otro lado este comportamiento, tampoco puede ser explicado

por las fases cristalinas, ya que sólo las fases anatasa y *wurtzita* se encuentran en los materiales compuestos (Fig. 8), de esta manera la caracterización física y morfológica de los materiales no nos permitió explicar de manera clara, el porqué de este comportamiento fotocatalítico.

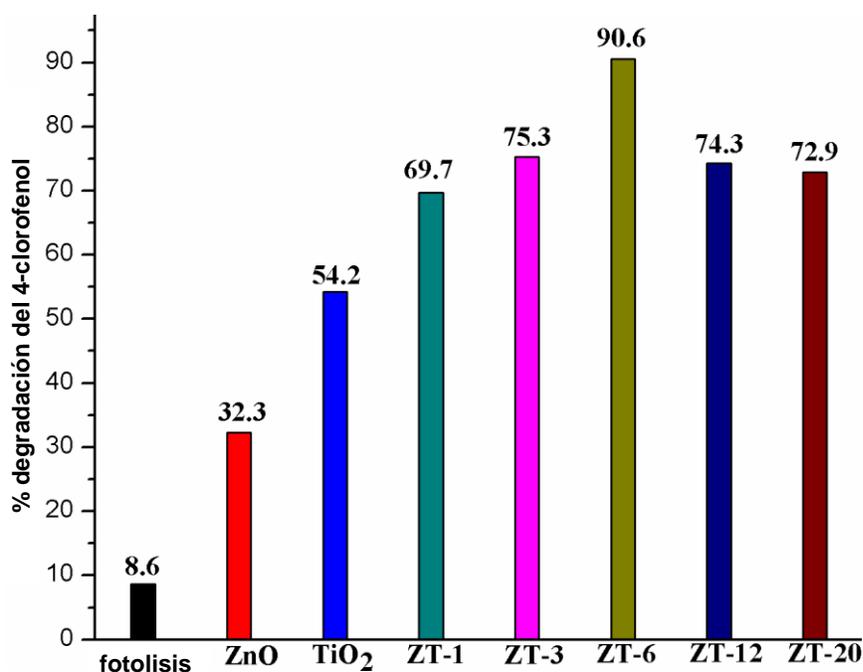


Figura 10. Porcentajes de degradación del 4-clorofenol a 3h con ZnO, TiO₂ y los materiales compuestos ZT-x.

Por lo tanto, fue necesario medir las propiedades electrónicas de los materiales. De acuerdo con ello, se midió la energía de banda prohibida para determinar si la actividad fotocatalítica de los materiales compuestos se puede atribuir a la modificación de esta.

Suponiendo una transición electrónica indirecta, las energías de banda prohibida de los materiales sintetizados se determinaron por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa. La figura 11 muestra la función Kubelka-Munk, $[F(R_{\infty})/hv]$, en función de la energía del fotón incidente hv , como se requiere para una transición permitida indirecta [70]. No se observaron cambios significativos en la E_g para los materiales núcleo@coraza ZT en relación con la E_g de los materiales ZnO y TiO₂ (ver Tabla 1). Estos valores no siguen la tendencia de la

degradación para los datos presentados en la Fig. 10; por lo tanto, el comportamiento fotocatalítico debe estar relacionado con otras propiedades electrónicas.

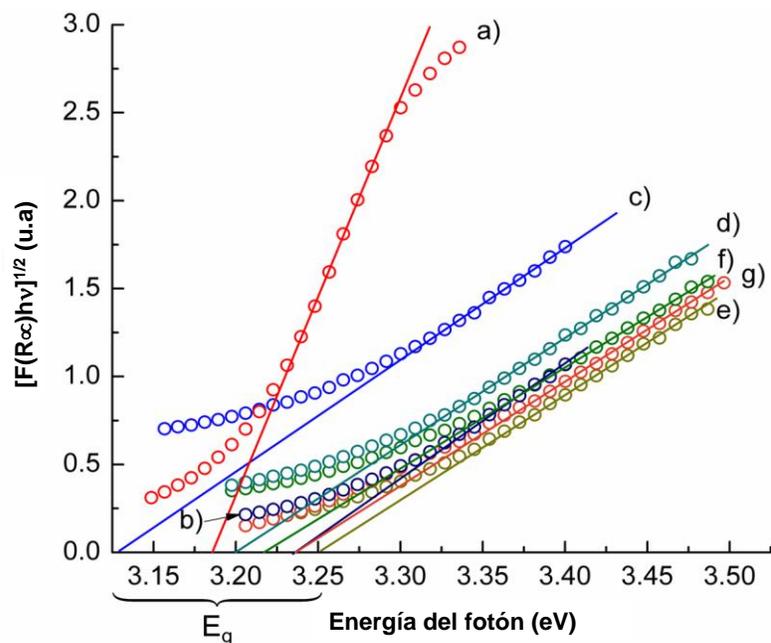


Figura 11. Presentación esquemática del análisis McLean del borde de absorción para la determinación de la energía de banda prohibida de a) TiO_2 , b) ZnO , c) ZT-1, d) ZT-3, e) ZT-6, f) ZT-12 y g) ZT-20.

Para comprobar que al recubrir nanopartículas de ZnO con TiO_2 se altera las propiedades semiconductoras afectando la separación y el transporte de los portadores de carga de los materiales compuestos, modificando de esta manera su actividad fotocatalítica. Se realizaron estudios electroquímicos y fotoelectroquímicos, de los materiales núcleo@coraza.

Propiedades semiconductoras caracterización electroquímica.

Determinación del potencial de banda plana (E_{fb}).

Se determinaron los potenciales de banda plana (E_{fb}) del TiO_2 y ZnO mediante Mott-Schottky (MS) aplicando una perturbación AC de $\pm 10mV$ a una frecuencia de 100 Hz. En la Figura 12, se presentan los diagramas de C_{SC}^{-2} vs E , para las películas de TiO_2 y ZnO . Como se puede observar la dependencia es lineal para el TiO_2 en el intervalo de potencial de $-0.5 V \leq E \leq -0.21 V$ y para el ZnO en el intervalo $-0.4 V \leq E \leq -0.21 V$. El que en ambos casos la pendiente que se forma en la zona lineal, sea positiva, muestra que las películas de TiO_2 y ZnO presentan un carácter de semiconductor *tipo n*. El potencial de banda plana, E_{fb} , puede ser estimado de la extrapolación de esta región lineal al eje del potencial [71].

Los valores E_{fb} y la densidad de donadores (N_d) de los materiales núcleo@coraza se calcularon utilizando la ecuación de Mott-Schottky (ecuación 1) [71].

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \left[E_m - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right] \quad (1)$$

donde N_A es el número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), N_d es la densidad de donadores, F es la constante de Faraday ($9.65 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$), ϵ_r es la permitividad relativa (86 y 10 para TiO_2 y ZnO respectivamente) [72,73], ϵ_0 es la permitividad en el vacío ($8.8542 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$), E_m (V) es el potencial en el cual la medición se llevó a cabo, E_{fb} es el potencial de banda plana, R es la constante de los gases ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), y T es la temperatura absoluta ($\sim 298 \text{ K}$). El tercer término en el paréntesis (RT/F) puede suponerse que es insignificante en comparación con los tres términos restantes a temperatura ambiente.

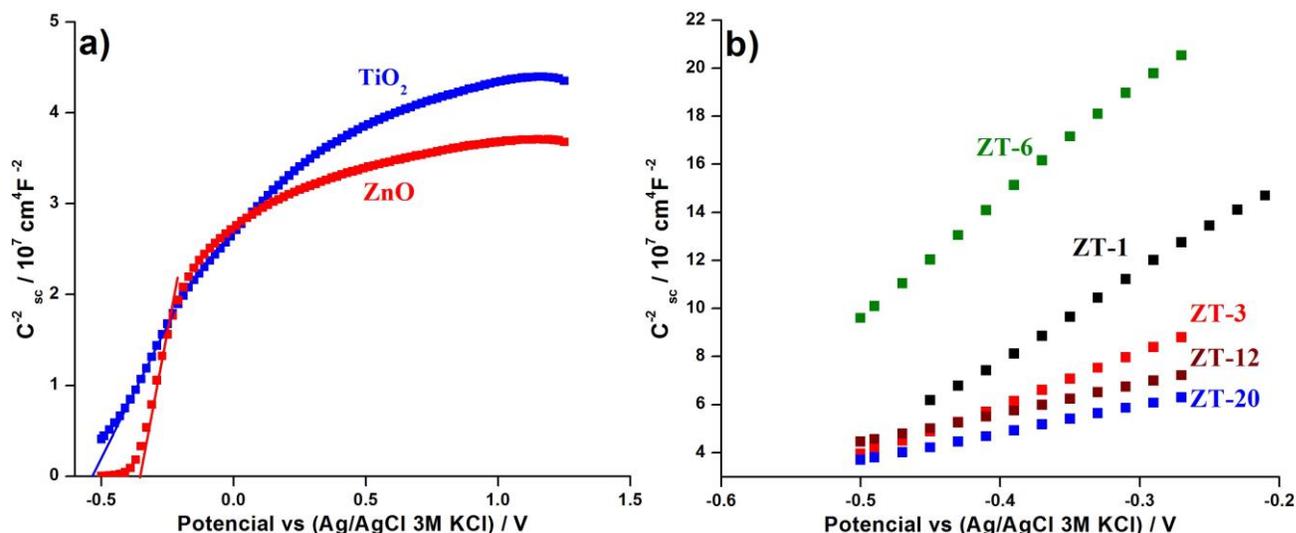


Figura 12. a) Curvas de C_{sc}^{-2} ($\text{cm}^4 \text{F}^{-2}$) vs E (V) de las películas de TiO_2 y ZnO , y b) Curvas de C_{sc}^{-2} ($\text{cm}^4 \text{F}^{-2}$) vs E (V) de las películas de los materiales ZT-x.

Los E_{fb} obtenidos para las películas de TiO_2 y ZnO fueron -0.56 V y -0.39 V, respectivamente (Fig. 12a y Tabla 2).

La comparación de estos resultados permite proponer que los electrones fotogenerados en los materiales compuestos ZT-x serán transportados hacia la BC del ZnO y los huecos hacia el BV del TiO_2 , favoreciendo la separación espacial de los portadores de carga. Con el fin de obtener una mejor comprensión de la mejora en la actividad fotocatalítica de los materiales compuestos ZT-x, sus propiedades semiconductoras se determinaron mediante análisis de Mott-Schottky como se realizó con los semiconductores puros (Fig.12b y Tabla 2).

Tabla 2. Potencial de banda plana (E_{fb}) (MottSchottky) y densidad de donadores (N_d) de los materiales sintetizados (sistema ZnO@TiO₂).

Muestra	E_{fb} (MottSchottky) vs (Ag/AgCl/ 3M KCl) / V	$N_d \times 10^{22} / \text{cm}^{-3}$
ZnO	-0.39	13.07
TiO₂	-0.56	3.11
ZT-1	-0.60	4.49
ZT-3	-0.64	7.80
ZT-6	-0.69	3.50
ZT-12	-0.81	15.50
ZT-20	-0.87	15.52

El TiO₂ tiene una permitividad mayor que la del ZnO. La diferencia en las permitividades relativas entre la coraza (TiO₂) y el núcleo (ZnO) debe afectar a las propiedades dieléctricas de los materiales ZT; por lo tanto, como una aproximación, la permitividad de los materiales compuestos puede ser considerada como una contribución aditiva de ambos óxidos, entonces la ecuación 2 se utiliza para el cálculo de la constante dieléctrica de los materiales compuestos sintetizados [74].

$$\epsilon_{ZT-x} = \chi_{ZnO} \epsilon_{ZnO} + \chi_{TiO_2} \epsilon_{TiO_2} \quad (2)$$

donde χ_i y ϵ_i son la fracción en volumen y la permitividad relativa de cada óxido. Los potenciales de banda plana y el número de donadores de carga se muestran en la Tabla 2.

Es importante observar que los valores de E_{fb} de las muestras ZT- x se desplazan a valores más negativos al incrementar la cantidad de ZnO en el material, lo que se ha observado en otros estudios con diferentes materiales compuestos tales como TiO₂/SrTiO₃, TiO₂/ZnO y WO₃/TiO₂ [75-78], lo que implica un cambio en el nivel de fermi a potenciales más negativos y un mayor grado de acumulación de electrones en el material núcleo@coraza. Cuando el TiO₂ crece sobre las nanopartículas de ZnO, límites de grano se forman en la

interfase ZnO@TiO₂; estos defectos en la estructura cristalina generan estados superficiales, y es bien conocido que la presencia de un gran número de estados superficiales puede conducir a un cambio en la posición de los bordes de la banda [79, 80]. El desplazamiento en el potencial de banda plana no solo refleja el nivel de fermi aparente en la interfaz óxido/electrolito, sino también en la interfase ZnO@TiO₂ y es indicativo de la influencia del ZnO en el nivel de fermi del TiO₂. Se espera que la región de espacio carga y el número de donadores aumente con el incremento en la cantidad de ZnO en los materiales compuestos ZT-*x*, como ocurre con el N_d medido (Tabla 2). Sin embargo, el material compuesto ZT-6 exhibe un particular comportamiento, ya que tiene el N_d menor y una mayor actividad fotocatalítica, por lo tanto una mayor discusión sobre las propiedades semiconductoras es necesaria para explicar este comportamiento.

Para estudiar el efecto de los estados energéticos generados en la interfase ZnO@TiO₂ y sus repercusiones en la actividad fotocatalítica de los materiales ZT-*x*, acerca de la interacción (proceso de transferencia de carga interfacial) bajo iluminación entre TiO₂ y ZnO en los materiales compuestos, se realizaron mediciones de potencial a circuito abierto en ausencia y presencia de luz, utilizando una solución de 40ppm de 4-CP.

Las mediciones de potencial a circuito abierto (OCP) se llevaron a cabo en soluciones libres de oxígeno para asegurar que el 4-CP o los iones OH⁻ acepten los huecos del semiconductor, causando una acumulación de electrones en la banda de conducción del material, que se relaciona con un desplazamiento del OCP cuando se ilumina el semiconductor. El efecto de la iluminación sobre el OCP en función del tiempo de los materiales sintetizados se observa en la Fig. 13.

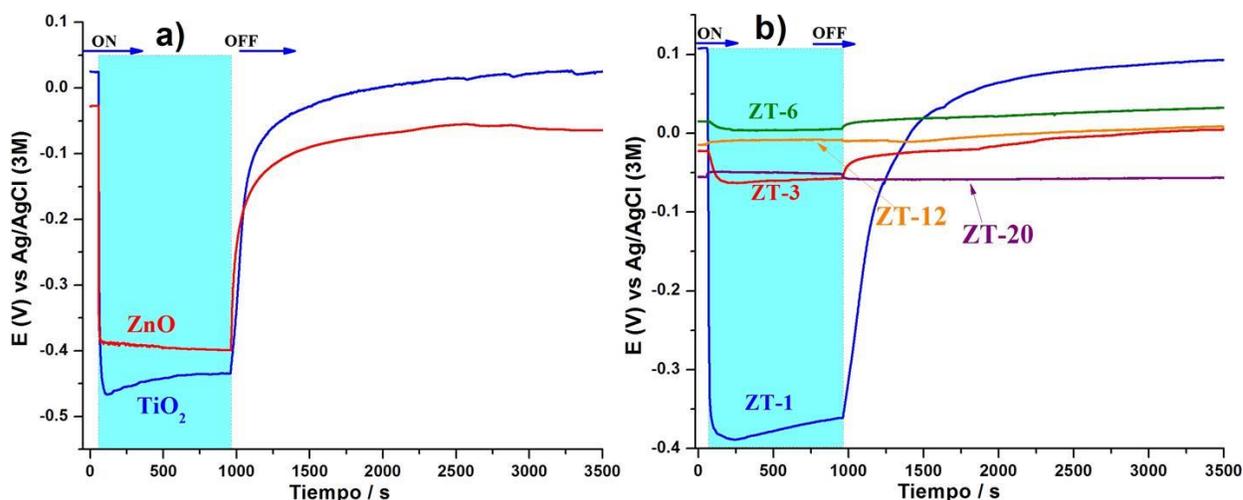


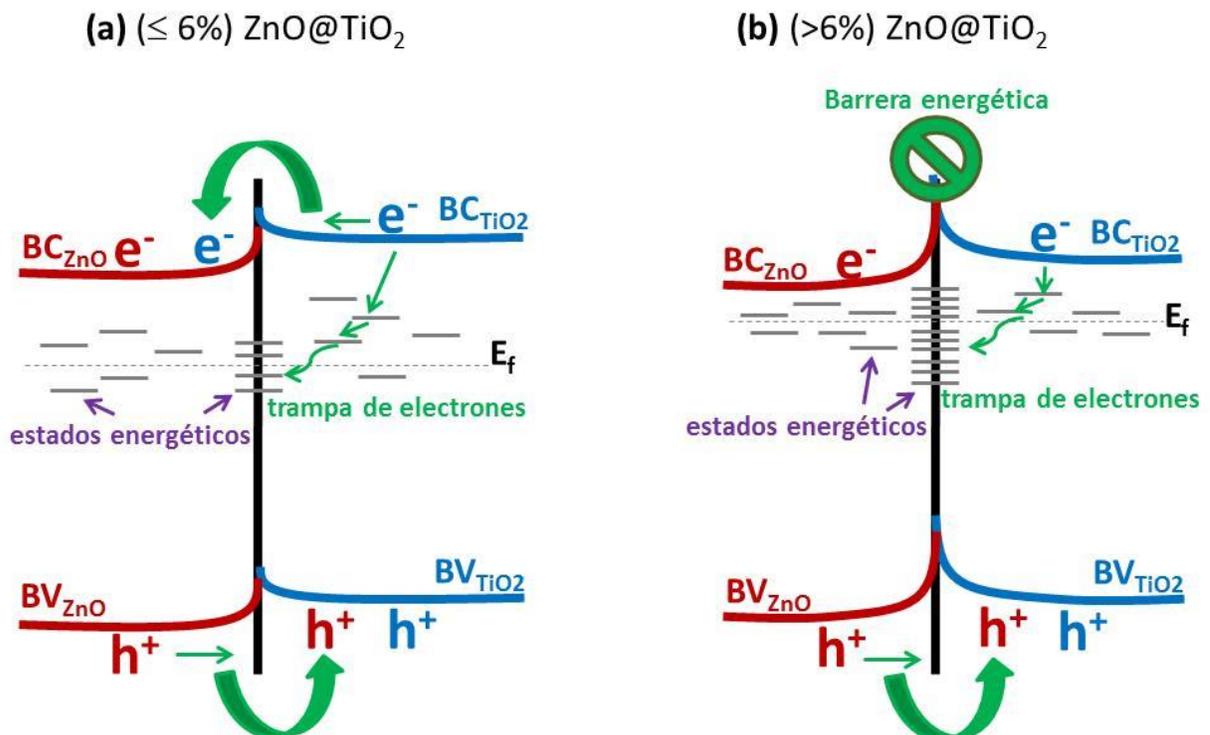
Figura 13. a) Evolución en el tiempo del potencial a circuito abierto (OCP) en la oscuridad (off) y bajo iluminación UV (on) para los materiales puros: TiO_2 , ZnO y b) Evolución en el tiempo del potencial a circuito abierto (OCP) en la oscuridad (off) y bajo iluminación UV (on) para los materiales compuestos: ZT-1, ZT-3, ZT-6, ZT-12, ZT-20.

