



**MODIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO₂
MEDIANTE ELECTRODEPÓSITOS,
PARA APLICACIONES
FOTOELECTROQUÍMICAS**

TESIS QUE PRESENTA:

M. C. JUAN EDGAR CARRERA CRESPO

PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)

BAJO LA ASESORÍA Y DIRECCIÓN DE:
Dr. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

UAM-IZTAPALAPA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

MARZO 2017

AGRADECIMIENTOS

A mis queridos abuelos, Toño y Merced (q.e.p.d.).

A Copytzy, por su incondicional apoyo en esta aventura académica, que ya forma parte de nuestro proyecto de vida. Por estar conmigo en las horas de alegría, pero también en las de agobio, por tu paciencia, por tus palabras de aliento, gracias amor.

A mi mamá, a Sully, Juadely, David, Amelia Cruz, Isabel Cruz, Juan Cruz, y a mis sobrinos: David, Pedro y Erandi; por su apoyo y cariño.

Al Dr. Ignacio González, por su asesoría en este trabajo de tesis, por su paciencia para guiarme en este camino tan maravilloso y lleno de sorpresas que es la ciencia. Pero sobre todo por su amistad y comprensión, merci beaucoup professeur Nacho.

Un agradecimiento especial a los doctores que formaron parte de mi comité de seguimiento durante la realización de este proyecto, por todas sus aportaciones que permitieron la conclusión de este trabajo: Dra. Marina Rincón, Dr. Federico González García y, al Dr. Enrique Barrera.

Al Dr. Raciél Jaimes, Dr. Próspero Acevedo, Dr. Miguel Arellano, Dr. Guadalupe Ramos, Dora Alicia, Paquillo Almazán, Ilda, Gregorio, Reyna, Isaac, y a todos mis compañeros y amigos que he conocido durante mi estancia en la UAM-I.

A la Dra. Souad Ammar, y a los compañeros y amigos de los laboratorios de nanomateriales y electroquímica, por el apoyo brindado durante mi estancia académica en la Universidad París Diderot.

Al Dr. Gerko Oskam, Dr. Hugo Ávila, Dra. Guadalupe Montes de Oca y al Dr. Juan Manríquez, por sus comentarios, observaciones y sugerencias realizadas para el mejoramiento de este trabajo de tesis.

A la Dra. Alma Mireya Arrieta y al Ing. Rogelio Morán Elvira, por las facilidades otorgadas para llevar a cabo los análisis de EDS, así como para la obtención de las imágenes de SEM.

A Charly y Andrés Tavizón del laboratorio de catálisis PPU-01, por su apoyo para llevar a cabo los procesos de sulfuración.

A la UAM Iztapalapa, por haberme dado la oportunidad de continuar con mi formación académica.

Al CONACyT por la beca otorgada para realizar el posgrado.

Al proyecto CONACyT-SENER-Sustentabilidad No. 245754.

De Iztapalapa para el mundo

PUBLICACIONES PRODUCTO DE ESTA TESIS

1. **J. E. Carrera-Crespo**, M. E. Rincón, F. González, E. Barrera, I. González, Improving the contact properties of CdS-decorated TiO₂ nanotube arrays using an electrochemical/thermal/chemical approach, J. Solid State Electrochem., 20 (2016) 2713-2723.

2. **J. E. Carrera-Crespo**, J. Ghilane, H. Randriamahazaka, S. Ammar, I. González, Effect of the support nanostructure (nanofibers and nanotubes) on the photoelectrochemical performance of TiO₂-CdO@CdS semiconducting architectures, J. Electrochem. Soc., 164 (2017) H286-H292.

Otras publicaciones relacionadas con la electrodeposición de cadmio y, con el estudio de los nanotubos de TiO₂:

1. **J. E. Carrera-Crespo**, P. Acevedo-Peña, M. Miranda-Hernández, I. González, Electrocrystallization of cadmium on anodically formed titanium oxide, J. Solid State Electrochem., 17 (2013) 445-457.

2. P. Acevedo-Peña, **J. E. Carrera-Crespo**, F. González, I. González, Effect of heat treatment on the crystal phase composition, semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO₂ nanotubes arrays, Electrochim. Acta, 140 (2014) 564-571.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO I	8
1.1 Antecedentes	9
1.2 Hipótesis	22
1.3 Objetivos.	23
1.3.1 Objetivo general.....	23
1.3.2 Objetivos específicos.....	23
CAPÍTULO II	25
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26
2.1 Mediciones de tensión superficial.	26
2.2 Obtención de los nanotubos de TiO ₂ (TNTs), utilizados en la síntesis de CdS, mediante la estrategia híbrida y empleando el método de SILAR, así como sustratos soporte para las partículas de CdO@CdS, Sb ₂ S ₃ y CdS@Sb ₂ S ₃ , acopladas empleando la ruta electroquímica/térmica/química.	26
2.3 Obtención de las nanofibras de TiO ₂ (TNFs).	26
2.4 Electrodeposición de las partículas de Cd y Sb.	27
2.5 Deposición de CdS sobre los TNTs mediante el método de SILAR.....	27
2.6 Caracterización de los electrodos.	28
2.7 Evaluación (foto)electroquímica y por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).	29
2.7.1 TNTs, TNTs-CdS (obtenidos por la estrategia híbrida y por el método de SILAR).....	29
2.7.2 TNTs, TNFs, TNTs-CdO@CdS y TNFs-CdO@CdS (obtenidos al variar el último paso de la estrategia híbrida propuesta).....	30

2.7.3 TNTs-CdS, TNTs-Sb ₂ S ₃ y TNTs-CdS@Sb ₂ S ₃ (obtenidos a partir de modificar el primer paso en la ruta electroquímica/térmica/química propuesta).....	31
CAPÍTULO III	33
EVALUACIÓN DE LA MODIFICACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS NANOTUBOS A PARTIR DE LAS CONDICIONES UTILIZADAS EN SU SÍNTESIS, Y ESTUDIO DEL EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL ELECTROLITO EN LA ELECTRODEPOSICIÓN DE CADMIO.	34
3.1 Determinación de los parámetros iniciales experimentales para la obtención de los nanotubos de TiO ₂ (TNTs).	34
3.2 Efecto de las variables en el proceso de anodizado de las placas de Ti, sobre las características morfológicas de los TNTs.	35
3.3 Estudio voltamperométrico de la electrodeposición de cadmio sobre los TNTs.....	39
3.4 Efecto de la tensión superficial del electrolito, en la electrodeposición pulsada de cadmio sobre los TNTs.	41
CAPÍTULO IV	49
ACOPLAMIENTO DE PARTÍCULAS DE CdS SOBRE NANOTUBOS DE TiO ₂ , EMPLEANDO UN MÉTODO ELECTROQUÍMICO/TÉRMICO/QUÍMICO	50
4.1 Electrodeposición pulsada de cadmio sobre TNTs, empleando un electrolito conteniendo 2 mM CdSO ₄ + 100 mM Na ₂ SO ₄ con pH = 2 (70:30 agua:etanol, %v).	50
4.2 Oxidación de Cd y sulfuración de CdO.	50
4.3 Preparación de los TNTs-CdS empleando el método de SILAR (SI_TNTs-CdS).....	59
CAPÍTULO V	61
PROPIEDADES ÓPTICAS, ELÉCTRICAS, Y DESEMPEÑO FOTOELECTROQUÍMICO, DE LOS TNTs ACOPLADOS CON CdS MEDIANTE UNA ESTRATEGIA HÍBRIDA Y UN MÉTODO QUÍMICO CONVENCIONAL.	62
5.1 Caracterización de propiedades ópticas.	62
5.2 Evaluación del desempeño fotoelectroquímico.	65
5.3 Caracterización por EIS.....	71
CAPÍTULO VI	81
NANOFIBRAS Y NANOTUBOS DE TiO ₂ ACOPLADOS CON PARTÍCULAS DE CdO@CdS TIPO “CORE@SHELL”, EMPLEANDO LA RUTA E/T/Q. EFECTO DE LA NANOESTRUCTURA SOPORTE SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS, ELÉCTRICAS Y EN EL DESEMPEÑO FOTOELECTROQUÍMICO DE LOS ELECTRODOS BASADOS EN TiO ₂ -CdO@CdS.....	82