Al iluminar los materiales, después de 60 s, el OCP empieza a variar hacia valores más negativos, alcanzando un máximo. Este comportamiento, típico de los semiconductores tipo- n , se asocia a la acumulación de los electrones en la banda de conducción (BC), así como en los estados energéticos que se encuentran debajo de la misma. Al interrumpir la iluminación, a un tiempo de 900 s, el OCP recupera su valor en la oscuridad, pero de una manera lenta a causa del vaciado de estos estados energéticos [81]. El OCP de la película de TiO_2 bajo iluminación es de -0.46 V es más negativo que el medido para la película de ZnO - 0.38 V. Por lo tanto se puede suponer que cuando se acoplan estos dos semiconductores, los electrones fotogenerados serán transportados hacia el ZnO y los huecos hacia el TiO_2 , favoreciendo la separación espacial de los (e^- - h^+) confirmando los resultados obtenidos con la caracterización electroquímica en la oscuridad.

Al incrementar la cantidad de ZnO en los materiales ZT- x , el OCP bajo iluminación se hace menos negativo, y este cambio se observa hasta el material ZT-6 (Fig. 13b); para mayores contenidos de ZnO la tendencia cambia y el OCP toma valores más negativos (Fig.13b). Significativamente, esta tendencia está correlacionada con el comportamiento observado en la actividad fotocatalítica, donde se observa un máximo para el material ZT-6. Esto sugiere que, efectivamente, los electrones fotogenerados están siendo transportados al

ZnO o a estados energéticos de menor energía, pero un fenómeno adicional hace difícil la separación de los (e^-h^+) cuando el contenido de ZnO es mayor a 6% (ZT-12 y ZT-20).

Los estados energéticos formados en la interfase ZnO@TiO₂ se incrementan con el incremento en la cantidad de ZnO en los materiales ZT-*x*, además estos estados pueden generar una carga espacial provocando un doblamiento de la banda hacia arriba en ambos materiales. Al tener una cantidad mayor a 6% de ZnO, estos estados energéticos aumentan, así como el tamaño de la carga espacial, que actúa como barrera para el transporte de los electrones fotogenerados del TiO₂ hacia el ZnO, lo que dificulta el proceso de transferencia de carga, disminuyendo su actividad fotocatalítica (ZT-12 y ZT-20) (Esquema.1). Sin embargo, la actividad de los materiales ZT-12 y ZT-20 es aún mayor que la de los materiales base, debido a que los estados energéticos presentes en la interfase ZnO/TiO₂ actúan como trampa de electrones, lo que ayuda a la separación espacial de los portadores de carga fotogenerados, disminuyendo su velocidad de recombinación.



Esquema 1. Diagrama de energía del acoplamiento de los materiales ZT-*x*: a) pequeñas cantidades de ZnO ($\leq 6\%$ mol) y b) grandes cantidades de ZnO ($> 6\%$ mol) incluido en TiO₂.

3.3 Conclusiones Sistema ZnO@TiO₂.

Materiales núcleo@coraza con diferentes cantidades de ZnO fueron sintetizados por el método sol-gel, usando previamente nanopartículas de ZnO e isopropóxido de titanio (IV) como precursores. La actividad fotocatalítica de los materiales se incrementa sustancialmente con el incremento en la cantidad de ZnO, observándose un máximo para el 6% en mol (ZT-6), después la actividad disminuye. Sin embargo la caracterización física de los materiales no pudo explicar el porqué de este comportamiento fotocatalítico. Por lo tanto, caracterizar los materiales electroquímicamente fue necesario para conocer las propiedades semiconductoras de los materiales núcleo(ZnO)@coraza(TiO₂).

El acoplamiento ZnO@TiO₂ produce estados superficiales en la interfase de la estructura, los cuales generan estados energéticos, provocando un desplazamiento en el potencial de banda plana. Estos estados energéticos actúan como trampas de los electrones transportados al ZnO, pero de igual manera estos estados generan un doblamiento hacia arriba de las bandas de conducción y de valencia del semiconductor en la interfase. Este doblamiento en las bandas de conducción del TiO₂ y ZnO, se incrementa con el incremento en la cantidad de ZnO en los materiales ZT-*x* llegando a actuar como barrera energética a la acumulación de electrones en el ZnO, fomentando así a la recombinación de los (e⁻-h⁺) y disminuyendo la actividad fotocatalítica del material a cantidades mayores de ZnO (ZT-12 y ZT-20).

Capítulo 4

Sistema SnO₂/TiO₂

4.1 Introducción.

En el capítulo 3, se estudió la obtención de materiales compuestos de TiO₂ y ZnO, en diferentes proporciones. El crecimiento directo de TiO₂, mediante hidrólisis de isopropóxido de titanio sobre nanopartículas de ZnO, permitió obtener un material compuesto núcleo@coraza, que llevó a un contacto directo entre los materiales base. De esta manera se favoreció la separación de los portadores de carga, mejorándose considerablemente la actividad fotocatalítica. Mediante técnicas electroquímicas se determinó que la posición de la BC de los materiales favorece el transporte de los electrones desde el TiO₂ hacia el ZnO; sin embargo, la alteración en las propiedades semiconductoras debido a la formación de estados superficiales en la interfase entre los óxidos, limitó la transferencia de electrones del TiO₂ al ZnO, para porcentajes mayores de 6 % mol de ZnO.

Como la posición de la BC del ZnO se ubica en un nivel de energía ligeramente menor que la del TiO₂, es de esperarse que al utilizar un óxido diferente de ZnO con una BC que se encuentre a un nivel mucho menor, la separación de los electrones fotogenerados fuera más eficiente y así su actividad fotocatalítica se vería incrementada. Debido a que se ha reportado que la BC del SnO₂ es hasta 0.5 V más positiva que la del TiO₂ [48-49], por lo tanto, sería interesante estudiar el proceso de transferencia de carga del sistema SnO₂@TiO₂ y su impacto en la actividad fotocatalítica.

4. 2 Resultados y discusión del sistema SnO₂@TiO₂.

La morfología de los fotocatalizadores TiO₂, SnO₂ y de los materiales ST-*x* se determinó mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) (Fig. 14). Las partículas de SnO₂, presentan una morfología irregular aproximadamente globular (Fig. 14a). Este tipo de crecimiento está asociado a la concentración de ácido cítrico usado durante el proceso de síntesis [82]. Por otro lado, el TiO₂ (Fig. 14b) presenta aglomerados de partículas con una morfología globular más definida y una distribución más homogénea. Los materiales ST-6 y ST-20 poseen una morfología globular igualmente definida y similar a las nanopartículas de TiO₂ (coraza), (Figs 14c y 14d).

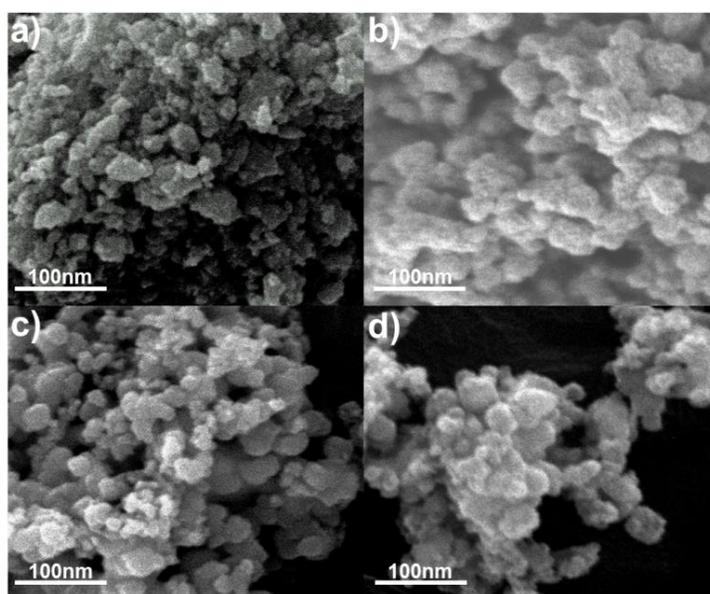


Fig. 14. Imágenes FESEM de: a) SnO₂, b) TiO₂, c) ST-6 y d) ST-20.

Para confirmar la formación de la estructura núcleo@coraza, se realizó un estudio de espectroscopia electrónica de pérdidas de energía con microscopia electrónica de transmisión (EELS-TEM) el cual ofrece información sobre la presencia del titanio y estaño en el material compuesto sintetizado, utilizando la pérdida de energía de los elementos presentes (Ti y Sn). La obtención del mapeo elemental de los materiales compuestos se realizó a partir de dos intervalos de energía, antes y después de la energía de enlace del TiO₂ (458.5 eV) y del SnO₂ (486 eV). Este método permitió obtener un mapeo elemental del material compuesto ST-6 (Fig. 15a) observando la distribución del titanio (Fig. 15b) y del estaño (Fig. 15c), indicando que el TiO₂ se encuentra recubriendo las nanopartículas de SnO₂, obteniéndose la estructura

núcleo@coraza esperada [60], confirmando lo obtenido en el sistema ZnO@TiO₂, por lo tanto este método de síntesis nos permite obtener este tipo de estructuras.

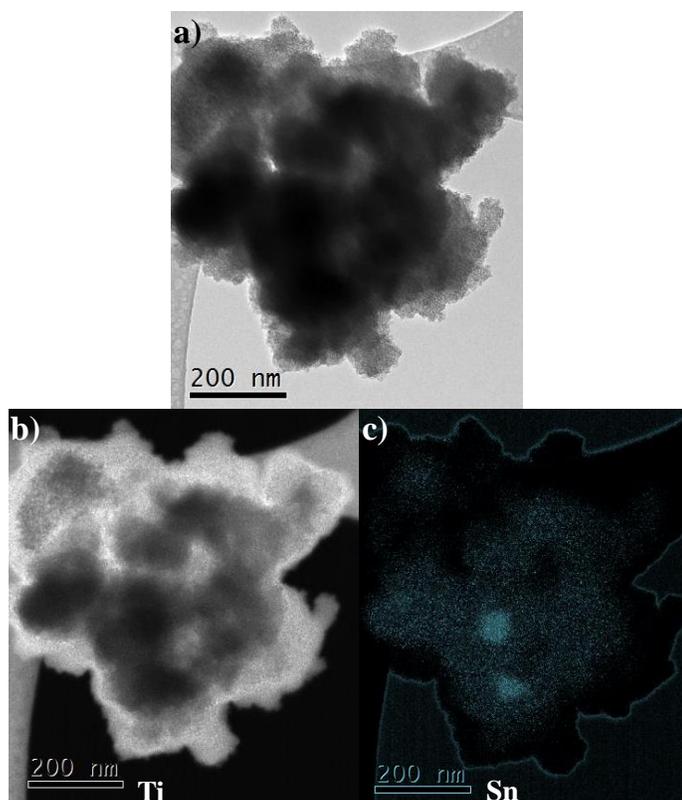


Fig.15. a) Imagen HRTEM del material ST-6 (6% mol) con: b) mapeo elemental de Ti y c) mapeo elemental de Sn. El mapeo fue obtenido en el intervalo de las energías de enlace para TiO₂ (458.5 eV) y SnO₂ (486 eV).

En la Fig. 16 se presentan los patrones de difracción de rayos X para los materiales sintetizados. Además, se presenta una comparación con los patrones de referencia de la JCPDS-International Center for Diffraction Data de la anatasa (JCPDF no. 84-1286) y la casiterita (JCPDF no. 21-1250). Los patrones de difracción obtenidos presentan los picos característicos de la fase anatasa TiO₂ y al incrementar la concentración de SnO₂ en los materiales, aparecen los picos característicos del SnO₂ con fase casiterita, así como un ensanchamiento en el pico más intenso del TiO₂ fase anatasa (101) presente a 25.3°. El tamaño promedio del cristal (D) de TiO₂, en los materiales ST-*x* se calculó por medio de la ecuación de Scherrer [67] utilizando el pico (101). D₍₁₀₁₎ decrece al incrementar la cantidad de SnO₂.

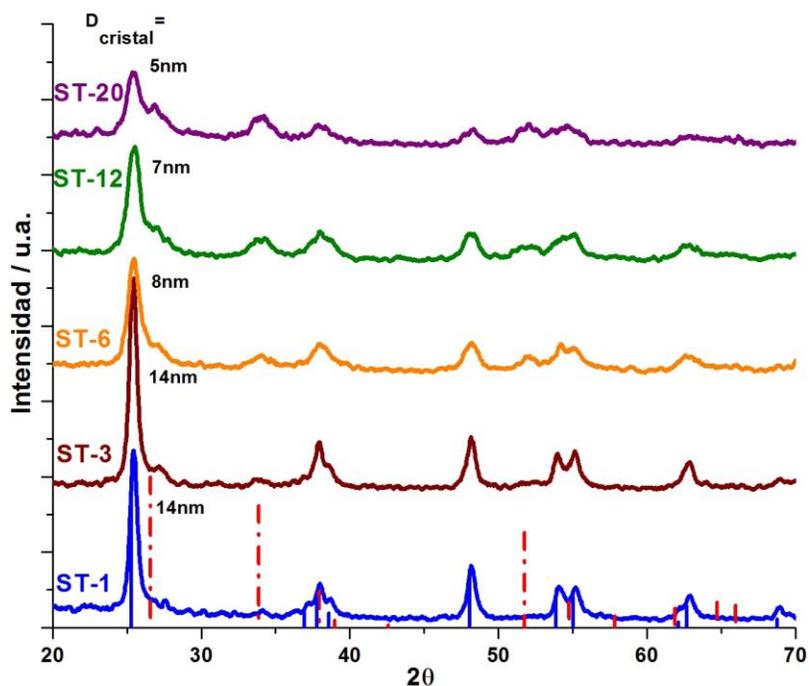


Fig.16. Difracción de rayos X de los materiales composites con diferentes porcentajes en mol de SnO₂. Picos de difracción del TiO₂ (línea sólida, PDF 84-1286) y SnO₂ (línea discontinua, PDF 21-1250).

Al confirmar que el método de síntesis permitió obtener estructuras núcleo@coraza para los materiales ST-*x*; así como, la presencia de la fase anatasa (TiO₂) y la fase casiterita (SnO₂) para los materiales compuestos, se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados (TiO₂, SnO₂ y ST-*x*) en la degradación del 4-CP, bajo irradiación UV durante 3 h. La solución del 4-CP fue monitoreada durante la degradación por espectroscopia de UV-Vis. El material ST-6 presenta la mayor actividad en el proceso de degradación del 4-CP a 3h de irradiación (Fig. 17a).

La Fig. 17b presenta de manera detallada lo ocurrido en el proceso de degradación utilizando el material ST-6 durante las 3h de irradiación. El pico a 220 nm característico del grupo aromático disminuye gradualmente y en las primeras etapas del proceso de oxidación se observa un incremento en el pico de absorción en la longitud de onda (~288nm), asociado a presencia de 4-CP e hidroquinona en la mezcla de reacción (Fig. 17b), uno de sus productos intermedios [68]; sin embargo, después de 30 min de irradiación UV, este pico disminuye

gradualmente, evidenciando la degradación del 4-CP. Un comportamiento similar se encontró para todos los materiales ST- x y el TiO_2 . Por otro lado, cuando se utiliza sólo el SnO_2 como fotocatalizador, la formación de intermediarios continúa durante las 3 horas de irradiación, indicando que este material no degrada eficientemente el 4-CP (Fig. 17a), el espectro de la hidroquinona se incluye para fines comparativos (Fig. 17b).

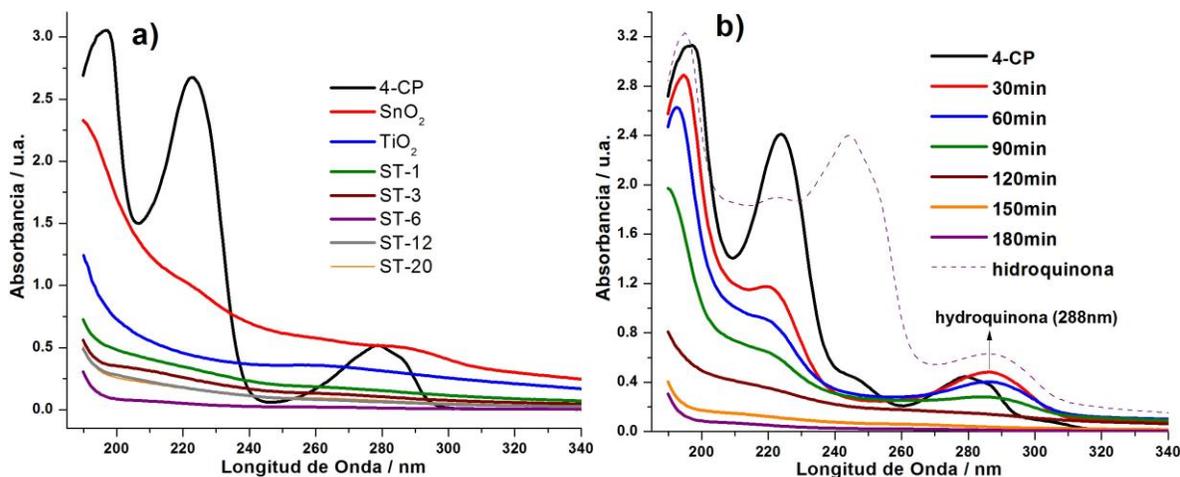


Fig.17. (a) Espectro típico de UV-vis del 4-clorofenol y espectros de UV-Vis durante la degradación del 4-clorofenol a 3h con: SnO_2 , TiO_2 , ST-1, ST-3, ST-6, ST-12 y ST-20. (b) Espectro típico de UV-vis del 4-clorofenol y espectros de UV-Vis durante la degradación del 4-clorofenol con ST-6 (6% mol SnO_2) bajo irradiación UV a: 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180min. Espectro típico de la hidroquinona también se incluye. .

Al incorporar SnO_2 en el TiO_2 , se incrementa la actividad fotocatalítica (Fig.18) observándose un máximo en el material ST-6, con un 97% de degradación del contaminante al cabo de 3 h de reacción. Al continuar incorporando SnO_2 dentro de los aglomerados de TiO_2 , la tendencia cambia, disminuyendo ligeramente su actividad en los materiales ST-12 y ST-20 (Fig. 18). Este comportamiento, es el mismo observado para el sistema ZnO@TiO_2 , sin embargo para este sistema la actividad fotocatalítica fue mucho mayor. De igual manera, todos los materiales compuestos ST- x presentan mayor actividad que sus materiales base, evidenciando el efecto sinérgico que se obtiene al acoplar estos materiales en una estructura núcleo@coraza.

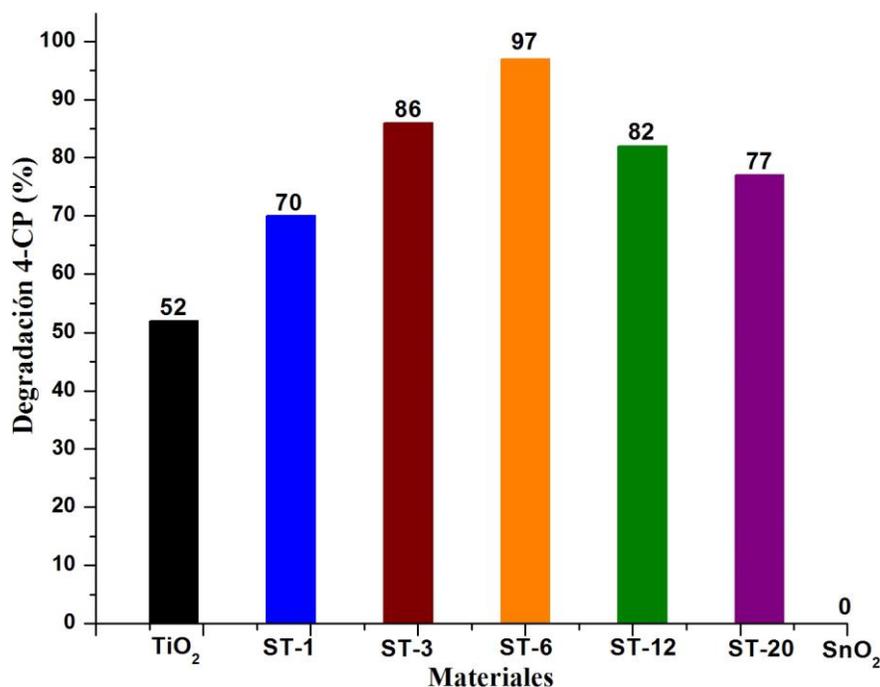


Figura 18. Porcentajes de degradación del 4-clorofenol a 3h con SnO₂, TiO₂ y los materiales compuestos ST-x.

El efecto en la degradación del 4-CP con óxidos mixtos se relaciona generalmente con un área superficial específica elevada, tamaños de partícula pequeños, altos contenidos de la fase anatasa (TiO₂) y disminución de la energía de banda prohibida (E_g), sin embargo para el sistema ZnO@TiO₂, observamos que estas variables no eran determinantes para explicar el comportamiento fotocatalítico. No obstante, es importante determinar estas variables.

El área superficial específica de los materiales se determinó mediante el método BET de adsorción de N₂, y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3. La incorporación de SnO₂ en los materiales ST-x llevó a un incremento monótono del área superficial específica a medida que se incrementó el porcentaje de SnO₂, este efecto se debe a que el TiO₂ (coraza) crece sobre las nanopartículas del núcleo, confirmando el resultado observado en el sistema ZnO@TiO₂.

Por otro lado, no se observaron cambios significativos en el tamaño de poro promedio de los materiales núcleo@coraza (Tabla 3).

Tabla 3. Tamaño de cristal (XRD), área superficial específica (BET), tamaño de poro promedio (d_{poro}) y energía de banda prohibida (E_g) de los materiales sintetizados (sistema $\text{SnO}_2@/\text{TiO}_2$).

Materiales	$D_{(101)}$-* nm	$S_{\text{BET}}^{\ddagger}$ m^2/g	d_{poro} nm	E_g^{\dagger} (eV)
SnO_2	9.62	90	2.28	3.80
TiO_2	17.51	43	2.31	3.23
ST-1	14.11	151	2.02	3.28
ST-3	14.07	164	2.28	3.27
ST-6	8.07	177	2.28	3.30
ST-12	7.83	234	1.80	3.34
ST-20	5.34	297	2.60	3.26

*Estimado del pico (101) en los patrones de XRD de la Figura 16, empleando la ecuación de Scherrer [12].

\ddagger Estimado mediante el método BET de adsorción de N_2 .

\dagger Estimado de los espectros de reflectancia difusa de la Figura 19.

Adicionalmente, se determinó la energía de banda prohibida (E_g) para los materiales, asumiendo una transición electrónica indirecta de cualquiera de los estados O (2p) a Sn (3d) o Ti (3d) en todas las muestras [70, 83]. La Fig. 19, muestra la función de Kubelka-Munk modificada, $[F(R)h\nu]^{1/2}$, versus la energía incidente del foton $h\nu$, que se requiere para una transición indirecta permitida. Para los materiales puros SnO_2 y TiO_2 los valores de E_g obtenidos fueron 3.80 y 3.23 eV respectivamente, los cuales coinciden razonablemente con los reportados [84, 85]; mientras que los valores de E_g obtenidos para los materiales ST- x no mostraron cambios significativos respecto al valor encontrado para el TiO_2 (Tabla 3 y Fig. 19). Este comportamiento muestra que las propiedades ópticas de los compuestos núcleo@coraza están determinados por el TiO_2 que es el material en mayor proporción, estos resultados concuerdan con los obtenidos para el sistema $\text{ZnO}@/\text{TiO}_2$.

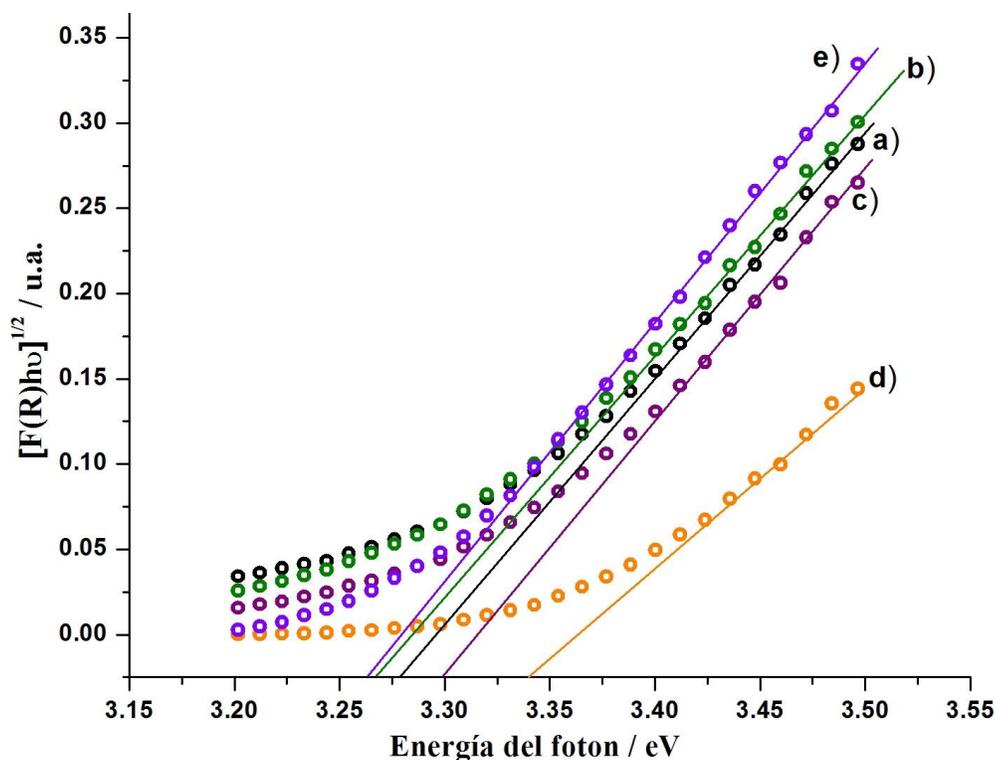


Fig.19. Presentación esquemática del análisis McLean del borde de absorción para la determinación de la energía de banda prohibida de las estructuras multi-núcleo@coraza a diferentes contenidos de SnO₂ (%mol): a) 1 (ST-1), b) 3 (ST-3), c) 6 (ST-6), d) 12 (ST-12) y e) 20 (ST-20).

La variación de la actividad fotocatalítica con la composición de SnO₂ en los materiales (máxima para el ST-6, Fig. 18), no concuerda con la disminución continua del tamaño de cristal estimado de los patrones de difracción, tampoco con el incremento monótono observado en el área superficial específica, ni con los valores obtenidos de la E_g (ver Tabla 3); este comportamiento fotocatalítico ha sido atribuido, en el sistema ZnO@TiO₂, a la interacción que se genera por el contacto directo entre el núcleo y la coraza en este tipo de materiales.

Para evaluar la naturaleza de la interacción entre SnO₂ (núcleo) y el TiO₂ (coraza) y asociarla al comportamiento fotocatalítico se realizaron mediciones de espectroscopia Raman de los materiales ST-3, ST-6, ST-20 y del TiO₂ observándose picos a 144 cm⁻¹, 198 cm⁻¹, 395 cm⁻¹, 515 cm⁻¹ y 637 cm⁻¹, correspondientes a los modos vibracionales de la fase anatasa del TiO₂ con simetría E_g , E_g , B_{1g} , A_{1g} y E_g , respectivamente [86] (Fig. 20). La incorporación

de SnO₂ en los materiales ST-*x* muestra un desplazamiento hacia el rojo en el pico principal de la anatasa, así como un incremento considerable en la intensidad en todos los modos vibracionales conforme se incrementa el contenido de SnO₂, indicando la interacción entre el TiO₂-coraza con el SnO₂-núcleo. Cabe señalar que al incrementar la cantidad de SnO₂ en los materiales compuestos aparece una señal a 480 cm⁻¹, que corresponde al modo vibracional E_g del SnO₂ fase casiterita.

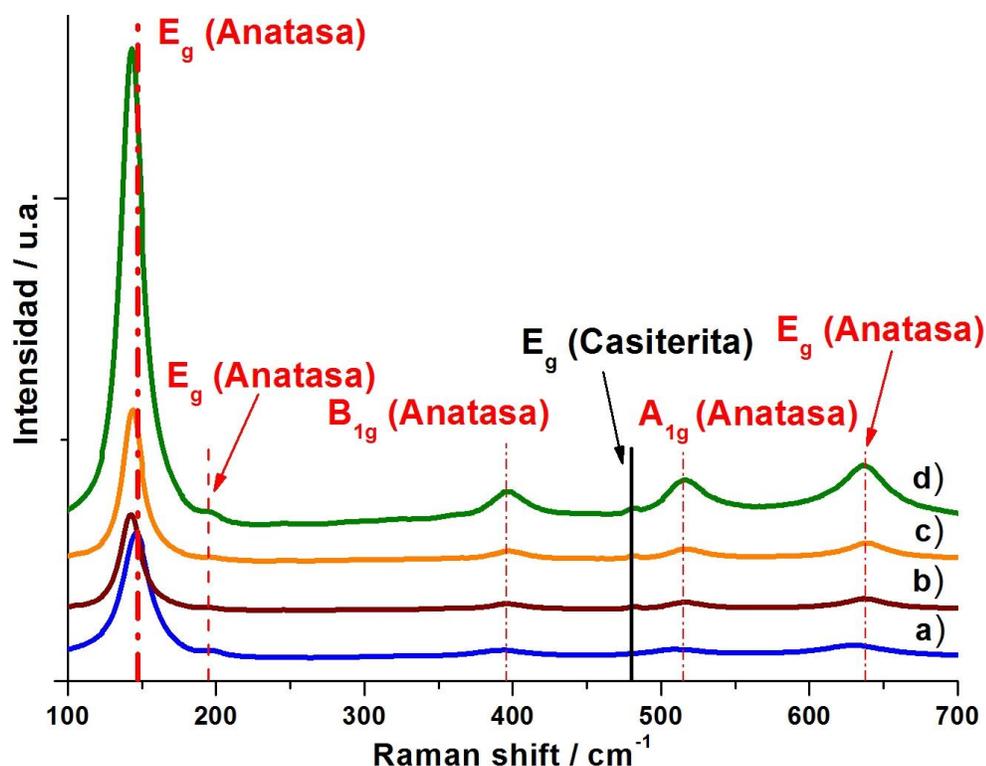


Fig.20. Espectros Raman de los materiales: TiO₂, ST-3, ST-6 y ST-20. Los modos vibracionales de la anatasa y casiterita también se incluyen en la figura.

También se estudió la composición química de los materiales mediante espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) (Fig. 21). En el área correspondiente a las energías de enlace para la región Ti 2*p* de los materiales compuestos, se observa el pico centrado a 458.5 eV correspondiente a la señal Ti 2*p*_{3/2}, y el pico centrado a 464.2 eV correspondiente a la señal Ti 2*p*_{1/2} (Fig. 21a) [87, 88]. Al incrementar la cantidad de SnO₂ en los materiales, ambos picos se desplazan a mayores energías, manteniendo constante su separación a un valor de 5.7 eV, indicando que el estado de oxidación del titanio (Ti⁴⁺) no se modifica en los materiales compuestos; este desplazamiento es atribuido a la interacción entre

los átomos de titanio, oxígeno y estaño [87, 88]. De igual manera en la Fig. 21b, en el área correspondiente a las energías de enlace para la región Sn 3d en las estructuras núcleo@coraza, se encontraron dos picos centrados en 486.2 eV y 494.7 eV, los cuales son atribuidos a Sn 3d_{5/2} y Sn 3d_{3/2}, respectivamente. Al disminuir la cantidad de SnO₂ en el material, los picos se desplazan a mayores energías de enlace y su intensidad disminuye. Este desplazamiento es atribuido a la variación de electronegatividades del titanio y estaño (Ti = 1.54 y Sn = 1.96), confirmando que existe una interacción entre ellos al crecer el TiO₂ sobre las nanopartículas de SnO₂ [89]. La distancia del doblete 3d del Sn es de ~8.5 eV, lo cual indica que el estado de oxidación del estaño presente en los materiales núcleo@coraza es +4 [90].

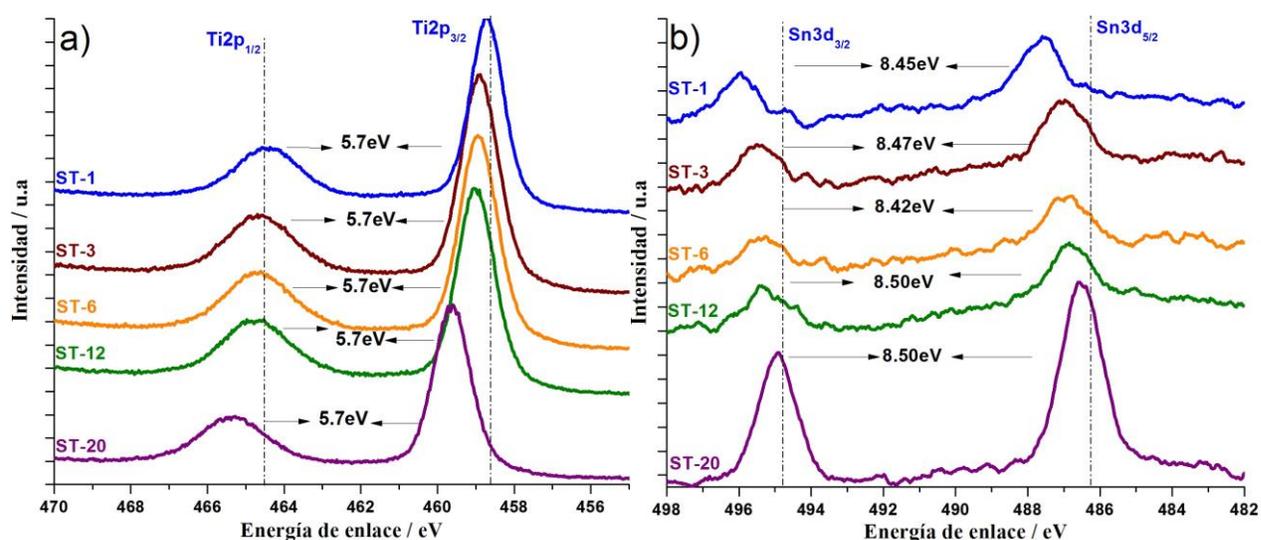


Fig.21. Espectros de XPS de los materiales ST-x núcleo(SnO₂)@(TiO₂)coraza: a) intervalo de energía donde Ti 2p_{3/2} (458.5 eV) y Ti 2p_{1/2} (464.2 eV) y b) intervalo de energía donde Sn 3d_{5/2} (486.2 eV) y Sn 3d_{3/2} (494.7 eV).

La caracterización por espectroscopía Raman y espectroscopía XPS, indica que existe una interacción entre el núcleo (SnO₂) y la coraza (TiO₂) que podría estar modificando las propiedades semiconductoras de los óxidos, debido a la formación de estados superficiales en la interfase, los cuales están relacionados con la separación de los portadores de carga. Para obtener mayor información acerca de la interface en los materiales núcleo@coraza, y el transporte de carga a través de ésta, a continuación se presenta una caracterización

electroquímica de las propiedades semiconductoras y del efecto de la iluminación sobre el potencial de circuito abierto del electrodo.

Caracterización Electroquímica.

Propiedades Semiconductoras.

Se evaluaron las propiedades semiconductoras, a partir de las curvas de Mott-Shottky (C_{sc}^{-2} vs E), de los materiales seleccionados (TiO_2 , SnO_2 , ST-3, ST-6, ST-20) sintetizados previamente y soportados en una lámina de Ti. La capacitancia del espacio carga (C_{sc}) de los materiales, se estimó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) potenciodinámica, en la ventana de potencial en la que no ocurren procesos de transferencia de carga en la oscuridad, en una solución 0.03 M $KClO_4$ (pH 7.0). Para esto, se realizó un barrido de potencial desde 1.2 V hasta -0.5 V, a una velocidad de 20 mVs^{-1} , a una frecuencia de 400 Hz. Las curvas de Mott-Shottky así obtenidas se muestran en la Fig. 22. Para todos los materiales se obtiene una pendiente positiva en la región en la que los valores de C_{sc}^{-2} varían linealmente con el potencial, indicando que los materiales evaluados presentan una semiconductividad tipo-*n*.