6.1 Electrodeposición de cadmio sobre los TNTs y TNFs.	83
6.2 Oxidación térmica de Cd y sulfuración del CdO.	84
6.3 Caracterización óptica.	88
6.4 Evaluación del desempeño fotoelectroquímico y caracterización por EIS, de los nanotubos y nanofibras decorados con partículas de CdO@CdS.	91
CAPÍTULO VII	100
NANOTUBOS ACOPLADOS CON PARTÍCULAS DE CdS, Sb₂S₃ Y CdS@Sb₂S₃, EMPLEANDO UNA RUTA ELECTROQUÍMICA /TÉRMICA/QUÍMICA.	101
7.1 Electrodeposición, oxidación y sulfuración de las partículas precursoras, para la síntesis de CdS, Sb ₂ S ₃ y CdS@Sb ₂ S ₃ sobre los TNTs.	102
7.2 Propiedades ópticas de los TNTs acoplados con calcogenuros mediante la estrategia híbrida.	102
7.3 Fotoestabilidad en una solución libre de sulfuros y, desempeño fotoelectroquímico en la producción de hidrógeno, de los calcogenuros sintetizados mediante la ruta electroquímica/térmica/química.	105
CAPÍTULO VIII	110
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.	111
REFERENCIAS	114

RESUMEN

La modificación de nanotubos de TiO_2 (TNTs) con CdS, ha sido una de las estrategias más utilizadas para emplear estas nanoestructuras en aplicaciones fotoelectroquímicas bajo luz visible. Métodos químicos como la deposición por baño químico secuencial (SCBD o SILAR), así como la electroreducción, son los procesos más empleados para acoplar CdS con TNTs, donde el CdS es formado a partir de la reacción entre los iones Cd^{2+} y S^{2-} localizados cerca de la superficie de los TNTs; por lo tanto, la unión entre el CdS y los TNTs podría ser débil, provocando una caída óhmica y afectando el transporte de carga en la interfase CdS/TNTs.

Para mejorar la unión entre el CdS y los TNTs, en este trabajo de tesis se propone una ruta electroquímica/térmica/química, consistiendo en los siguientes pasos: i) Electrodeposición de cadmio sobre los TNTs, para asegurar un contacto directo entre el TiO_2 y las partículas precursoras metálicas; ii) Tratamiento térmico en aire, para transformar el Cd a CdO; y iii) Sulfuración total del CdO en una atmósfera conteniendo $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$; obteniéndose partículas de CdS fuertemente unidas a los TNTs. Estas transiciones fueron seguidas empleando la técnica de difracción de rayos X (XRD), confirmando mediante esta técnica y con la de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), la transformación completa de las partículas de cadmio a CdS. Asimismo, el análisis superficial y longitudinal de los TNTs acoplados con CdS (TNTs-CdS), utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), evidenció el decorado de las paredes internas y externas de los nanotubos con nanopartículas de CdS. La caracterización por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), reveló cambios en las propiedades eléctricas de la estructura soporte debido al proceso de sulfuración, así como una baja resistencia en la interfase óxido/calcogeno, dando como resultado todas estas características alcanzadas, un mayor desempeño fotoelectroquímico de los TNTs-CdS sintetizados mediante el método propuesto en este trabajo, comparado con el obtenido por los TNTs-CdS preparados por el método de SILAR. Además, la ruta electroquímica/térmica/química es empleada en la síntesis de partículas tipo “core@shell” de CdO@CdS sobre otra nanoestructura soporte, nanofibras de TiO_2 , a partir de modificar el último paso de esta estrategia. Asimismo, los resultados preliminares obtenidos con partículas de Sb, validan el empleo de esta ruta híbrida en la síntesis de otros calcógenos.

ABSTRACT

TiO₂ nanotubes (TNTs) modification with CdS has been one of the most used strategies to use these nanostructures in photoelectrochemical applications under visible light. Chemical methods such as sequential chemical bath deposition (SCBD or SILAR), as well as electroreduction, are the most used processes for coupling CdS with TNTs, where CdS is formed from the reaction between Cd²⁺ and S²⁻ ions located near of the TNTs surface; therefore, the union between the CdS and the TNTs could be weak, causing an ohmic drop and affecting the charge transport in the interface CdS/TNTs.

In order to improve the bonding between the CdS and the TNTs, an electrochemical/thermal/chemical route is proposed in this thesis, consisting of the following steps: i) electrodeposition of cadmium on the TNTs, to ensure a direct contact between TiO₂ and the metal precursor particles; ii) heat treatment in air, to transform the Cd to CdO; and iii) total sulfurization of the CdO in an atmosphere containing H₂S_(g); obtaining CdS particles strongly adhered to the TNTs. These transitions were followed using X-ray diffraction (XRD) technique, confirming the complete transformation of the precursor particles of cadmium to CdS by this technique and with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Moreover, the superficial and lengthwise analysis of the TNTs coupled with CdS (TNTs-CdS), using scanning electron microscopy (SEM), demonstrated the decoration of the inner and outer walls of the nanotubes with CdS nanoparticles. Characterization by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) revealed changes in the electrical properties of the support structure due to the sulfurization process, as well as a low resistance at the oxide/chalcogenide interface, given all these features achieved, a higher photoelectrochemical performance of the TNTs-CdS synthesized by the method proposed in this work, compared to that obtained by the TNTs-CdS prepared by the SILAR method. In addition, the electrochemical/thermal/chemical route is used in the synthesis of core@shell type particles of CdO@CdS on another support nanostructure, TiO₂ nanofibers, modifying the last step of this strategy. Also, the preliminary results obtained with Sb particles, validate the use of this hybrid route in the synthesis of other chalcogenides.