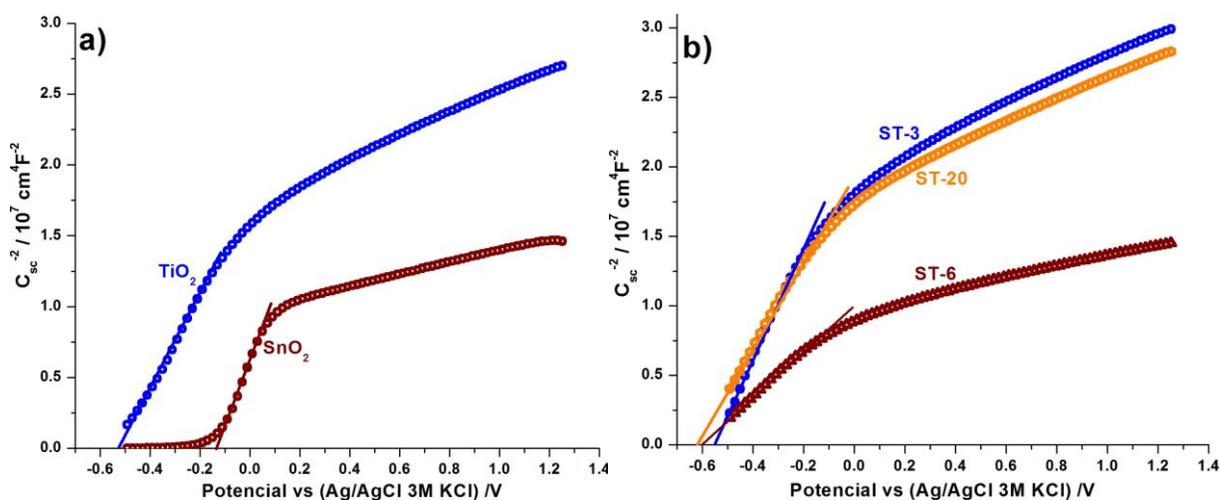


Fig.22. a) Curvas de Mott-Shottky de los materiales base: TiO_2 y SnO_2 . b) Curvas de Mott-Shottky de los materiales multi-núcleo(SnO_2)@coraza(TiO_2): ST-3, ST-6 y ST-20. La C_{sc} fue obtenida a 400 Hz en 0.03 M $KClO_4$ (pH 7.0).

El potencial de banda plana (E_{fb}) y la densidad de donadores (N_d) se estimaron, de las curvas de la Fig. 22, utilizando la ecuación de Mott-Shottky para semiconductores tipo- n [71], ecuación 1, que es la misma utilizada para el sistema ZnO@TiO₂.

Donde N_A es el número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), N_d es la densidad de donadores, F es la constante de Faraday ($9.65 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$), ϵ_r es la permitividad relativa (86 y 9.6 para TiO₂ y SnO₂ respectivamente) [72, 91], ϵ_0 es la permitividad en el vacío ($8.8542 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$), E_m (V) es el potencial en el cual la medición se llevó a cabo, E_{fb} es el potencial de banda plana, R es la constante de los gases ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), y T es la temperatura absoluta ($\sim 298 \text{ K}$). El tercer término en el paréntesis (RT/F) puede suponerse que es insignificante en comparación con los tres términos restantes a temperatura ambiente.

La diferencia en las permitividades relativas entre la coraza(TiO₂) y el núcleo(SnO₂) debe afectar a las propiedades dieléctricas de los materiales ST; por lo tanto, como una aproximación, la permitividad de los materiales compuestos puede ser considerada como una contribución aditiva de ambos óxidos, entonces se utiliza para el cálculo de la constante dieléctrica de los materiales compuestos sintetizados, una variante de la ecuación 2, para este sistema SnO₂@TiO₂ ecuación (3).

$$\epsilon_{ST-x} = \chi_{SnO_2} \epsilon_{SnO_2} + \chi_{TiO_2} \epsilon_{TiO_2} \quad (3)$$

donde χ_i y ϵ_i son la fracción volumen y la permitividad relativa de cada óxido.

Los valores de E_{fb} y N_d estimados para todos los materiales sintetizados, se muestran en la Tabla 4. Los valores de E_{fb} obtenidos para TiO₂ y SnO₂ fueron -0.53 V y -0.13 V, respectivamente, los cuales coinciden con los reportados [92], asumiendo que el E_{fb} en semiconductores tipo n es una medida aproximada de la BC, se podría considerar que la BC del SnO₂ se encuentra $\sim 0.40 \text{ V}$ por debajo de la BC del TiO₂, indicando que el proceso de transferencia de electrones se lleva a cabo del TiO₂ al SnO₂, como ha sido propuesto en otros trabajos [92].

Al incrementar la cantidad de SnO₂ en los materiales compuestos N_d incrementa alcanzando un máximo para un 6% mol SnO₂, y E_{fb} se desplaza a valores más negativos

(Tabla 4), como se ha observado en otros estudios y como se observó para el sistema ZnO@TiO₂. Este fenómeno está relacionado con los estados superficiales generados en los límites de grano entre los óxidos, que impactan directamente en la transferencia de carga a través de la interfase, como se ha propuesto en otras investigaciones [79, 80].

Tabla 4. Potencial de banda plana (E_{fb}) (MottSchottky) y densidad de donadores (N_d) de los materiales sintetizados (sistema SnO₂@TiO₂).

Material	E_{fb} vs (Ag/AgCl/ 3M KCl)/ V	N_d ($10^{22}/ \text{cm}^3$)
SnO₂	-0.135	33.14
TiO₂	-0.531	5.06
ST-3	-0.548	4.02
ST-6	-0.608	10.32
ST-20	-0.616	6.17

Para obtener información acerca del proceso de transferencia de carga interfacial entre el SnO₂ y el TiO₂ bajo iluminación, y su impacto en la actividad fotocatalítica, se realizaron mediciones de potencial de circuito abierto (OCP), de las nanopartículas de SnO₂, TiO₂ y los materiales ST-3, ST-6 y ST-20 soportadas en una lámina de Ti, en ausencia y presencia de luz UV, en una solución de 40 ppm 4-CP con 0.03 M KClO₄ (pH 7.0). Las mediciones de OCP se llevaron a cabo en soluciones libres de oxígeno para asegurar que el 4-CP o los iones OH⁻ acepten los huecos fotogenerados, causando la acumulación de electrones en la banda de conducción del material (desplazamiento del OCP).

El efecto de la iluminación sobre el OCP en función del tiempo se muestra en la Fig.23, para el TiO₂, el SnO₂ y los materiales ST-3, ST-6 y ST-20. En la oscuridad, el OCP está regido por la interfase película/solución. Al iluminar los materiales, después de 60 s, el OCP empieza a variar hacia valores más negativos, alcanzando un máximo. Este comportamiento, típico de los semiconductores tipo-*n*, se asocia a la acumulación de los electrones en la banda de conducción, así como en los estados energéticos que se encuentran debajo de la misma [81]. Al interrumpir la iluminación, a un tiempo de 900 s, los electrones

se recombinan con los huecos de la banda de valencia del óxido, o con especies en la solución, ocasionando una variación del OCP hacia valores menos negativos.

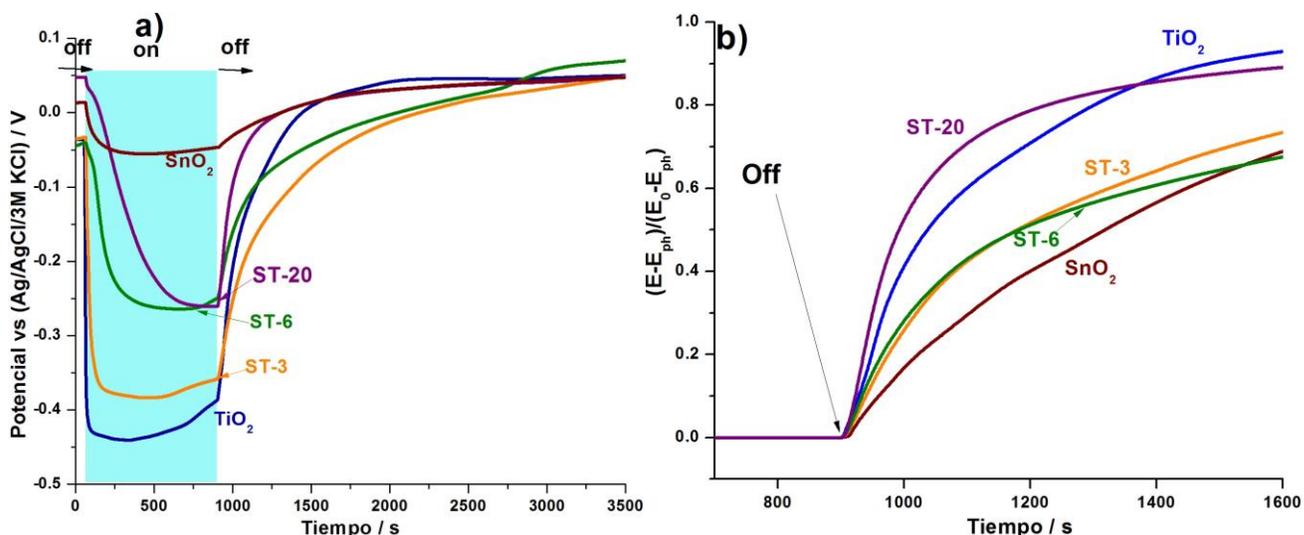


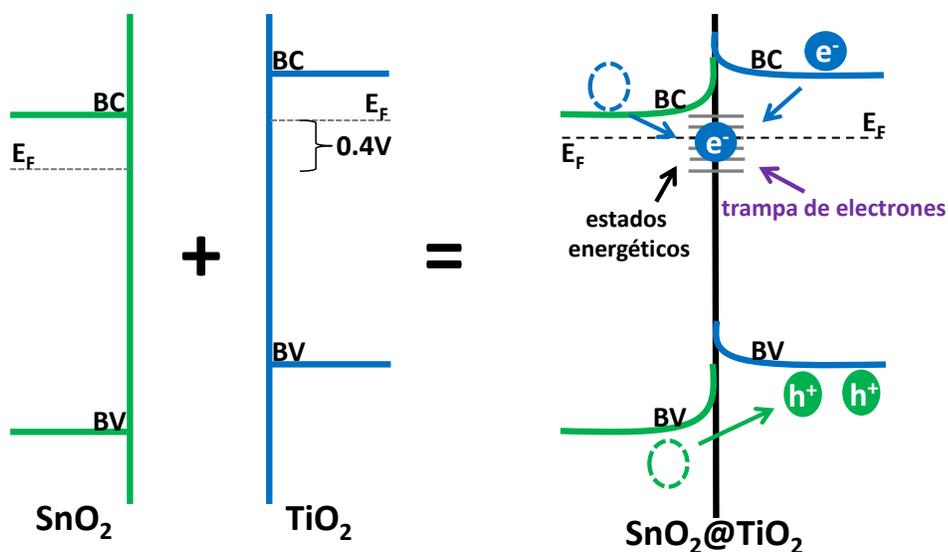
Fig.23. a) Evolución en el tiempo del potencial a circuito abierto (OCP) en la oscuridad (off) y bajo iluminación UV (on) para los materiales TiO_2 , SnO_2 , ST-3, ST-6, ST-20 y b) Curvas de decaimiento normalizadas del potencial de circuito abierto (OCP) después de apagar la iluminación UV de los materiales: TiO_2 , SnO_2 , ST-3, ST-6, ST-20, donde: E_0 es el valor estacionario del OCP en la oscuridad, E_{ph} es el valor fotoestacionario del OCP y E es el valor del OCP a cualquier tiempo.

El OCP máximo para la película de TiO_2 bajo iluminación es de -0.46 V, 0.41 V más negativo que el medido para la película de SnO_2 , -0.05 V (Fig.23.a). En los materiales compuestos ST- x , el OCP bajo iluminación se hace menos negativo conforme se incrementa la cantidad de SnO_2 (Fig.23a), llegando a un mínimo para el material ST-6. Este comportamiento muestra que los electrones fotogenerados en la coraza de TiO_2 de los materiales ST- x están siendo transportados a niveles de energía inferiores; que podrían ser, la BC del SnO_2 , o los estados superficiales generados en la interfase por el contacto entre los óxidos [76, 81]. Adicionalmente, la respuesta a la iluminación se hace más lenta con el incremento de SnO_2 en el núcleo de los materiales ST- x , indicando el llenado de los estados energéticos generados en la interfase [81].

Al interrumpir la iluminación, los electrones fotogenerados, regresan a la banda de valencia (recombinándose con huecos) con una cinética que depende en donde se encuentran

los electrones fotogenerados: libres en la banda de conducción, proceso rápido, o atrapados en estados energéticos, proceso lento. La incorporación de SnO_2 dentro del TiO_2 causó un incremento en el tiempo de recuperación del OCP en la oscuridad (ver Figura 23b), indicando que los estados energéticos generados en la interfase $\text{SnO}_2@ \text{TiO}_2$ actúan efectivamente como trampas; sin embargo, para el material ST-20, el OCP se recuperan rápidamente, indicando que estos estados energéticos cuando se encuentran en exceso, pueden llegar a favorecer la recombinación de los electrones, y disminuir así la eficiencia fotocatalítica del compuesto.

Las dos diferentes aproximaciones electroquímicas propuestas en este trabajo, indican que la BC del TiO_2 es más negativa que la BC del SnO_2 . Por lo tanto, se puede suponer que cuando se acoplan estos semiconductores, los electrones fotogenerados en el TiO_2 , serán transportados hacia el SnO_2 , o bien a los estados energéticos generados en la interfase entre los óxidos, ver Esquema 2. Además, si suponemos que el valor de E_{fb} es una medida aproximada de la posición de la BC del TiO_2 y el SnO_2 , podemos estimar la posición de la BV de los óxidos, sumándole el valor de E_g medido por reflectancia difusa, resumidos en la Tabla 5. La BV del SnO_2 puede llegar a ser 0.35 V más positiva que la BV TiO_2 ; propiciando el transporte de los huecos fotogenerados en el SnO_2 a la BV del TiO_2 . De esta manera se están brindando las condiciones para la separación espacial de los portadores de carga al acoplar los materiales, disminuyendo su recombinación, e impactando directamente en la actividad fotocatalítica, como se observa en la Fig. 18.



Esquema.2. Esquema energía de los materiales base (SnO_2 , TiO_2) y su interacción en los materiales multi-núcleo SnO_2 @coraza TiO_2 .

Comparado con el sistema ZnO@TiO_2 , la actividad fotocatalítica de los compuestos SnO_2 @ TiO_2 , evaluada en las mismas condiciones para la degradación de 4-CP, incrementó para todas las relaciones núcleo:coraza evaluadas. Este comportamiento puede deberse a diferentes factores:

i. El sistema SnO_2 @ TiO_2 presentó una mayor área superficial específica que el sistema ZnO@TiO_2 , aumentando la cantidad de sitios activos disponibles para la degradación del 4-CP.

ii. En el sistema SnO_2 @ TiO_2 la variación en las propiedades semiconductoras debido a la generación de estados superficiales en la interfase de los óxidos, se presentó en una menor extensión. Esto implica un menor doblamiento de las bandas en la interfase [79, 80, 93, 94], generando una menor barrera para la separación de los portadores de carga.

iii. En este tipo de materiales compuestos la fuerza propulsora para la separación de los portadores de carga es la diferencia de energía que existe entre la BC en los óxidos en la estructura núcleo@coraza. En el sistema ZnO@TiO_2 , la diferencia entre las BC varió entre 0.17V, que es menor en comparación con la diferencia encontrada entre las BC del sistema SnO_2 @ TiO_2 (0.40V).

4. 3 Conclusiones del Sistema SnO₂@TiO₂.

Se sintetizaron y caracterizaron materiales con estructura núcleo(SnO₂)@coraza(TiO₂) los cuales fueron utilizados para la descomposición de 4-clorofenol. Al crecer las partículas de TiO₂ (coraza) sobre nanopartículas de SnO₂ (núcleo) previamente sintetizadas, permitió crear un contacto directo entre el núcleo y la coraza aumentando la actividad fotocatalítica hasta una concentración de 6% mol de SnO₂, disminuyendo su actividad a porcentajes mayores. Experimentos de Raman y XPS muestran una fuerte interacción en la interfase de los materiales, que está asociada a los procesos de transferencia de carga que impactan directamente en la recombinación electrón-hueco. Este efecto fue estudiado caracterizando las propiedades semiconductoras de los materiales. Se encontró que la adición de SnO₂ genera la aparición de estados energéticos en la interfase que permite una separación más adecuada de los pares electrón-hueco lo que aumenta la eficiencia fotocatalítica. Este efecto justamente se hace máximo para una concentración de 6 % mol ya que para concentraciones mayores los estados energéticos generados se convierten en trampas de electrones disminuyendo su movilidad, provocando una disminución en la actividad fotocatalítica de los materiales. Esto demuestra claramente que un estudio foto-electroquímico detallado de los materiales es necesario para entender su comportamiento fotocatalítico.

Capítulo 5

Sistema WO₃/TiO₂

5.1 Introducción.

En los capítulos anteriores se formaron estructuras núcleo@coraza con TiO₂, modificando el núcleo con dos semiconductores ZnO y SnO₂. El ZnO tiene una posición en su BC y E_g similar al TiO₂, y el SnO₂ tiene una posición en su BC mucho menor al TiO₂ y una E_g mayor. De esta manera se estudió el efecto de estos dos sistemas en las propiedades semiconductoras y el impacto en el desempeño fotocatalítico.

Por lo tanto resultaría interesante, estudiar el efecto del TiO₂ con un semiconductor con una posición en la BC entre el ZnO y SnO₂.

En varios trabajos de investigación se ha estudiado el acoplamiento del TiO₂ con WO₃, produciendo dos tipos de transferencia de carga a través de la interfase WO₃/TiO₂, debido a la posición de sus niveles de energía, los e⁻ pueden ser transferidos de la BC del TiO₂ a la BC del WO₃ y los h⁺ puede ser transferidos de la BV del WO₃ a la BV del TiO₂ o los h⁺ pueden ser transferidos de la BV del TiO₂ a la BV del WO₃, generando una controversia sobre este proceso [48]. De esta manera en este capítulo se estudia el proceso de transferencia de carga del sistema WO₃@TiO₂ y su impacto en la actividad fotocatalítica.

En este capítulo, se muestra la caracterización, la evaluación fotocatalítica, el estudio electroquímico y fotoelectroquímico de los materiales compuestos de WO₃@TiO₂.

5. 2 Resultados y discusión sistema $\text{WO}_3@ \text{TiO}_2$.

La morfología del WO_3 y de los materiales WT-*x* se determinó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) (Fig. 24). Las partículas de WO_3 , presentan una morfología esférica (Fig. 24a). Por otro lado, el material WT-3 (Fig. 24b) presenta aglomerados de partículas con una morfología globular. Los materiales WT-6 y WT-20 poseen una morfología globular similar a las nanopartículas de TiO_2 (coraza) (Figs. 24.c y 24.d).

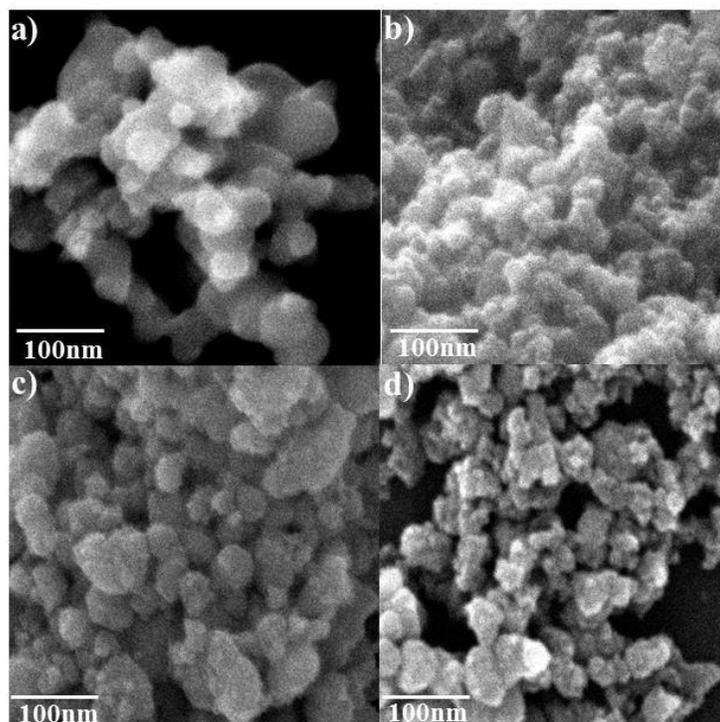


Fig. 24. Imágenes FESEM de: a) WO_3 , b) WT-3, c) WT-6 y d) WT-20.

Para confirmar la formación de la estructura núcleo@coraza, se realizó un estudio de espectroscopia electrónica de pérdidas de energía con microscopía electrónica de transmisión (EELS-TEM), el cual ofrece información sobre la presencia del titanio y tungsteno en el material compuesto sintetizado, utilizando la pérdida de energía de los elementos presentes (Ti y W). La obtención del mapeo elemental de los materiales compuestos se realizó a partir de dos intervalos de energía, antes y después de la energía de enlace del TiO_2 (458.5 eV) y del WO_3 (36.1 eV). Este método permitió obtener un mapeo elemental del material compuesto

WT-6 (Fig. 25a) observando la distribución del tungsteno (Fig. 25b) y del titanio (Fig. 25c). En la Fig. 25d se muestra la superposición del mapeo de W y Ti, indicando que el TiO_2 se encuentra recubriendo las nanopartículas de WO_3 , obteniéndose la estructura núcleo@coraza, lo que concuerda con lo obtenido en los sistemas ZnO@TiO_2 y $\text{SnO}_2@TiO_2$, confirmando que este método de síntesis, nos permite obtener de manera sencilla estructuras núcleo@coraza[60].

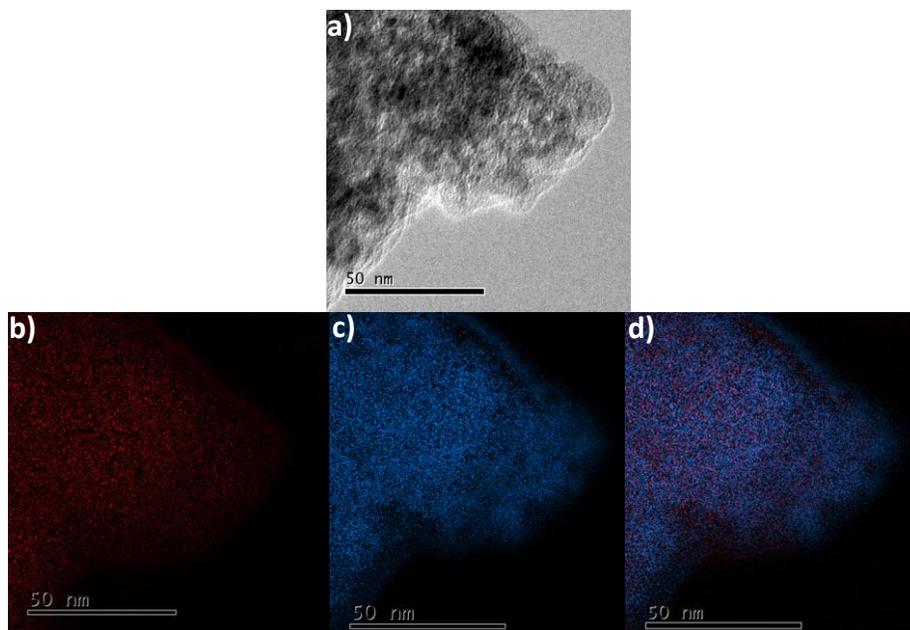


Fig.25. a) Imagen HRTEM del material WT-6 (6% mol) con: b) mapeo elemental de W, c) mapeo elemental de Ti d) mapeo elemental W y Ti. El mapeo fue obtenido en el intervalo de las energías de enlace para TiO_2 (458.5 eV) y WO_3 (31.6 eV).

En la Fig. 26 se presentan los patrones de difracción de rayos X para los materiales sintetizados. Además, se presenta una comparación con los patrones de referencia de la JCPDS-International Center for Diffraction Data de la anatasa (JCPDF no. 84-1286) y la estructura ortorrómbica WO_3 (JCPDF no. 20-1324). Los patrones de difracción obtenidos presentan los picos característicos de la fase anatasa TiO_2 y al incrementar la concentración de WO_3 en los materiales, aparecen los picos característicos del WO_3 , así como un ensanchamiento en el pico más intenso del TiO_2 fase anatasa (101) presente a 25.3° . El tamaño promedio del cristal (D) de TiO_2 , en los materiales WT-x se calculó por medio de la

ecuación de Scherrer [67] utilizando el pico (101) observando que el tamaño del cristal ($D_{(101)}$) decrece al incrementar la cantidad de WO_3 .

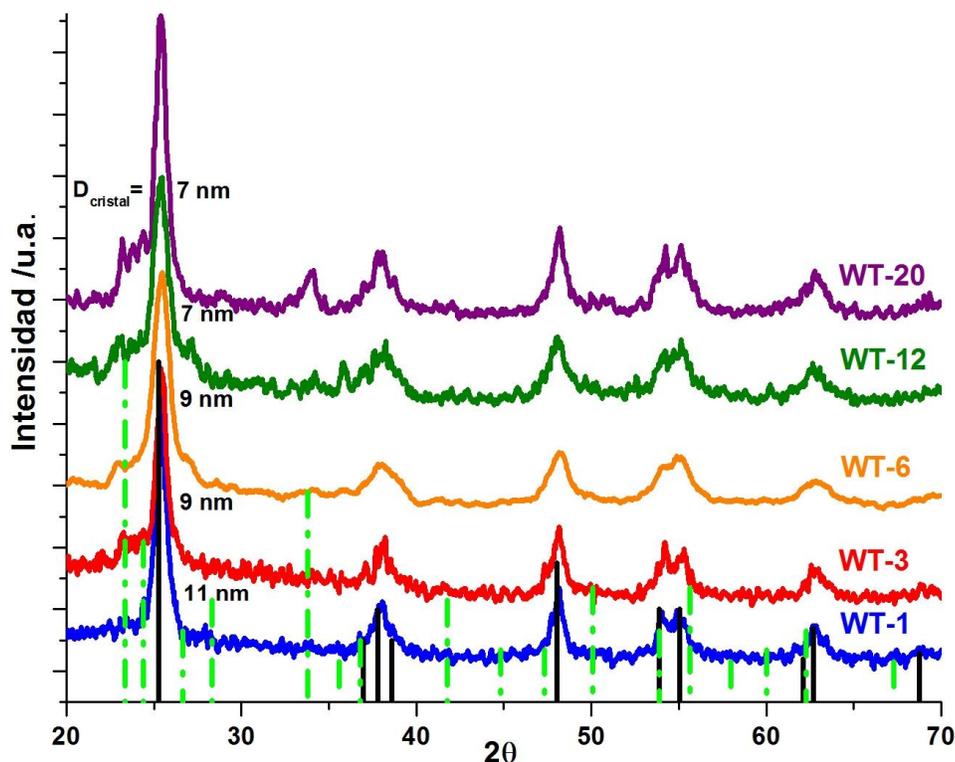


Fig.26. Difracción de rayos X de los materiales núcleo(WO_3)@coraza (TiO_2) con diferentes porcentajes en mol de WO_3 . Picos de difracción del TiO_2 (línea sólida, PDF 84-1286) y WO_3 (línea discontinua, PDF 20-1324).

Al confirmar que el método de síntesis permitió obtener estructuras núcleo@coraza para los materiales WT-x; así como, la presencia de la fase anatasa (TiO_2) y la estructura ortorrómbica (WO_3) para los materiales compuestos, se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados (TiO_2 , WO_3 y WT-x) en la degradación del 4-CP, bajo irradiación UV durante 3 h. La solución del 4-CP fue monitoreada durante la degradación por espectroscopia de UV-Vis. El material WT-6 presenta la mayor actividad en el proceso de degradación del 4-CP a 3h de irradiación (Fig. 27a).

La Fig. 27b presenta de manera detallada lo ocurrido en el proceso de degradación utilizando el material WT-6 durante las 3h de irradiación. El pico a 220 nm característico del grupo aromático disminuye monótonicamente y en las primeras etapas del proceso de oxidación se observa un incremento en el pico de absorción en la longitud de onda (~ 288 nm),

asociado a la combinación del 4-CP e hidroquinona (Fig. 27b), uno de sus productos intermedios [68]; este proceso ocurre hasta 90 min de irradiación UV, después este pico disminuye monótonicamente, evidenciando la degradación del 4-CP. Un comportamiento similar se encontró para todos los materiales núcleo@coraza. Por otro lado, cuando se utiliza sólo el WO_3 como fotocatalizador, la formación de intermedios continúa durante las 3 horas de irradiación, indicando que este material no degrada eficientemente el 4-CP (Fig. 27a).

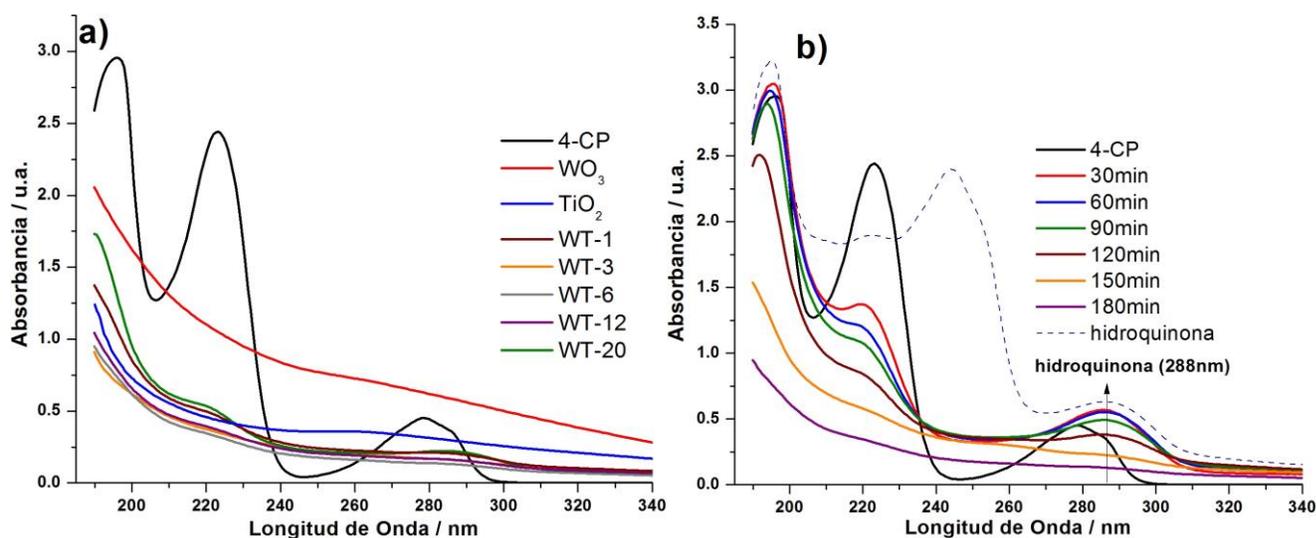


Fig.27. (a) Espectro típico de UV-vis del 4-clorofenol y espectros de UV-Vis durante la degradación del 4-clorofenol a 3h con: WO_3 , TiO_2 , WT-1, WT-3, WT-6, WT-12 y WT-20. (b) Espectro típico de UV-vis del 4-clorofenol y espectros de UV-Vis durante la degradación del 4-clorofenol con WT-6 (6% mol WO_3) bajo irradiación UV a: 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180min. Espectro típico de la hidroquinona también se incluye.

Al incorporar WO_3 en el TiO_2 , se incrementa la actividad fotocatalítica (Fig.28) observándose un máximo en el material WT-6 alcanza un 70% de degradación del contaminante al cabo de 3 h de reacción. Al continuar incorporando WO_3 dentro de los aglomerados de TiO_2 , la tendencia cambia, disminuyendo ligeramente su actividad en los materiales WT-12 y WT-20 (Fig. 28). Este comportamiento es el mismo observado en los capítulos anteriores para los sistemas ZnO@TiO_2 y $\text{SnO}_2@TiO_2$, sin embargo, para este sistema la actividad fotocatalítica de los materiales fue menor. No obstante, todos los materiales compuestos WT-x presentan mayor actividad que sus materiales base,

evidenciando el efecto sinérgico que se obtiene al acoplar estos materiales en una estructura núcleo@coraza.

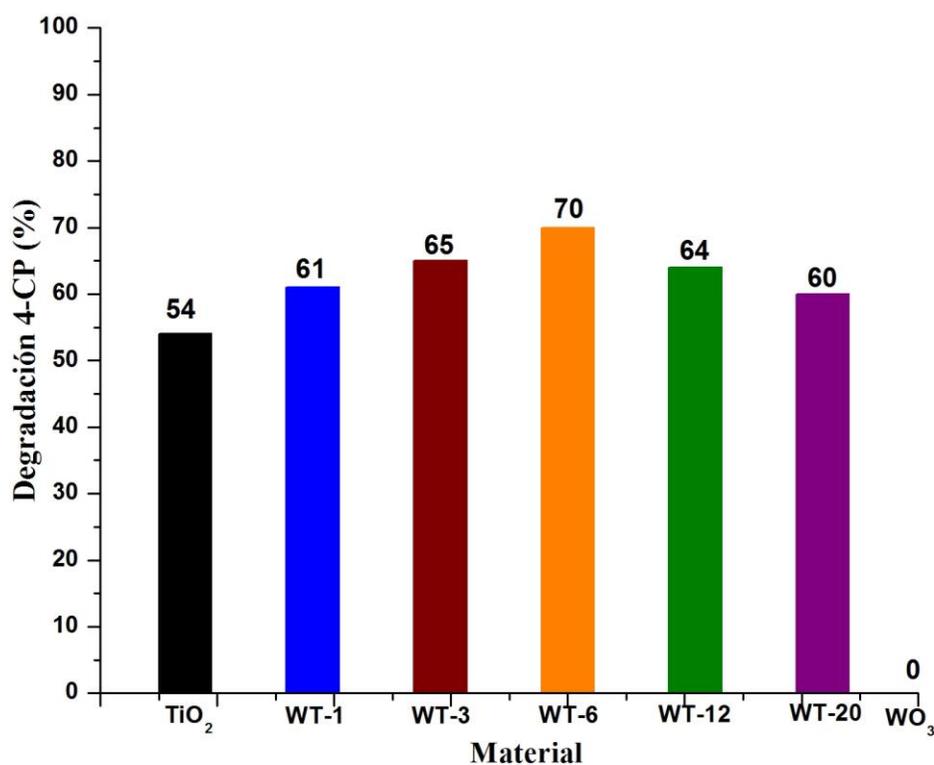


Figura 28. Porcentajes de degradación del 4-clorofenol a 3h con WO₃, TiO₂ y los materiales compuestos WT-x.

El área superficial específica de los materiales se determinó mediante el método BET de adsorción de N₂, y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5. La incorporación de WO₃ en los materiales WT-x llevó a un incremento monótono del área superficial específica a medida que se incrementó el porcentaje de WO₃, este efecto se debe a que el TiO₂ (coraza) crece sobre las nanopartículas del núcleo. Lo que confirma el resultado observado en los sistemas ZnO@TiO₂ y SnO₂@TiO₂.

Por otro lado, no se observaron cambios significativos en el tamaño de poro promedio de los materiales núcleo@coraza (Tabla 5)

Tabla 5. Tamaño de cristal (XRD), área superficial específica (BET), tamaño de poro promedio (d_{poro}) y energía de banda prohibida (E_g) de los materiales sintetizados (sistema $\text{WO}_3@/\text{TiO}_2$).

Materiales	$D_{(101)}$-* nm	$S_{\text{BET}}^{\ddagger}$ m^2/g	d_{poro} nm	E_g^{\dagger} (eV)
WO_3	22.5	8.0	2.28	2.69
TiO_2	18.2	43	2.93	3.23
WT-1	11.4	48	3.22	3.27
WT-3	9.4	61	2.70	3.25
WT-6	9.7	62	2.76	3.25
WT-12	7.7	101	2.73	3.24
WT-20	7.0	122	2.72	3.26

*Estimado del pico (101) en los patrones de rayos X de la Figura 26, empleando la ecuación de Scherrer [67].

\ddagger Estimado mediante el método BET de adsorción de N_2 .

\dagger Estimado de los espectros de reflectancia difusa de la Figura 29.

Se determinó la energía de banda prohibida (E_g) para los materiales puros TiO_2 y WO_3 , las estructuras núcleo@coraza (WT- x). La Fig.29 muestra la función de Kubelka-Munk modificada, $[F(R)h\nu]^{1/2}$, versus la energía incidente del foton $h\nu$, que se requiere para una transición indirecta permitida. Para los materiales puros WO_3 y TiO_2 los valores de E_g obtenidos fueron 2.69 y 3.23 eV respectivamente, los cuales coinciden razonablemente con los reportados [95, 83]; mientras que los valores de E_g obtenidos para los materiales WT- x no mostraron cambios significativos respecto al valor encontrado para el TiO_2 (Tabla 5 y Fig. 29). Este comportamiento muestra que las propiedades ópticas de los compuestos WT núcleo@coraza están determinados por el TiO_2 que es el material en mayor proporción, estos resultados confirman lo observado para los sistemas $\text{ZnO}@/\text{TiO}_2$ y $\text{SnO}_2@/\text{TiO}_2$.