INTRODUCCIÓN

Debido a que la energía solar recibida anualmente en la Tierra es de 3×10^{24} J y que México es un país que recibe una alta irradiación solar que varía diariamente entre 4.4 kWh/m² y 6.3 kWh/m², el aprovechamiento de esta energía resulta ser una elección favorable para disminuir la utilización de combustibles fósiles como fuentes de energía [1-3]. Dispositivos fotovoltaicos como las celdas solares basadas en silicio cristalino han sido utilizados con este propósito, pero su aplicación a gran escala ha sido limitada por el costo y complejidad de su proceso de producción [4, 5]. Otro tipo de dispositivos que han sido considerados ampliamente en los últimos años para aprovechar la energía solar, son las celdas fotoelectroquímicas (PECs), debido a que son relativamente más económicas y sencillas de fabricar; además su utilización se ha diversificado a otras aplicaciones diferentes a la conversión de energía solar a eléctrica, como: la fotoelectrólisis del agua para generar hidrógeno [6-9], degradación de contaminantes [10-12] y, reducción de CO₂ [13-15].

Básicamente, una celda fotoelectroquímica (PEC) está formada por dos electrodos, el fotoánodo y el contraelectrodo, sumergidos en un electrolito acuoso [16]. El fotoánodo consiste de un material semiconductor fotosensible soportado sobre un sustrato conductor. El principio de operación de una PEC basada en un semiconductor tipo-n como fotoánodo, se encuentra esquematizado en la Fig. 1. Cuando el semiconductor es iluminado con una luz de energía mayor a su band gap (Fig. 1(I)), se genera la transferencia de electrones de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB), quedando en la primera los portadores de carga minoritarios (huecos), quienes pueden oxidar moléculas presentes en la interfase semiconductor-electrolito (Fig. 1(V)); mientras que los electrones son transportados por el conductor eléctrico hacia el contraelectrodo, el cual es generalmente una placa metálica u otro semiconductor, donde se lleva a cabo la reducción de especies aceptoras de electrones sobre su superficie (Fig. 1(V')) [16-18].

Uno de los semiconductores más ampliamente utilizado como fotoánodo en celdas fotoelectroquímicas (PECs), es el dióxido de titanio [19], particularmente en su geometría nanoestructurada tubularmente 1-D, debido a que la orientación

perpendicular respecto al sustrato donde son crecidos los nanotubos de TiO_2 (TNTs), así como su arquitectura tubular, facilita la separación de las cargas fotogeneradas y acelera el transporte de electrones [20-22]. Además, su bajo costo de fabricación, estabilidad química, mayor área superficial y potencial catalítico, los hace fotoelectrodos convenientes para ser empleados en aplicaciones fotocatalíticas, fotoelectrocatalíticas y en conversión de energía solar a eléctrica [7, 19]. La fotorespuesta del TiO_2 , debido a su amplio band gap (3.2 eV para la fase anatasa y 3.0 eV para la fase rutilo [23]), queda restringida sólo a la región ultravioleta, que es aproximadamente el 5% del espectro solar [24-26]. Por esta razón, diversas estrategias enfocadas a extender la fotoactividad de los TNTs hacia la región visible han sido llevadas a cabo, siendo la modificación de su superficie mediante el acoplamiento de semiconductores de menor band gap, una de las que ha tenido mayor impacto en el incremento de la fotorespuesta de los TNTs. En esta estrategia, los TNTs son utilizados como matrices soporte y colectores de corriente, mientras que el semiconductor fotoactivo a la luz visible, soportado sobre la superficie de los TNTs, actúa como absorbedor de fotones y, si el alineamiento de bandas entre este semiconductor acoplado y el TiO_2 es favorable, los electrones fotogenerados fluyen de su banda de conducción (CB) a la CB de los TNTs [12, 27].

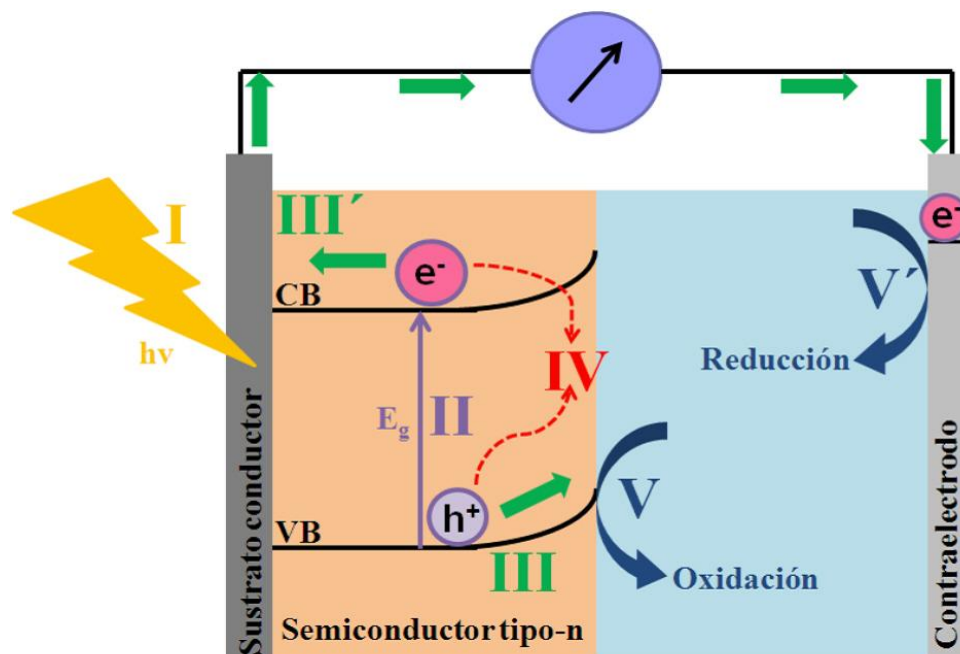


Figura 1. Principio de operación de una celda fotoelectroquímica (PEC), basada en un semiconductor tipo-n como fotoánodo. Los procesos llevados a cabo en esta celda se encuentran indicados en la figura, siendo: (I) iluminación del fotoánodo; (II) fotogeneración, (III, III') migración y (IV) recombinación de los portadores de carga; y (V, V') reacciones redox. CB= Banda de conducción, VB= Banda de valencia, E_g = Band gap [17, 18].