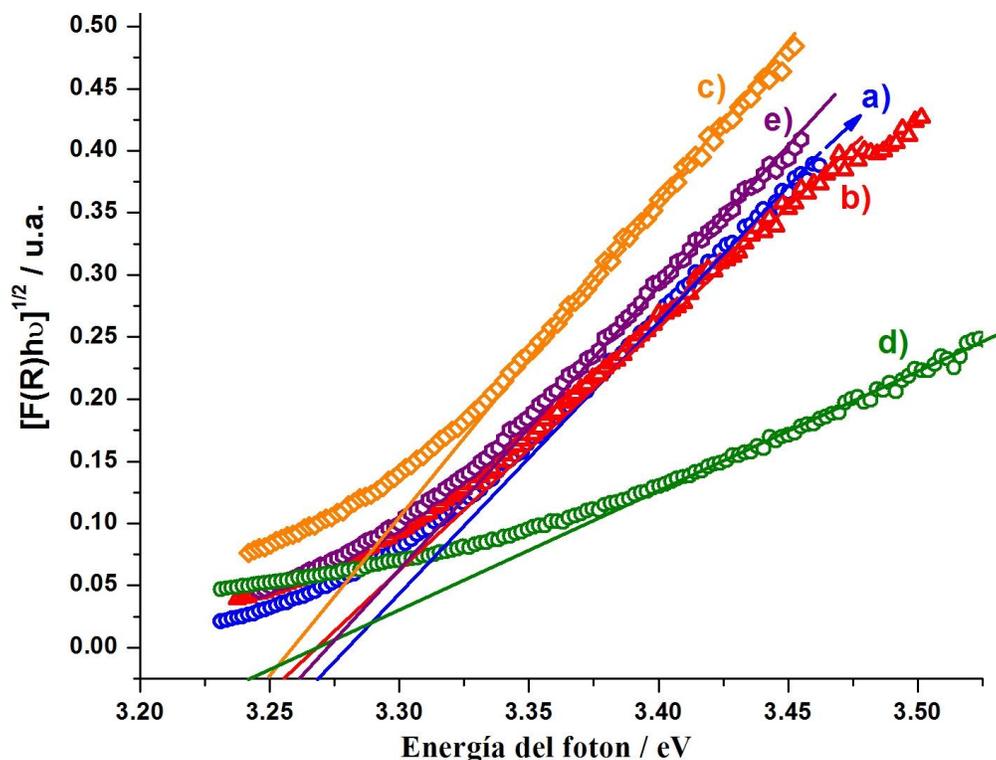


Fig.29. Presentación esquemática del análisis McLean del borde de absorción para la determinación de la energía de banda prohibida de las estructuras multi-núcleo@coraza a diferentes contenidos de WO₃ (%mol): a) 1 (WT-1), b) 3 (WT-3), c) 6 (WT-6), d) 12 (WT-12) y e) 20 (WT-20).

La variación de la actividad fotocatalítica con la composición de WO₃ en los materiales (máxima para el WT-6, Figura 28), no concuerda con la disminución continua del tamaño de cristal estimado de los patrones de difracción de rayos X, tampoco con el incremento monótonico observado en el área superficial específica, ni con los valores obtenidos de la E_g (ver Tabla 5); este comportamiento fotocatalítico ha sido atribuido, como se observó para los sistemas ZnO@TiO₂ y SnO₂@TiO₂, a la interacción que se genera por el contacto directo entre el núcleo y la coraza en este tipo de materiales. Para obtener mayor información acerca de la interfase en los materiales núcleo@coraza, y el transporte de carga a través de ésta, a continuación se presenta una caracterización electroquímica de las propiedades semiconductoras y del efecto de la iluminación sobre el potencial de circuito abierto del electrodo.

Propiedades Semiconductoras.

Se evaluaron las propiedades semiconductoras, a partir de las curvas de Mott-Shottky (C_{sc}^{-2} vs E), de los materiales seleccionados previamente (TiO_2 , WO_3 , WT-1, WT-6, WT-20) y soportados en una lámina de Ti. La capacitancia del espacio carga (C_{sc}) de los materiales, se estimó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) potenciodinámica, en la ventana de potencial en la que no ocurren procesos de transferencia de carga en la oscuridad, en una solución 0.03 M $KClO_4$ (pH 7.0). Para esto, se realizó un barrido de potencial desde 1.2 V hasta -0.5 V, a una velocidad de 20 mVs^{-1} , a una frecuencia de 400 Hz. Las curvas de Mott-Shottky así obtenidas se muestran en la Fig. 30. Para todos los materiales se obtiene una pendiente positiva en la región en la que los valores de C_{sc}^{-2} varían linealmente con el potencial, indicando que los materiales evaluados presentan una semiconductividad tipo-n.

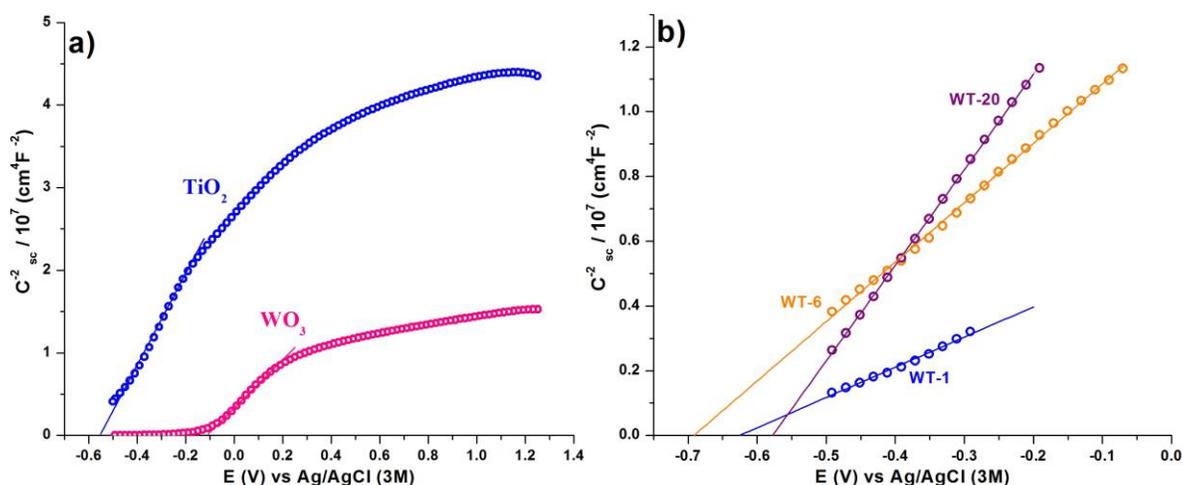


Fig.30. a) Curvas de Mott-Shottky de los materiales base: TiO_2 y WO_3 . b) Curvas de Mott-Shottky de los materiales multi-núcleo(WO_3)@coraza(TiO_2): WT-1, WT-6 y WT-20. La C_{sc} fue obtenida a 400 Hz en 0.03 M $KClO_4$ (pH 7.0).

El potencial de banda plana (E_{fb}) y la densidad de donadores (N_d) se estimaron, de las curvas de la Fig. 30, utilizando la ecuación de Mott-Shottky para semiconductores tipo-n [71], ecuación (1).

donde N_A es el número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), N_d es la densidad de donadores, F es la constante de Faraday ($9.65 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$), ϵ_r es la permitividad relativa (86 y 35.2 para TiO_2

y WO₃ respectivamente) [72, 96], ϵ_0 es la permitividad en el vacío ($8.8542 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$), E_m (V) es el potencial en el cual la medición se llevó a cabo, E_{fb} es el potencial de banda plana, R es la constante de los gases ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), y T es la temperatura absoluta ($\sim 298 \text{ K}$). El tercer término en el paréntesis (RT/F) puede suponerse que es insignificante en comparación con los tres términos restantes a temperatura ambiente.

La diferencia en las permitividades relativas entre la coraza (TiO₂) y el núcleo (WO₃) debe afectar a las propiedades dieléctricas de los materiales WT; por lo tanto, como una aproximación, la permitividad de los materiales compuestos puede ser considerada como una contribución aditiva de ambos óxidos, por lo tanto, se utiliza para el cálculo de la constante dieléctrica de los materiales compuestos WT-x, una variante de la ecuación 2, para este sistema WO₃@TiO₂ ecuación (4).

$$\epsilon_{WT-x} = \chi_{WO_3} \epsilon_{WO_3} + \chi_{TiO_2} \epsilon_{TiO_2} \quad (4)$$

Donde χ_i y ϵ_i son la fracción volumen y la permitividad relativa de cada óxido.

Los valores de E_{fb} y N_d estimados para todos los materiales sintetizados, se muestran en la Tabla 6. Los valores de E_{fb} obtenidos para TiO₂ y WO₃ fueron -0.53 V y -0.10 V, respectivamente, los cuales coinciden con los reportados [92, 97], asumiendo que el E_{fb} en semiconductores tipo n es una medida aproximada de la CB, se podría considerar que la CB del WO₃ se encuentra $\sim 0.43 \text{ V}$ por debajo de la CB del TiO₂, indicando que el proceso de transferencia de electrones se lleva a cabo del TiO₂ al WO₃, como ha sido propuesto en otros trabajos [98].

Tabla 6. Potencial de banda plana (E_{fb}) (Mott-Schottky) y densidad de donadores (N_d) de los materiales sintetizados (sistema $WO_3@TiO_2$).

Material	E_{fb} vs (Ag/AgCl/ 3M KCl)/ V	N_d ($10^{22}/ cm^3$)
WO₃	-0.107	9.03
TiO₂	-0.531	5.06
WT-1	-0.653	3.94
WT-6	-0.691	10.29
WT-20	-0.577	6.04

Al incrementar la cantidad de WO_3 en los materiales compuestos N_d se incrementa alcanzando un máximo para un 6% mol WO_3 , y E_{fb} se desplaza a valores más negativos (Tabla 6), como se ha observado en los sistemas $ZnO@TiO_2$ y $SnO_2@TiO_2$, sin embargo, se observa un máximo de E_{fb} para el material WT-6. Este fenómeno está relacionado con los estados superficiales generados en los límites de grano entre los óxidos, que impactan directamente en la transferencia de carga a través de la interfase, como se ha propuesto en los capítulos anteriores.

Para obtener información acerca del proceso de transferencia de carga interfacial entre el WO_3 y el TiO_2 bajo iluminación, y su impacto en la actividad fotocatalítica, se realizaron mediciones de potencial de circuito abierto (OCP), de las nanopartículas de WO_2 , TiO_2 y los materiales WT-1, WT-6 y WT-20 soportadas en una lámina de Ti, en ausencia y presencia de luz UV, en una solución de 40 ppm 4-CP con 0.03 M $KClO_4$ (pH 7.0). Las mediciones de OCP se llevaron a cabo en soluciones libres de oxígeno para asegurar que el 4-CP o los iones OH^- acepten los huecos fotogenerados, causando la acumulación de electrones en la banda de conducción del material (desplazamiento del OCP).

El efecto de la iluminación sobre el OCP en función del tiempo se muestra en la Fig.31a, para los materiales base y los materiales WT-1, WT-6 y WT-20 se muestran en la Fig.31b.

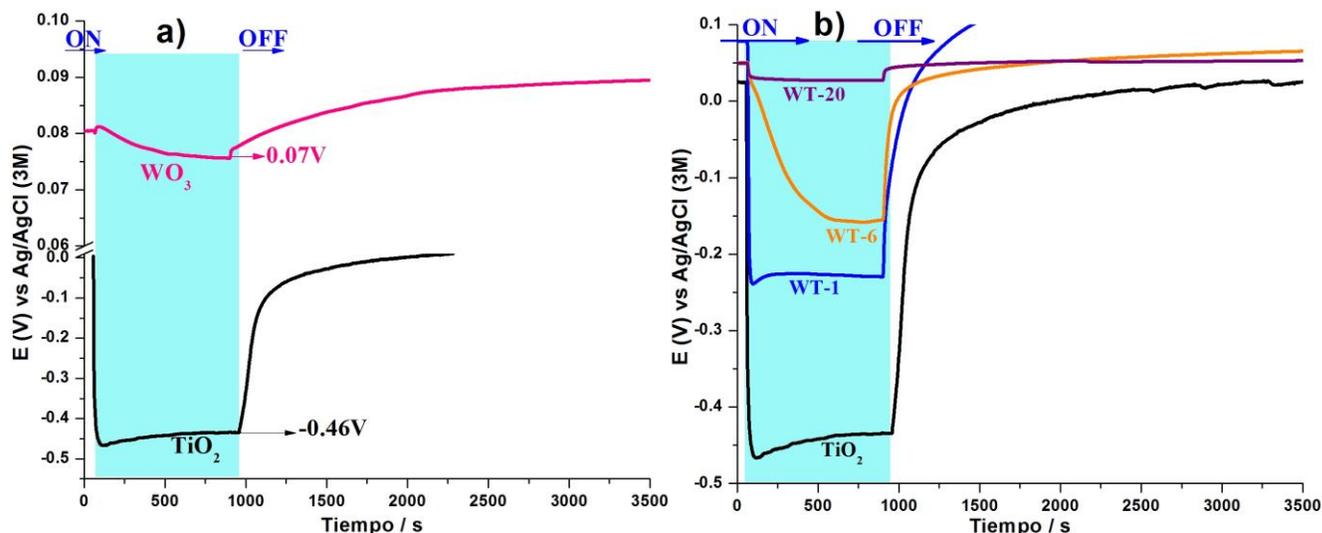


Fig.31. a) Evolución en el tiempo del potencial a circuito abierto (OCP) en la oscuridad (off) y bajo iluminación UV (on) para los materiales TiO_2 , WO_3 y b) Evolución en el tiempo del potencial a circuito abierto (OCP) en la oscuridad (off) y bajo iluminación UV (on) para los materiales TiO_2 , WT-1, WT-6, WT-20.

En la oscuridad, el OCP está regido por la interfase película/solución. Al iluminar los materiales, después de 60 s, el OCP empieza a variar hacia valores más negativos, alcanzando un máximo. Este comportamiento, típico de los semiconductores tipo- n , se asocia a la acumulación de los electrones en la banda de conducción, así como en los estados energéticos que se encuentran debajo de la misma [81]. Al interrumpir la iluminación, a un tiempo de 900 s, los electrones se recombinan con los huecos de la banda de valencia del óxido, o con especies en la solución, ocasionando una variación el OCP hacia valores menos negativos.

El OCP máximo para la película de TiO_2 bajo iluminación es de -0.46 V, y el del WO_3 es de 0.07 V, indicando que el proceso de transferencia de electrones se lleva a cabo del TiO_2 al WO_3 concordando con la caracterización electroquímica en la oscuridad. En los materiales compuestos WT- x , el OCP bajo iluminación se hace menos negativo conforme se incrementa la cantidad de WO_3 , hasta el material WT-20 (Fig. 31b). Este comportamiento muestra que los electrones fotogenerados en la coraza de TiO_2 de los materiales WT- x están siendo transportados a niveles de energía inferiores; que podrían ser, la CB del WO_3 , o los estados superficiales generados en la interfase por el contacto entre los óxidos [76, 81]. Adicionalmente, la respuesta a la iluminación se hace más lenta para el material WT-6 indicando el llenado de los estados energéticos generados en la interfase[81].

Al interrumpir la iluminación, los electrones fotogenerados, regresan a la banda de valencia (recombinándose con huecos) con una cinética que depende en donde se encuentran los electrones fotogenerados: libres en la banda de conducción, proceso rápido, o atrapados en estados energéticos, proceso lento. El material WT-6, el OCP se recuperan ligeramente más lento, en comparación con los otros materiales WT-1 y WT-20 (Fig.32), indicando que a esta cantidad de WO_3 estos estados energéticos favorecen la separación espacial de los portadores de carga, ya que estos actúan como trampas de electrones.

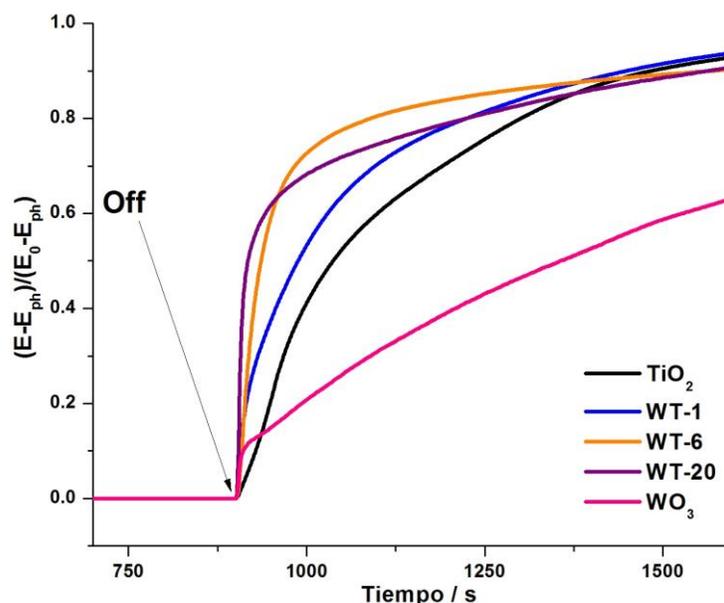
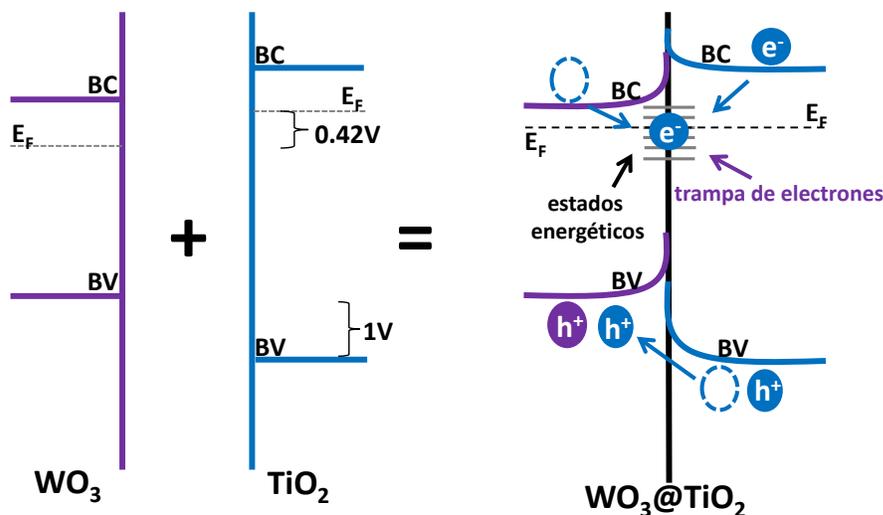


Fig.32. Curvas de decaimiento normalizadas del potencial de circuito abierto (OCP) después de apagar la iluminación UV de los materiales: TiO_2 , WO_3 , WT-1, WT-6, WT-20, donde: E_0 es el valor estacionario del OCP en la oscuridad, E_{ph} es el valor fotoestacionario del OCP y E es el valor del OCP a cualquier tiempo.