Uno de los semiconductores fotoactivos a la luz visible, que ha sido ampliamente utilizado en la sensibilización de TNTs, es el CdS, debido a las ventajas que presenta respecto a otros semiconductores, como buena fotoestabilidad en electrolitos conteniendo sulfuros, un band gap bajo (2.4 eV) y un coeficiente de absorción alto [19, 28-30]. Además, presenta una alineación conveniente de bandas con el TiO₂, ya que la CB del CdS es 0.5 eV más negativa que la CB del TiO₂ [25, 31]. Los fotoelectrodos de TNTs acoplados con CdS (TNTs-CdS), han sido evaluados en varias aplicaciones fotoelectroquímicas, como en celdas solares [22], producción de hidrógeno [31], entre otras [32]. Los métodos más utilizados para acoplar CdS a los TNTs son: deposición por baño químico secuencial (SCBD), también conocido como capa iónica de adsorción y reacción sucesiva (SILAR) [19, 22, 29, 33], y electroreducción [30, 34-38]. Con el método SILAR, el CdS es obtenido a partir de la reacción entre los iones Cd²⁺ y S²⁻, localizados cerca de la superficie de los TNTs, al sumergir los TNTs primeramente en la solución conteniendo al precursor catiónico (Cd²⁺) y posteriormente, en la que contiene al precursor aniónico (S²⁻) [39]. En el proceso de electroreducción utilizando electrolitos no acuosos, el CdS es acoplado a los TNTs de manera similar, a partir de una reacción electroquímica/química in situ, en una solución conteniendo S elemental e iones Cd²⁺, en el orden siguiente: 1) Electroreducción continua del S sobre la superficie de los TNTs a iones S²⁻ y, 2) Combinación de los iones S²⁻ con los iones Cd²⁺ presentes en la interfase, para formar CdS sobre la superficie del electrodo [40]. El proceso de síntesis del calcogenuro por estos métodos, basado en la reacción química entre iones Cd²⁺ y S²⁻, podría dar como resultado una adherencia débil entre los semiconductores [28], afectando el transporte de carga en la interfase óxido/calcogenuro. Además, después de cierto número de ciclos o tiempo de imposición del potencial catódico, para el método SILAR y electroreducción, respectivamente, inicia la formación de grandes aglomerados sobre la superficie de los TNTs, obstruyendo la boca de los nanotubos y disminuyendo considerablemente el área superficial activa de éstos, resultando en un decaimiento del desempeño fotoelectroquímico de los TNTs acoplados con CdS (TNTs-CdS). Por lo tanto, para incrementar la fotorespuesta de los TNTs-CdS, es necesario que en la heterounión entre el TiO₂ y el CdS exista un buen contacto óhmico, así como una buena dispersión del calcogenuro sobre la superficie de los nanotubos, con el fin de aprovechar el área superficial extensa que ofrece esta matriz soporte [28, 41]. Por esta razón, en este trabajo de tesis, es planteada una estrategia híbrida para el acoplamiento de CdS sobre los TNTs, basada en el método electroquímico/químico

(E/Q) desarrollado por Penner et al. [42], la cual consiste de los siguientes pasos: 1) Electrodeposición pulsada de las partículas de cadmio sobre la superficie de los nanotubos, ya que al aplicar potenciales catódicos por lapsos muy cortos, en comparación con la electrodeposición continua, se puede disminuir considerablemente la formación de aglomerados sobre las bocas de los nanotubos [43]; 2) Oxidación térmica del Cd y, 3) Sulfuración del CdO en una atmósfera de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, desplazando el ión O^{2-} por el ión S^{2-} , obteniéndose cristales de CdS fuertemente unidos a la superficie de los nanotubos, asegurando un buen contacto óhmico en la heterounión CdS/TiO₂ [44]. Además, se tiene la posibilidad de controlar la cantidad, tamaño y distribución de las partículas de cadmio sobre los TNTs, seleccionando los parámetros adecuados para llevar a cabo la electrodeposición pulsada, que es el primer paso en la ruta híbrida propuesta y el más crítico, ya que las características de las partículas de CdS acopladas sobre los TNTs, dependerán de las obtenidas para las partículas de cadmio. Además, la morfología de los TNTs y la composición del electrolito, también son factores que influyen en la distribución, cantidad, tamaño y morfología de las partículas electrodepositadas. Debido a esto, un capítulo de esta tesis se enfoca en el estudio de las condiciones adecuadas para obtener nanotubos de TiO₂ con una longitud y diámetro convenientes, así como en la caracterización electroquímica de los TNTs en una solución conteniendo iones Cd^{2+} utilizando voltamperometría cíclica y, en la evaluación del efecto de la tensión superficial del electrolito en la electrodeposición de Cd sobre la superficie externa (boca de los nanotubos) y en el interior (paredes internas y externas) de los TNTs.

Asimismo, en los capítulos siguientes se presentan los resultados obtenidos en la caracterización y evaluación de los nanotubos acoplados con CdS, mediante la ruta electroquímica/térmica/química propuesta en este trabajo de tesis, comparando sus propiedades eléctricas y desempeño fotoelectroquímico, con las mostradas por un electrodo de TNTs-CdS sintetizado empleando el método de SILAR. Además, en el capítulo VI se estudia la obtención de partículas tipo core@shell, de CdO@CdS sobre los TNTs, modificando el último paso de la ruta propuesta, donde el CdO es parcialmente sulfurado en una solución acuosa de Na_2S . Adicionalmente, en este capítulo se evalúa el efecto de la morfología de la nanoestructura soporte sobre el tamaño y distribución de las partículas de CdO@CdS, así como en las propiedades ópticas y el desempeño fotoelectroquímico de los fotoelectrodos basados en TiO₂-

CdO@CdS. Por otra parte, con el fin de corroborar que el método propuesto en esta tesis puede aplicarse para acoplar otro tipo de calcogenuros, o dos calcogenuros acoplados en forma de partículas tipo core@shell, en el capítulo VII de este trabajo de tesis, son presentados los resultados preliminares obtenidos en la síntesis de Sb_2S_3 y $\text{CdS@Sb}_2\text{S}_3$ sobre los TNTs, empleando una ruta electroquímica/térmica/química. Los fotoelectrodos obtenidos fueron evaluados como fotoánodos, en una celda fotoelectroquímica tipo H para la producción de hidrógeno.

CAPÍTULO

I

1.1 Antecedentes

Las altas emisiones de contaminantes, provocadas por el uso indiscriminado de los combustibles fósiles, han generado problemas ambientales y de salud en las grandes ciudades, además de su gran contribución en las alteraciones climáticas sufridas en el planeta durante los últimos años. Asimismo, los combustibles fósiles son un recurso limitado, lo que hace necesario aprovechar otro tipo de energías que no sean finitas, a corto plazo, y que su impacto ambiental sea nulo o mínimo, como es el caso de las energías renovables, siendo el aprovechamiento de la energía solar una de las estrategias más convenientes, debido a que México es un país que recibe anualmente una alta irradiación solar [1]. Uno de los desarrollos tecnológicos que ofrece ser una opción favorable para utilizarse con este propósito, son las celdas fotoelectroquímicas (PECs), ya que han sido ampliamente evaluadas en procesos como la conversión de energía solar a eléctrica y, en la fotoelectrólisis del agua para generar hidrógeno, que es potencialmente uno de los combustibles del futuro. Además, las PECs también han sido utilizadas en la fotodegradación de algunos contaminantes en aguas residuales [32]. Por otra parte, la eficiencia de las PECs en estos procesos, es dependiente de la composición del electrolito utilizado y, de los materiales empleados en sus dos componentes principales: el fotoánodo y el contraelectrodo.