Las dos diferentes aproximaciones electroquímicas propuestas en este trabajo, indican que la BC del TiO_2 es más negativa que la BC del WO_3 . Por lo tanto, se puede suponer que cuando se acoplan estos semiconductores, los electrones fotogenerados en el TiO_2 , serán transportados hacia el WO_3 , o bien a los estados energéticos generados en la interfase entre los óxidos, ver Esquema 3. Además, si suponemos que el valor de E_{fb} es una medida aproximada de la posición de la BC del TiO_2 y el WO_3 , podemos estimar la posición de la BV de los óxidos, sumándole el valor de E_g medido por reflectancia difusa, resumidos en la Tabla

8. La BV del TiO_2 puede llegar a ser 1 V más positiva que la BV WO_3 ; por lo tanto los huecos de la BV del TiO_2 se transportaran a la BV del WO_3 dificultando el proceso de oxidación del 4-CP.



Esquema.3. Esquema energía de los materiales base (WO_3 , TiO_2) y su interacción en los materiales multi-núcleo $\text{WO}_3@\text{corazaTiO}_2$.

Comparado con el sistema $\text{ZnO}@\text{TiO}_2$ y con el sistema $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$, la actividad fotocatalítica de los compuestos, evaluada en las mismas condiciones para la degradación de 4-CP, disminuyó para todas las relaciones núcleo:coraza evaluadas. Este comportamiento puede deberse a diferentes factores:

iv. El sistema $\text{WO}_3@\text{TiO}_2$ presentó una menor área superficial específica que el sistema $\text{ZnO}@\text{TiO}_2$ y $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$, disminuyendo la cantidad de sitios activos disponibles para la degradación del 4-CP.

v. En el sistema $\text{WO}_3@\text{TiO}_2$ la variación en las propiedades semiconductoras debido a la generación de estados superficiales en la interfase de los óxidos, se presentó en una mayor extensión para el sistema $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$, sin embargo en menor extensión para el sistema $\text{ZnO}@\text{TiO}_2$, esto implica un menor doblamiento de las bandas en la interfase, generando una menor barrera para la separación de los portadores de carga para el sistema $\text{ZnO}@\text{TiO}_2$.

vi. En este tipo de materiales compuestos la fuerza propulsora para la separación de los portadores de carga es la diferencia de energía que existe entre la BC en los óxidos en la estructura núcleo@coraza. En el sistema $\text{WO}_3@\text{TiO}_2$, la diferencia entre las BC varió entre

0.42 V, que es ligeramente mayor en comparación con la diferencia encontrada entre las CB del sistema $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ (0.41 V) y mucho mayor en comparación con el sistema $\text{ZnO}@\text{TiO}_2$ (0.17V), sin embargo la posición de BV del WO_3 es 1 V menor a la del TiO_2 lo que genera que los huecos del TiO_2 se transporten a la BV del WO_3 , dificultando el proceso de oxidación y disminuyendo la actividad fotocatalítica, en comparación con BV del ZnO la cual es 0.18 V menor al TiO_2 y BV del SnO_2 la cual es 0.35 V mayor al TiO_2 , mejorando la separación espacial de los portadores de carga para $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$.

5.3 Conclusiones Sistema $\text{WO}_3@\text{TiO}_2$.

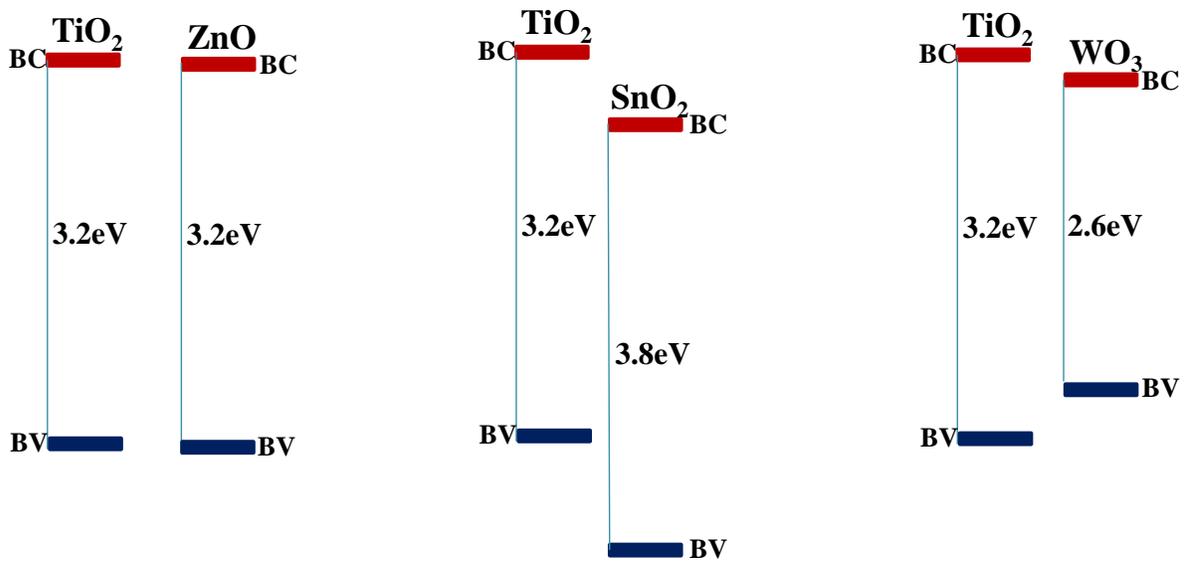
Se sintetizaron y caracterizaron materiales con estructura núcleo(WO_3)@coraza(TiO_2) los cuales fueron utilizados para la descomposición de 4-clorofenol. Con este tercer sistema se confirmó que este método de síntesis permite obtener de manera sencilla estructuras multi-núcleo(WO_3)@coraza(TiO_2) las cuales permiten crear un contacto directo entre el núcleo y la coraza aumentando la actividad fotocatalítica en comparación con sus materiales base (WO_3 y TiO_2). De igual manera al incrementar la cantidad de WO_3 en la estructura se incrementa su actividad fotocatalítica hasta una concentración de 6% mol de WO_3 , disminuyendo su actividad a porcentajes mayores. Este comportamiento no puede ser explicado por los resultados obtenidos de estructura cristalina, área superficial y energía de banda prohibida. Este efecto fue estudiado caracterizando las propiedades semiconductoras de los composites. Encontrando que la adición de WO_3 genera la aparición de estados energéticos en la interfase que permite una separación más adecuada de los pares electrón-hueco lo que aumentando la eficiencia fotocatalítica. Este efecto justamente se hace máximo para una concentración de 6 % mol ya que para concentraciones mayores los estados energéticos generados se convierten en trampas de electrones disminuyendo su movilidad. De igual manera las posiciones de la BC y BV son determinantes para el proceso de transferencia de carga, observando que la posición de la BV del WO_3 es 1 V menor a la del TiO_2 , lo que genera que los huecos de la BV del TiO_2 sean transportados a la BV del WO_3 dificultando el proceso de oxidación y disminuyendo su actividad fotocatalítica en comparación con los sistemas $\text{ZnO}@\text{TiO}_2$ y $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$.

Capítulo 6.

Comparación de Sistemas

6. Discusión de resultados de los tres sistemas.

En los capítulos anteriores se sintetizaron y estudiaron las estructuras núcleo@coraza, recubriendo con TiO_2 (coraza) a diferentes óxidos semiconductores (núcleo) con distintas posiciones en la banda de conducción y de valencia (ver esquema 4).



Esquema 4. Acoplamiento del TiO_2 con tres diferentes óxidos semiconductores ZnO , SnO_2 y WO_3 .

Estos materiales se evaluaron en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol como molécula de prueba. El estudio mostró la relevancia de las posiciones de la banda de conducción y de valencia en el acoplamiento y su impacto en la actividad fotocatalítica.

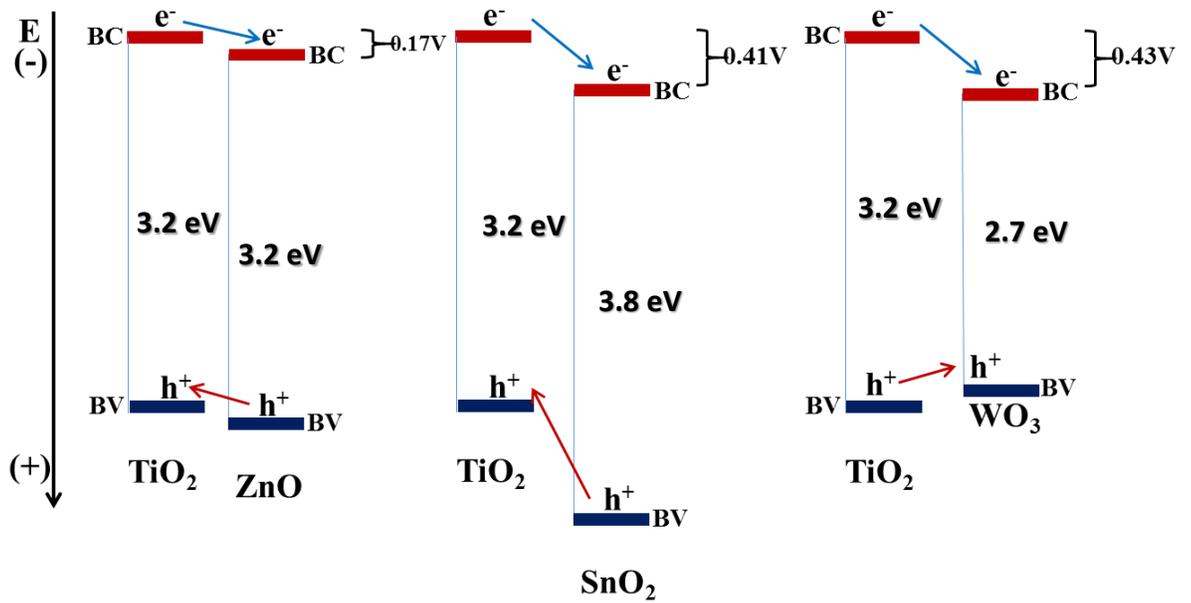


Fig. 34. Procesos de transferencia de carga de los sistemas $ZnO@TiO_2$, $SnO_2@TiO_2$ y $WO_3@TiO_2$.

Al comparar los tres sistemas, la buena combinación de las bandas de conducción (BC) y de valencia (BV) permitió mejorar la separación de los portadores de carga para los sistemas ZnO y SnO_2 (ver Fig.34) impactando directamente en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol (ver Fig. 35). La fuerza propulsora para la separación de los portadores de carga es la diferencia de energía que existe entre la BC en los óxidos en la estructura núcleo@coraza. En el sistema $ZnO@TiO_2$, la diferencia entre las BC varió entre 0.17V, que es menor en comparación con la diferencia encontrada entre las BC del sistema $SnO_2@TiO_2$ (0.41V), mejorando la separación de los portadores de carga en el sistema $SnO_2@TiO_2$ e impactando en la actividad fotocatalítica (Fig. 35).

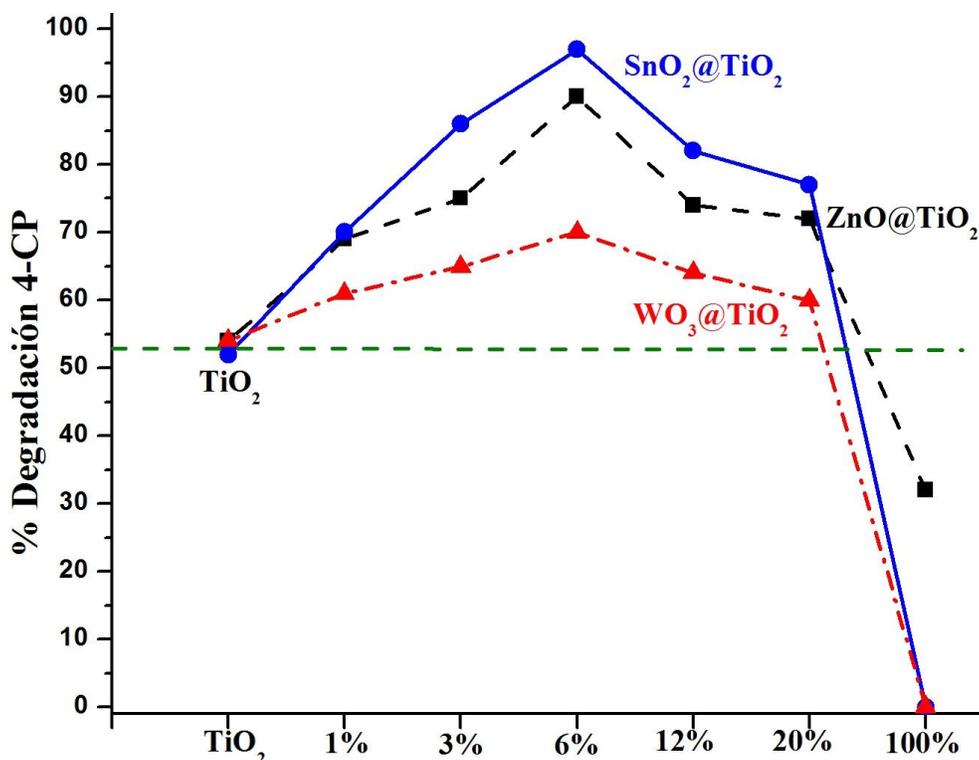


Fig. 35. Porcentaje de degradación del 4-clorofenol a 3h de reacción de los tres sistemas en función de la cantidad del núcleo.

Por otro lado, para el sistema WO₃@TiO₂ la diferencia entre las BC varió entre 0.43V, sin embargo la BV del TiO₂ puede llegar a ser 1 V más positiva que la BV WO₃; por lo tanto los huecos de la BV del TiO₂ se transportaran a la BV del WO₃ dificultando el proceso de separación de los portadores de carga (ver Fig.34). Por otro lado, la electronegatividad del núcleo, que es la capacidad de atraer electrones, desempeña un papel muy importante para el proceso de transferencia de carga. La electronegatividad de los átomos del núcleo es el siguiente (Sn=1.96, Zn=1.65 y W=2.36), donde se observa que la mayor electronegatividad es para el tungsteno, es decir tiene una mayor capacidad de atraer electrones, por lo tanto el proceso de transferencia de electrones del TiO₂ al WO₃ será más eficiente comparado con los sistemas SnO₂@TiO₂ y ZnO@TiO₂, limitando el proceso de oxidación del 4-clorofenol, ya que una mayor concentración de huecos se encuentra en el núcleo (WO₃) y no en la coraza (TiO₂), lo que confirma el comportamiento fotocatalítico observado en la Fig.35. Sin embargo al incrementar la cantidad del núcleo en los tres sistemas, se incrementa la actividad fotocatalítica, observándose un máximo en 6% mol del núcleo (Fig.35).

Este comportamiento se ha atribuido a las variables típicas como: el área superficial específica y la energía de banda prohibida. Sin embargo, el área superficial específica de los tres sistemas, no concuerda con el máximo en la actividad fotocatalítica (Figura 36), tampoco con las energías de banda prohibida.

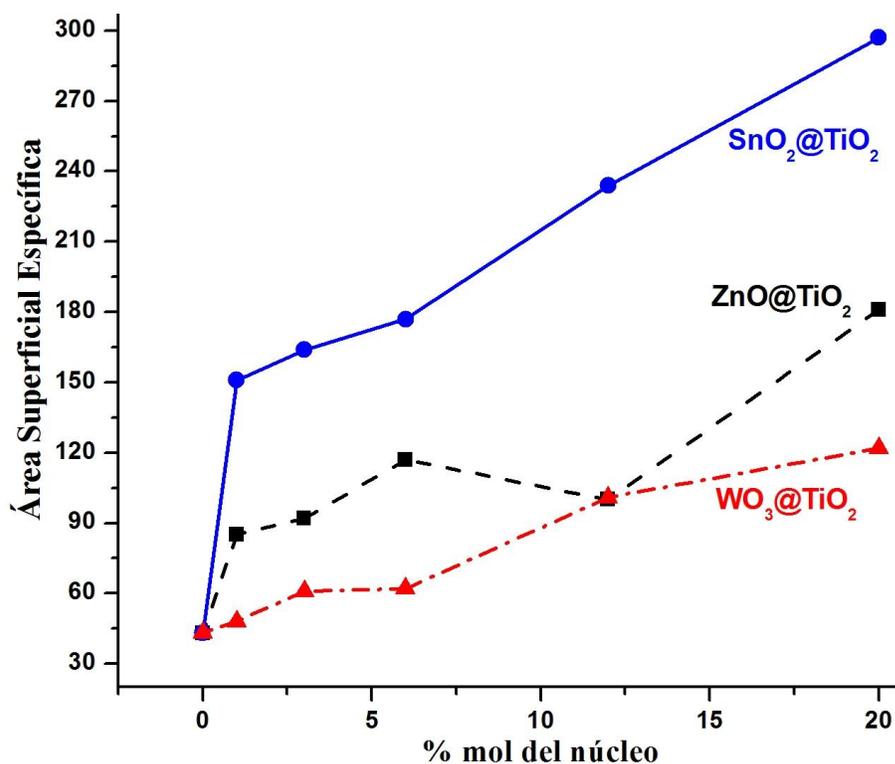


Fig. 36. Área superficial específica de los tres sistemas en función de la concentración del núcleo.