Las celdas fotoelectroquímicas convencionales constan de un contraelectrodo, generalmente un alambre o lámina de platino, y un fotoánodo, constituido por un semiconductor tipo-n soportado sobre un conductor eléctrico, que al ser iluminado con una luz de energía mayor a su band gap, produce la fotogeneración de los pares electrón/hueco, donde los electrones son transportados por el conductor eléctrico hacia el contraelectrodo y, los huecos migran hacia la interfase semiconductor-electrolito, donde pueden llevar a cabo procesos de oxidación [16]. La eficiencia de la celda fotoelectroquímica y su aplicación estarán en función de las características fisicoquímicas, ópticas y eléctricas del material seleccionado para conformar el fotoánodo. Uno de los semiconductores más ampliamente utilizado como fotoánodo en celdas fotoelectroquímicas, es el dióxido de titanio [19], en su geometría nanoestructurada tubularmente, que facilita la separación de las cargas fotogeneradas y acelera el transporte direccional de los electrones [20-22], debido a la alta orientación

perpendicular respecto al sustrato que presentan los nanotubos, cuando son crecidos directamente sobre éste. Además, su bajo costo de fabricación, estabilidad química, mayor área superficial y, potencial catalítico, los hace fotoelectrodos convenientes para ser empleados en aplicaciones fotocatalíticas, fotoelectrocatalíticas y en conversión de energía solar a eléctrica [7, 19]. Asimismo, a diferencia de los materiales nanoparticulados, las películas de nanotubos de TiO₂ pueden ser crecidas directamente sobre una lámina de titanio mediante métodos potenciostáticos [11], mejorando de esta manera el contacto eléctrico entre el nanoestructura soporte y el conductor eléctrico; sin embargo, el amplio band gap del TiO₂, 3.0 y 3.2 eV para la fase rutilo y anatasa, respectivamente [45], limita su uso en aplicaciones prácticas utilizando energía solar, ya que sólo es aprovechada la región ultravioleta, que representa alrededor del 3 al 5 % del espectro solar [45], siendo desaprovechada la región visible, que es aproximadamente el 45 % de este espectro [46]. Por esta razón, las nanoestructuras basadas en TiO₂, como los nanotubos, han sido utilizadas como materiales soporte para semiconductores fotosensibles a la luz visible, que deben presentar un alineamiento favorable de bandas con el TiO₂. Algunos de estos semiconductores que han sido acoplados a los TNTs, son el CdS [19, 22, 24-26, 29, 38, 47], CdO [27], CdSe [48-51], PbS [52, 55], Sb₂S₃ [12, 56] y SnSe [57], siendo el CdS uno de los más utilizados, debido a que presenta un alto coeficiente de absorción en la región visible y un band gap de aproximadamente 2.4 eV [19, 28-30]. Aunque el CdS tiene estas grandes ventajas en comparación con otros materiales, su utilización es restringida debido a que es un compuesto altamente tóxico, pero si es utilizado en celdas fotoelectroquímicas aisladas o cerradas, como las celdas solares o reactores para generación de hidrógeno, su peligrosidad hacia el medio ambiente y a la salud humana sería prácticamente nula.

Por otra parte, la eficiencia de los fotoánodos basados en TNTs acoplados con CdS (TNTs-CdS), es afectada por parámetros como la cantidad, tamaño y distribución del calcógeno sobre los nanotubos, así como por el contacto eléctrico entre el CdS y el TiO₂. Dentro de los métodos más utilizados para acoplar CdS sobre los TNTs, se encuentra la deposición por baño químico secuencial (SCBD), también conocido como capa iónica de adsorción y reacción sucesiva (SILAR), que consiste en la inmersión de los nanotubos en una solución conteniendo sales de cadmio disueltas, como Cd(NO₃)₂ o CdCl₂, para que iones Cd²⁺ sean adsorbidos sobre la superficie de los nanotubos, removiendo el exceso de estos iones mediante enjuagues con agua o etanol, antes de que

los TNTs con Cd^{2+} adsorbido sean sumergidos en una solución de Na_2S , para llevar a cabo la reacción de formación de CdS, realizando otro enjuague y definiendo todo este proceso como un ciclo [19, 33, 39, 58, 59]. La cantidad de CdS acoplado por esta ruta se encuentra en función de la concentración de iones en las soluciones precursoras, el tiempo de inmersión y el número de ciclos, como es reportado en el trabajo realizado por X. Yang et al. [58]; sin embargo, a medida que la cantidad de calcogenuro es incrementada, ya sea variando concentraciones de iones en las soluciones precursoras (Fig. 1.1), los tiempos de inmersión (Fig. 1.2) o el número de ciclos (Fig. 1.3), la formación de aglomerados obstruyendo la boca de los nanotubos también es aumentada, decreciendo la respuesta fotocatalítica o fotoelectroquímica de los TNTs acoplados con CdS (TNTs-CdS) [19, 58].

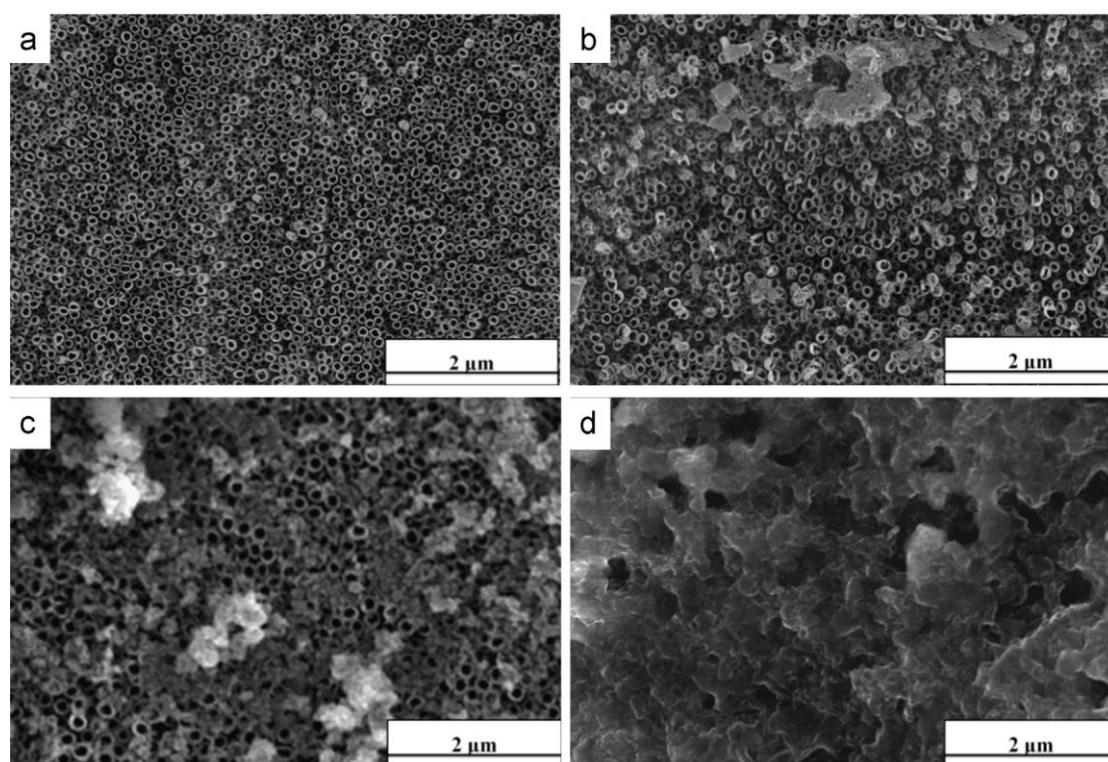


Figura 1.1. Imágenes de SEM mostrando el efecto de la concentración de las soluciones precursoras, al emplear el método de SILAR, en la cantidad y distribución de CdS acoplado sobre los nanotubos de TiO_2 (TNTs). (a) TNTs antes de la deposición; TNTs con CdS depositado, empleando como soluciones precursoras $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y Na_2S , a una concentración de: (b) 0.05 M; (c) 0.10 M; y (d) 0.20 M [58].

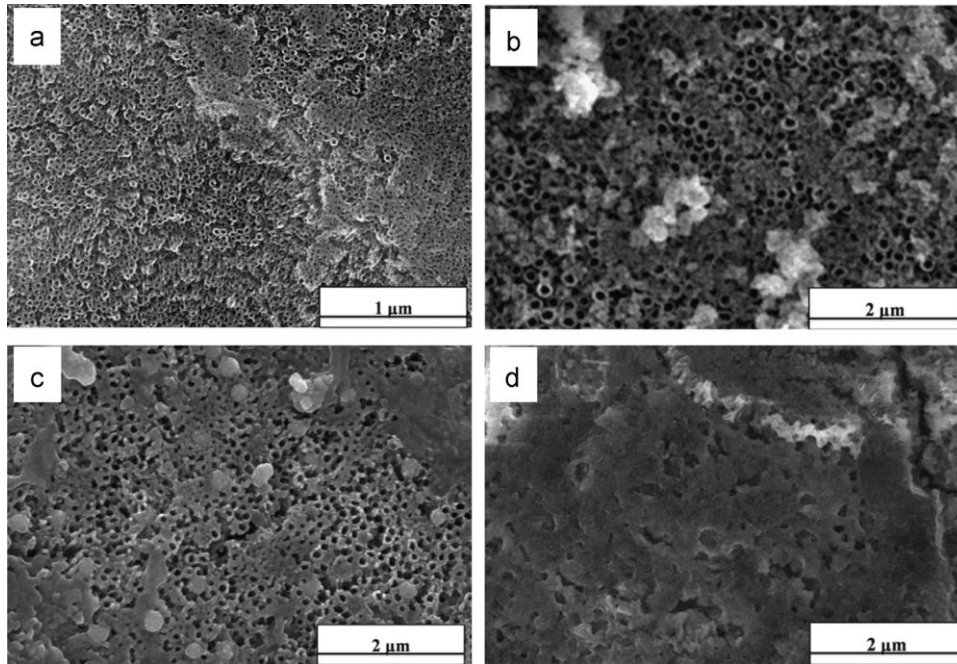


Figura 1.2. Imágenes de SEM mostrando el efecto del tiempo de inmersión en las soluciones precursoras, al emplear el método de SILAR, en la cantidad y distribución de CdS acoplado sobre los nanotubos de TiO_2 (TNTs). Los TNTs fueron sumergidos en las soluciones precursoras de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y Na_2S , a una concentración de 0.10 M, durante: (a) 3, (b) 5, (c) 7 y (d) 10 minutos [58].

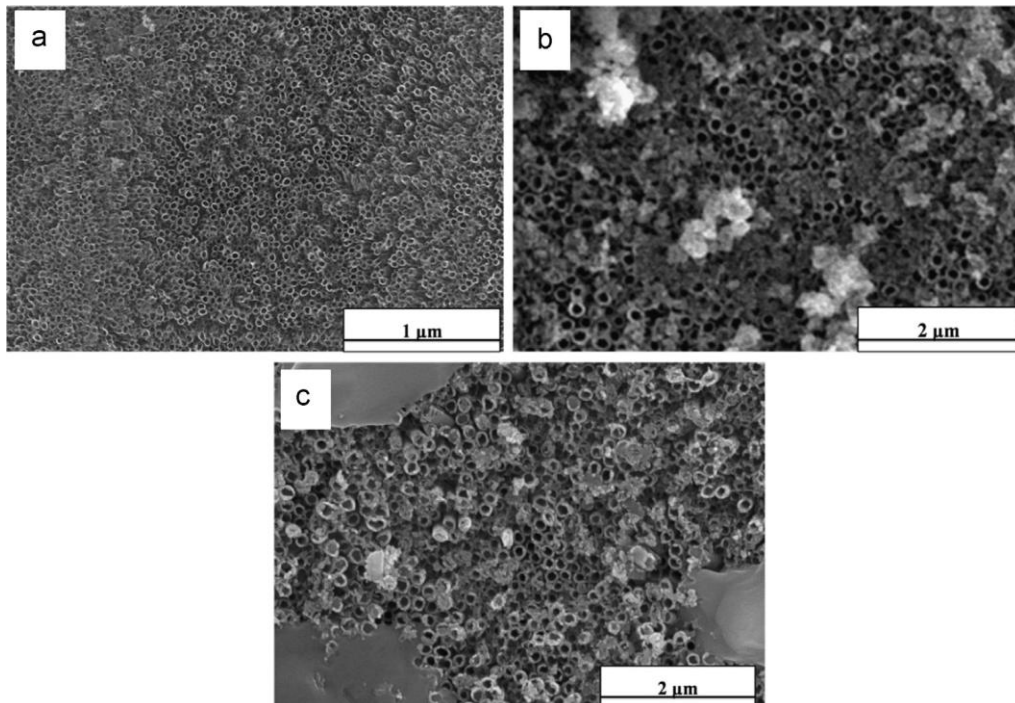


Figura 1.3. Imágenes de SEM mostrando el efecto del número de ciclos, al emplear el método de SILAR, en la cantidad y distribución de CdS acoplado sobre los nanotubos de TiO_2 (TNTs). Los TNTs fueron sumergidos durante 5 minutos en las soluciones precursoras de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y Na_2S , a una concentración de 0.10 M, por: (a) 6, (b) 10 y (d) 14 ciclos [58].