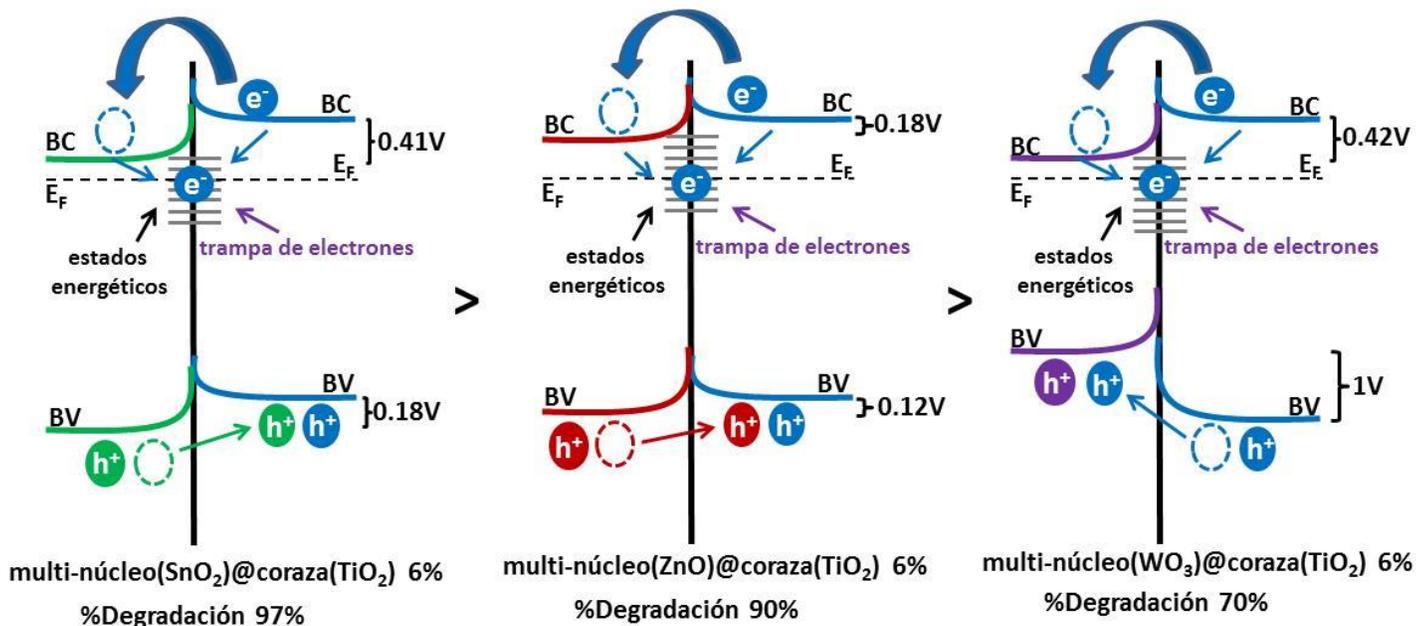
Para poder explicar el porqué del comportamiento fotocatalítico y el proceso de transferencia de carga involucrado, se determinaron las propiedades semiconductoras de los materiales núcleo:coraza. Al incrementar la cantidad del núcleo en las estructuras núcleo@coraza, el E_{fb} se desplaza a potenciales más negativos (ver capítulos anteriores), el cual está relacionado con la cantidad de estados energéticos en la interfase. Estos estados energéticos funcionan como trampa de electrones, que permiten la separación de los portadores de carga, mejorando la actividad fotocatalítica de las estructuras núcleo@coraza en comparación a sus materiales base.

Tabla 8. Potencial de banda plana (E_{fb}) (Mott Schottky) y número de donadores (N_d) de los materiales núcleo@coraza con 6% en mol del núcleo.

Materiales	E_{fb} vs (Ag/AgCl/ 3M KCl)/ V	N_d ($10^{22}/ \text{cm}^3$)
ZT-6	-0.69	3.5
ST-6	-0.60	10.32
WT-6	-0.69	10.29

Sin embargo, al incrementar la cantidad del núcleo en los materiales núcleo@coraza, el valor en la densidad de donadores (N_d) se vuelve un mínimo (sistema ZnO@TiO₂) o un máximo (sistemas SnO₂@TiO₂ y WO₃@TiO₂) con 6% en mol, lo que coincide con el máximo en la actividad fotocatalítica. En los procesos de fotocatalisis, las superficies y las interfaces de los semiconductores juegan un papel fundamental en el control de la velocidad y el mecanismo de los portadores de carga fotogenerados cuando se transfieren a la solución. En el caso de los materiales con 6% en mol, la mayor densidad de donadores (N_d) genera una población de defectos (estados energéticos) en la interfaz del material, por debajo de la banda de conducción, estos se encuentran en una concentración óptima que mejoran la separación de los portadores de carga, aumentando la actividad fotocatalítica.

Como se puede observar en la tabla 8, el E_{fb} de los materiales con 6% en mol es similar, lo que confirma que los estados energéticos están en una concentración óptima para separar de manera adecuada los (e^-h^+), aumentando la actividad fotocatalítica (ver esquema 4).



Esquema.4. Esquema de energía de materiales multi-núcleo@coraza con 6% en núcleo (SnO₂, ZnO, WO₃), proceso de transferencia de carga y porcentaje de degradación.

6.3 Conclusiones Generales y Perspectivas.

El estudio realizado en el campo de la ciencia de materiales para mejorar la eficiencia fotocatalítica de diferentes semiconductores, aún no está completamente comprendido, para explicar el comportamiento fotocatalítico de los semiconductores, estos estudios se basan principalmente en las variables típicas como: el área superficial específica, energía de banda prohibida, fase cristalina y tamaño de cristal. Sin embargo estas variables, no son suficientes para entender de manera clara el desempeño de un material semiconductor, en particular el TiO₂ cuando se acopla con otro semiconductor para mejorar su eficiencia en procesos fotocatalíticos.

Por este motivo, en la investigación consignada en esta tesis se estudió el efecto de acoplar al TiO₂ con tres diferentes semiconductores: ZnO, SnO₂ y WO₃.

Se sintetizaron materiales núcleo@coraza con diferentes núcleos (ZnO, SnO₂ y WO₃) para estudiar el efecto de su acoplamiento, la importancia de las posiciones de las bandas de conducción y de valencia, sus propiedades semiconductoras, el proceso de transferencia de carga y el impacto en su actividad fotocatalítica. El método de síntesis utilizado en el presente

trabajo, nos permitió de manera sencilla, recubrir las nanopartículas del núcleo (ZnO, SnO₂ y WO₃) previamente sintetizadas, durante la formación del TiO₂, creando un contacto directo entre el núcleo y la coraza aumentando la actividad fotocatalítica, con respecto a los materiales base. A una concentración de 6% en mol del núcleo se observó la mayor actividad fotocatalítica en los tres sistemas (ZT-6, ST-6 y WT-6). Este efecto fue estudiado caracterizando las propiedades semiconductoras de los materiales núcleo@coraza, donde en la interfase se generan estados energéticos, los cuales actúan como trampas de electrones, permitiendo una separación más adecuada de los pares electrón-hueco, estos se encuentran en una concentración óptima en 6% mol para los tres sistemas donde el N_d es máximo o mínimo. De igual manera, las posiciones de las BC y BV son de gran importancia para el proceso de transferencia de carga, mejorando la separación de los (e⁻-h⁺) cuando la diferencia entre BC (diferencia BC sistema SnO₂@TiO₂ ~0.40V) y BV es la óptima (diferencia BV sistema SnO₂@TiO₂ ~0.18V), a diferencia de cuando las posiciones en la BV no es la adecuada para separar (e⁻-h⁺) como lo observado en el sistema WO₃@TiO₂ (diferencia BV sistema WO₃@TiO₂ ~1V más positivo BV del TiO₂), lo que dificulta el proceso de oxidación del 4-clorofenol.

Para ampliar el conocimiento en el campo de los materiales y desarrollar nuevas estrategias para mejorar las propiedades fotocatalíticas, es importante realizar diferentes estudios como:

- i) Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales ZT-6, ST-6 y WT-6 con diferentes compuestos orgánicos.
- ii) Sintetizar a diferentes temperaturas de calcinación diferentes materiales (TiO₂-semiconductor) evaluar las propiedades semiconductoras y el impacto en la actividad fotocatalítica
- iii) Diseñar y sintetizar materiales acoplados TiO₂ con otros semiconductores, que nos permitan tener una buena eficiencia fotocatalítica en la región visible.
- iv) Aplicar los conocimientos adquiridos en la caracterización de propiedades semiconductoras, electroquímicas y fotoelectroquímicas para extender la aplicación de materiales no solo en procesos de fotodegradación, también en otros procesos que involucran transferencia de carga eg. producción de hidrógeno.

Bibliografía.

- [1] D. Mantzavinos, E Psillakis. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* (2004) 79, 431.
- [2] M. Arias Estévez, E. López Periago, E. Martínez Carballo, J. Simal-Gándara, J. C. Mejuto, L García Río. *Agr. Ecosyst. Environ* (2008) 123, 247.
- [3] I.K Konstantinou, T.A Albanis. *Appl. Catal. B: Environ.* (2003) 42, 319.
- [4] A. Al-Kdasi, A. Idris, K. Saed, C.T. Guan. *Global Nest: Int. J.* (2004) 6, 222.
- [5] R. Grover, A.J. Cessna “Environmental Chemistry of Herbicides” CRC Press, Boca Raton, FL. (1991).
- [6] P. Cabras, A. Angioni, *Agric. Food Chem.* (2000) 48 973.
- [7] E. Hodgson, P. Levi, *Environ. Health Perspect.* (1996) 104, 106.
- [8] A. Roos, A. Blair, J. Rusiecki, J. Hoppin, M. Svec, M. Dosemeci, D. Sandler, M. Alavanja, *Environ. Health Perspect.* (2005) 113, 54.
- [9] M. Alavanja, C. Samanic, M. Dosemeci, J. Lubin, R. Tarone, C. Lynch, C. Knott, K. Thomas, J. Hoppin, J. Barker, J. Coble, D. Sandler, A. Blair, *Amer. Journal Epidemiology* (2003) 157, 814.
- [10] J. Julvez, P. Grandjean, *Industrial Health* (2009) 47, 468.
- [11] J. Casida, *Chem. Res. Toxicol* (2009) 22, 619.
- [12] J. Roshini, W. Rajitha, *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene* (2008) 102, 245.
- [13] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, M. Macoveanu, A. Kettrup. *Dyes Pigments* (2004) 60, 61.
- [14] R. Vinu, G. Madras. *Environ. Sci. Technol.* (2009) 43, 473.
- [15] X. Zhang, G. Li, Y. Wang. *Dyes Pigments* (2007) 74, 536.
- [16] I. Poullos, D. Makri, X. Prohaska. *Global Nest: Int. J.* (1999) 1, 62.
- [17] F. Peng, H. Wang, H. Yu, S. Chen. *Mater. Res. Bull.* (2006) 41, 2129.
- [18] T. Ivanciuc, O. Ivanciuc, D.J. Klein. *Int. J. Mol. Sci.* (2006) 7, 374.
- [19] J. Theurich, M. Linder, D. W. Bahnemann, *Langmuir* (1996) 12, 6376.
- [20] F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, J.L. Acero, F.J. Rubio. *Chemosphere* (2000) 41, 1277.
- [21] C.-J. Liao, T.-L. Chung, W.-L. Chen, S.-L. Kuo. *J. Mol. Catal. A: Chem* (2007) 265, 194.

- [22] R.J. Lewis Sr., "Hazardous Chemicals Desk Reference", fifth ed., John Wiley and Sons, New York. (2002).
- [23] R.P. Pohanish, S.A. Greene. "Hazardous Material Handbook" Van Nostrand Reinhold/International Thompson Publishing, New York, (1996).
- [24] Y. Kontchou, N. Gschwind, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* (1998) 40 29.
- [25] H. Sabik, S. Cooper, P. Lafrance, J. Fournier, *Talanta* (1995) 42, 717.
- [26] C. Aguilar, I. Ferrer, F. Borrull, R.M. Marcé, D. Barceló. *Anal.Chim. Acta* (1998) 386 237.
- [27] K. Honda, A. Fujishima. *Nature* (1972) 238, 37.
- [28] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. *Chem. Rev* 95 (1995), 69.
- [29] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr. *Chem. Rev* (1995) 95, 735.
- [30] A. Sclafani, J. M. Herrmann. *J. Phys. Chem* (1996) 100, 13655.
- [31] C.G. Silva, J. L. Faria. *Photochem. Photobiol. Sci.* (2009) 8, 705.
- [32] Q. Sun, Y. Xu. *J. Phys. Chem. C.* (2010) 114, 18911.
- [33] J.K. Burdett. *Inorg Chem.* (1985) 24, 2244.
- [34] M. Gratzel, *Nature*, (2001), 414, 344.
- [35] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan. *Sol. Energy Mater. Sol. C.* (2003) 77, 65.
- [36] C. A. K. Gouvea, F. Wypych, S.G. Moraes, N. Duran, N. Nagata, P. Peralta. *Chemosphere* (2000) 40, 433.
- [37] C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H. D. Mansilla. *Catal. Today.* (2002) 76, 235.
- [38] E. R Carraway, A. J. Hoffman, M. R. Hoffmann. *Environ. Sci. Technol.* (1994) 28, 786.
- [39] D. W. Bahnemann, C. Kormann, M. R. Hoffmann. *Journal of Physical Chemistry*, (1987) 91, 3798.
- [40] K. Vinodgopal, P. V. Kamat. *Environ. Sci. Technol.* (1995) 29, 845.
- [41] C. Santato, M. Odziemkowski, M. Ulmann, J. Augustynski. *J. Am. Chem. Soc.* (2001) 123, 10649.
- [42] D. Monllor-Satoca, L. Borja, A. Rodes, R. Gómez and P. Salvador. *ChemPhysChem*, (2006) 7, 2551.
- [43] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, S. Ito. *Langmuir* (2001) 17 7445.

- [44] J. Shang, W.Q. Yao, Y.F. Zhu, N.Z. Wu. *Appl. Catal. A* (2004) 257 32.
- [45] C.-F. Lin, C.-H. Wu, Z.-N. Onn. *Journal of Hazardous Materials* (2008) 154, 1039.
- [46] R. Suárez Parra, I. Hernández Pérez, M.E. Rincon, S. López Ayala, M.C. Roldán Ahumada. *Solar Energy Mater. Solar Cells* (2003) 76, 199.
- [47] J. Georgieva, S. Sotiropoulos, S. Armyanov, N. Philippidis, I. Poulis. *J Appl Electrochem* (2011) 41, 181.
- [48] H. Zhang, G. Chen, D.W. Bahnemann, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5089.
- [49] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3581.
- [50] D.P. Macwan, P.N. Dave, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 3669.
- [51] C. Klingshirn, *ChemPhys Chem.* 8 (2007) 782.
- [52] M. Rahman, S. Ahammad, A.J.H. Jin, S.J. Ahn, J.J. Lee, *Sensors* 10 (2010) 4855.
- [53] J. Rajan, T. Velmurugan, R. Seeram, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 289.
- [54] R.J. Barnes, R. Molina, J. Xu, P.J. Dobson, I.P. Thompson, *J. Nanopart. Res.* 15 (2013) 1432.
- [55] C. Hariharan, *Appl. Catal. A-General* 304 (2006) 55.
- [56] A.M. Hussein, L. Mahoney, R. Peng, H. Kibombo, C.M. Wu, R.T. Koodali, R.Shende, *J. Renew. Sustain. Ener.* 5 (2013) 033118.
- [57] X. Wang, Z. Wu, Y. Wang, W. Wang, X. Wang, Y. Bu, J. Zhao, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 16.
- [58] F. Kayaci, S. Vempati, C. Ozgit-Akgun, I. Donmez, N. Biyikli, T. Uyar, *Nanoscale* 6 (2014) 5735.
- [59] N. Zhang, S. Liu, Y.-J. Xu, *Nanoscale* 4 (2012) 2227.
- [60] R.G. Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2373.
- [61] M. Zhang, T. An, X. Liu, X. Hu, G. Sheng, J. Fu, *Mater Lett.* 64 (2010) 1883.
- [62] K. Byun, K. Seo, Il. Shim, H. Kwak, *Chem. Eng. J.* 135 (2008) 168.
- [63] M. Golobostanfard, R. Ebrahimifard, H. Abdizadeh, *Key Eng. Mat.* 471–472 (2011) 993.
- [64] W. Wu, Y. Cai, J. Chen, S. Shen, A. Martin, L. Wen, *J Mater. Sci.* 41 (2006) 5845.
- [65] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *J. Photoch. Photobio. A: Chem.* 85 (1995) 247.
- [66] S. Labuayai, V. Promarak, S. Maensiri, *Appl. Phys. A* 94 (2009) 755.

- [67] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* 11 (1978) 102.
- [68] X. Li, J.W. Cubbage, W.S. Jenks, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 8525.
- [69] Y. Shaban, M. Sayed, A. Maradny, R. Farawati, M. Zobidi, *Chemosphere* 91 (2013) 307.
- [70] M. Nowak, B. Kauch, P. Szperlich, *Rev. Sci. Instrum* 80 (2009) 046107.
- [71] R. Beranek, *Adv. Phys. Chem.* 2011 (2011) 1.
- [72] K.M. Reddy, S.V. Manorama, A.R. Reddy, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 239.
- [73] I.M. Seró, F.F. Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R.T. Zaera, J. Elias, C.L. Clément, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 203117.
- [74] B. S. Narwade, P. G. Gawali, R. Pande, G. M. Kalamse, *J. Chem. Sci.* 117 (2005) 673.
- [75] J. Zhang, J.H. Bang, C. Tang, P.V. Kamat, *ACS Nano* 4 (2010) 387.
- [76] Y. Lei, G. Zhao, M. Liu, Z. Zhang, X. Tong, T. Cao, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 19067.
- [77] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4943.
- [78] W. Smith, A. Wolcott, R.C. Fitzmorris, J.Z. Zhang, Y. Zhao, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10792.
- [79] D. Chen, H. Zhang, S. Hu, J. Li, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 117.
- [80] A. Hagfeldt, U. Björksten, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8045.
- [81] T. Berger, D. Monllor-Satoca, M. Jankulovska, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, *ChemPhysChem* 13 (2012) 2824.
- [82] L. M. Sikhwivhilu, S. K. Pillai, T. K. Hillie, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 4988.
- [83] P. Chetri, P. Basyach, A. Choudhury, *Chem. Phys.* 434 (2014) 1.
- [84] K. B. Sundaram, G. K. Bhagavat, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 14 (1981) 921.
- [85] K. Nakataa, A. Fujishima, *J. Photoch Photobio. C. Photochem. Rev.* 13 (2012) 169.
- [86] V. R. Mendonc, O. F. Lopes, R. P. Fregonesi, T. R. Giralddi, C. Ribeiro, *Appl. Surf. Sci.* 298 (2014) 182.
- [87] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2945.
- [88] B. K. Kaleji, R. Sarraf-Mamoory, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 362.

- [89] Y. Duan, N. Fu, Q. Liu, Y. Fang, X. Zhou, J. Zhang, Y. Lin, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 8888.
- [90] H. Shi, M. Zhou, D. Song, X. Pan, J. Fu, J. Zhou, S. Ma, T. Wang, *Ceram. Int.* 40 (2014) 10383.
- [91] R. D. Shannon, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 348.
- [92] A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada, N. Tohge, S. Ito, K. Hongo, R. Shiratsuchi, G. Nogami, *J. Sol-gel. Sci. Techn.* 22 (2001) 53.
- [93] F. Zhu, P. Zhang, X. Wu, L. Fu, J. Zhang, D. Xu, *Chem. Phys. Chem.* 13 (2012) 3731.
- [94] S. Park, H. Ko, S. Kim, C. Lee, *Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 9595.
- [95] H. Tada, A. Kokubu, M. Iwasaki, S. Ito, *Langmuir.* 20 (2004) 4665.
- [96] K. Hong, J.H. Son, S. Kim, B. H. Koo, J. Lee, *Chem. Comm.* 48 (2012) 10606.
- [97] S. Hong, S. Lee, J. Jang, J. Lee, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1781.
- [98] S. Higashimoto, Y. Ushiroda, M. Azuma, *Top Catal* 47 (2008) 148.