Para disminuir la cantidad de estos aglomerados, el método de SILAR ha sido asistido con sonicación [29, 59], mejorando la distribución del CdS sobre los TNTs (Fig. 1.4), pero quedando limitada hasta cierto número de ciclos, donde probablemente exista la formación de aglomerados aún con el uso de la sonicación, como sugieren los resultados de fotocorriente mostrados por X. Ma et al. [29], ya que después de 15 ciclos empleando la sonicación, la fotorespuesta en corriente comienza a decrecer, teniendo ésta un comportamiento similar para los nanotubos acoplados por 15 ciclos sin sonicación y los acoplados por 25 ciclos asistidos con sonicación.

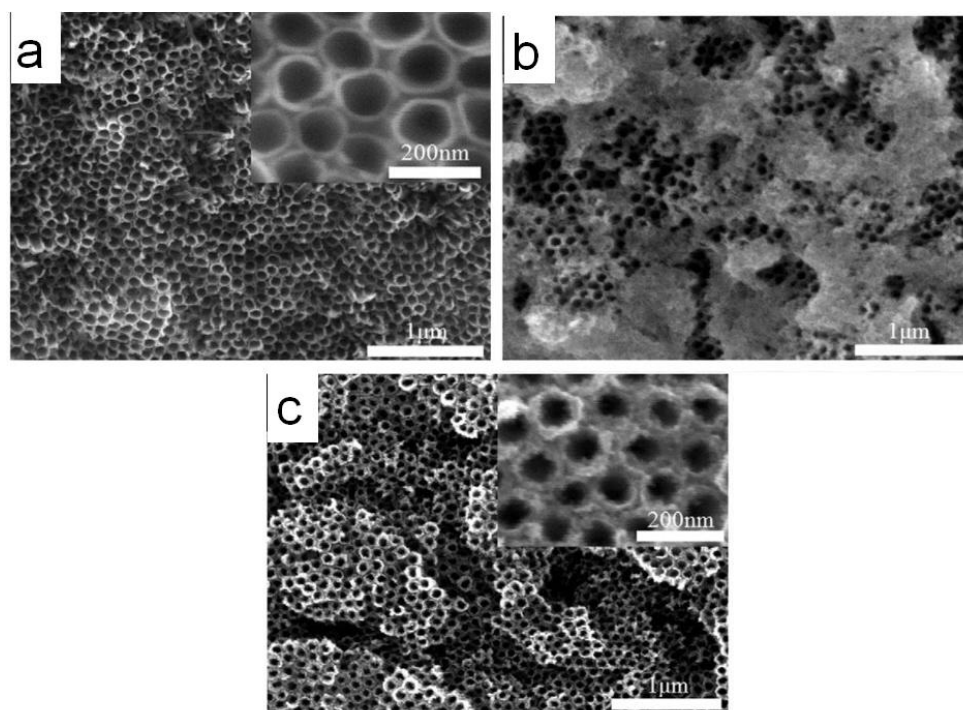


Figura 1.4. Imágenes de SEM de: (a) TNTs antes del acoplamiento de CdS; TNTs con CdS acoplado mediante el método de SILAR: (b) sin sonicación y (c) asistido con sonicación. Se emplearon 0.05 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y 0.05 M Na_2S como soluciones precursoras, sumergiendo los TNTs por 30 s en cada una, por 15 ciclos [29].

Otro de los métodos ampliamente utilizado en el acoplamiento de CdS sobre los TNTs es la electroreducción [30, 34, 35, 38], que consiste en emplear un sistema de dos o tres electrodos, utilizando a los TNTs como cátodo, sumergidos en un electrolito conteniendo azufre elemental y una sal de cadmio disueltos en dimetilsulfóxido (DMSO), donde al aplicar el potencial necesario para electroreducir el azufre, se obtienen iones S^{2-} que reaccionan con los iones Cd^{2+} cercanos a la superficie de los nanotubos, formando el calcogenuro [30, 34, 40]. En trabajos donde ha sido empleada la

electroreducción de azufre, como en el publicado por K. Xie et al. [34], se reporta que la cantidad de CdS sintetizada, depende de la concentración de azufre y de iones cadmio en el electrolito (Fig. 1.5), así como del tiempo de imposición de la corriente catódica (Fig. 1.6).

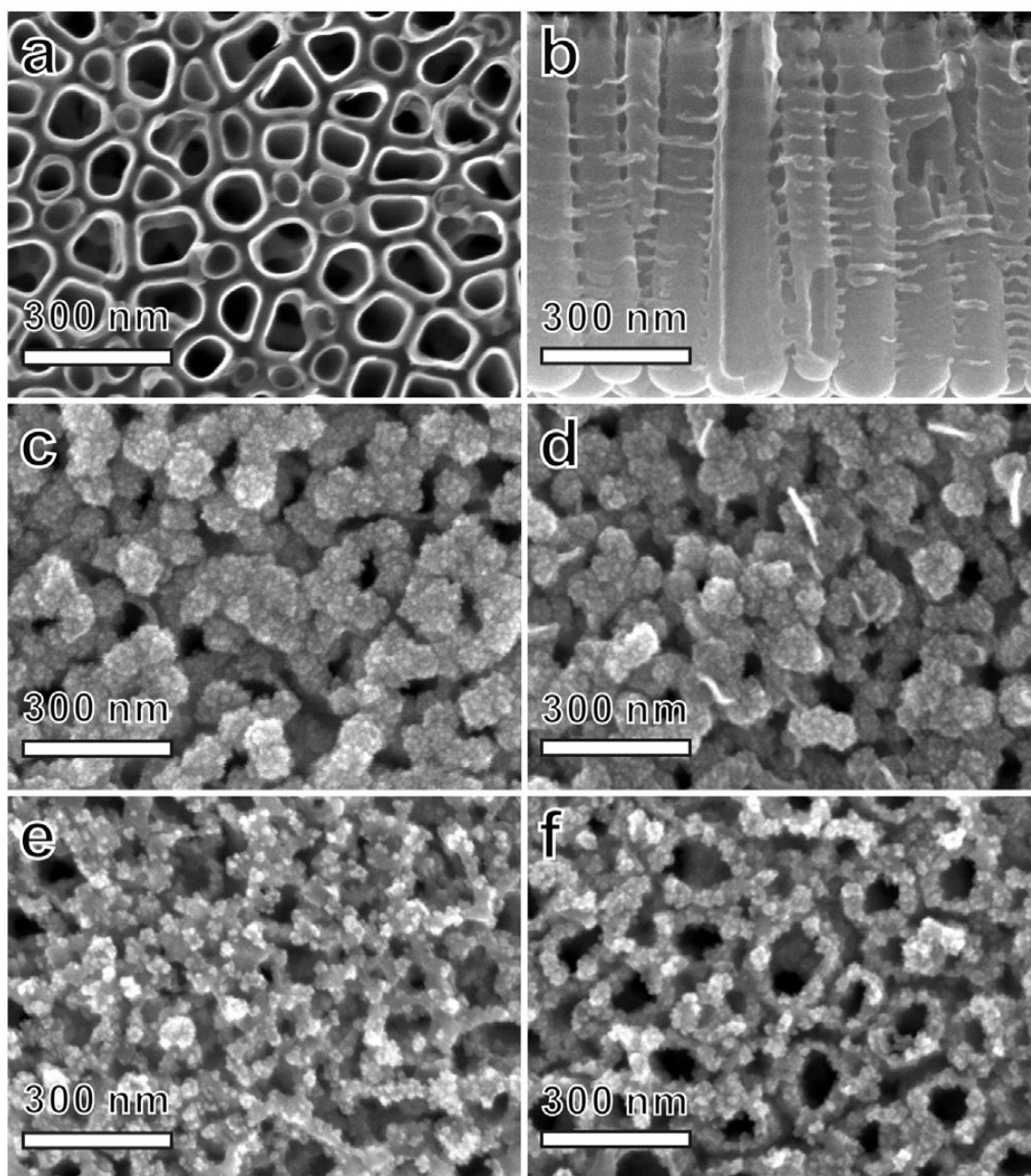


Figura 1.5. Imágenes de SEM mostrando el efecto de la concentración de azufre disuelto (S_d) y Cd^{2+} en el electrolito orgánico, al emplear el método de electroreducción, en la cantidad y distribución de CdS acoplado sobre los nanotubos de TiO_2 (TNTs). (a, b) TNTs antes de la deposición; TNTs con CdS depositado a partir de la electroreducción de S por 3 minutos, empleando electrolitos conteniendo: (c) 0.034 M S_d y 0.010 M Cd^{2+} ; (d) 0.010 M S_d y 0.010 M Cd^{2+} ; (e) 0.010 M S_d y 0.005 M Cd^{2+} ; y (f) 0.010 M S_d y 0.00125 M Cd^{2+} [34].

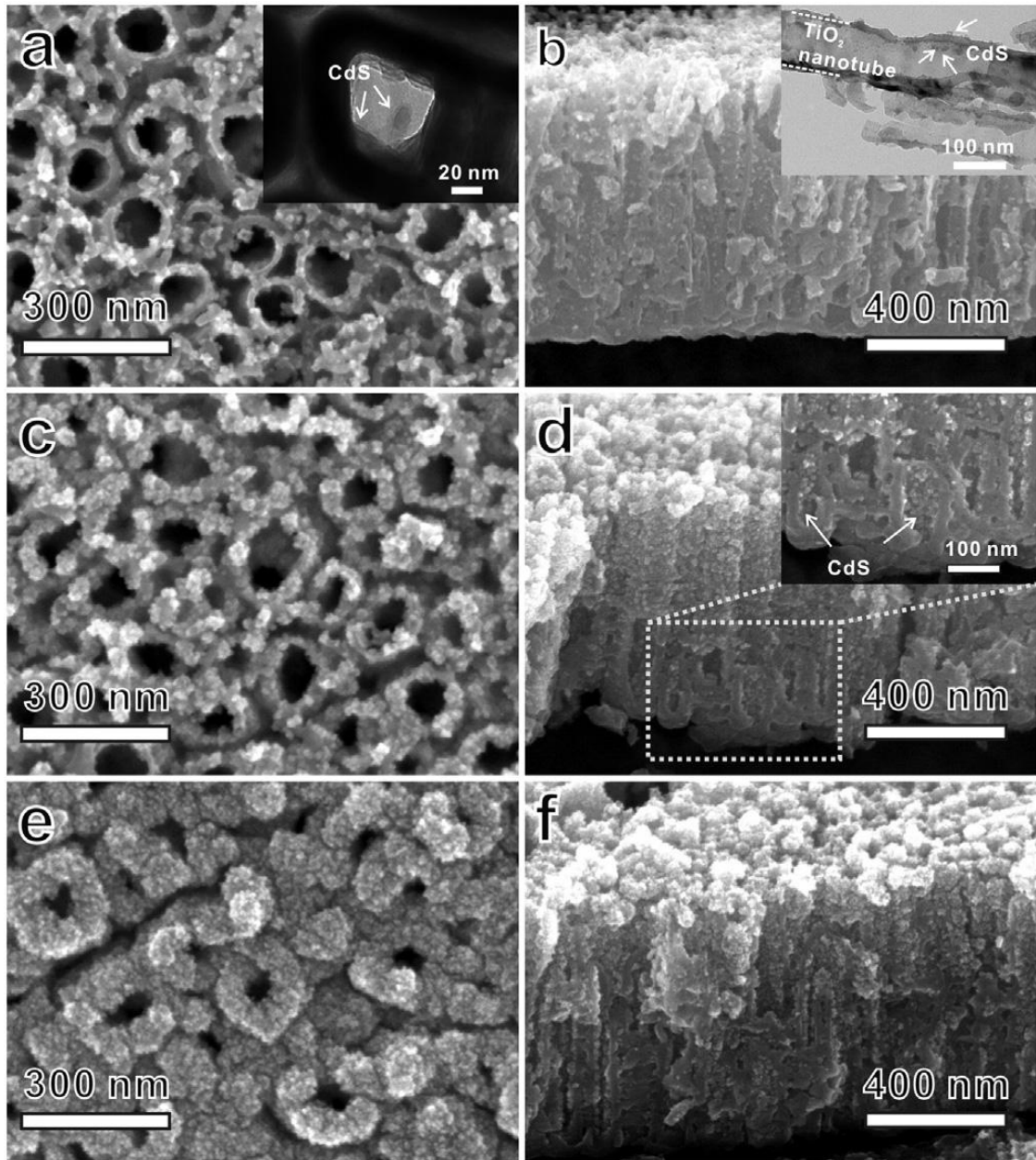


Figura 1.6. Imágenes de SEM mostrando el efecto del tiempo de imposición de la corriente catódica, al emplear el método de electroreducción, en la cantidad y distribución de CdS acoplado sobre los nanotubos de TiO₂ (TNTs). La deposición de CdS sobre los TNTs, fue llevada a cabo empleando un electrolito orgánico conteniendo 0.010 M S_d y 0.00125 M Cd²⁺, imponiendo una densidad de corriente catódica de 0.5 mA cm⁻² por: (a, b) 1, (c, d) 3 y (e, f) 5 minutos [34].

Además, al igual que en el método de SILAR, al incrementarse la cantidad de CdS inicia la formación de aglomerados sobre la superficie de los TNTs, disminuyendo la respuesta en fotocorriente de los electrodos, como es reportado en el trabajo de C. Wang et al. [35]. Debido a esto, la deposición electroquímica también ha sido asistida con

sonicación [30], mejorando la distribución, si el potencial catódico es aplicado hasta un límite de tiempo, ya que a pesar de la sonicación se forman aglomerados sobre la superficie de los TNTs, como se muestra en la Fig. 1.7, decreciendo el desempeño fotoelectroquímico de los nanotubos acoplados con CdS empleando la deposición sonoelectroquímica (electrodeposición asistida por sonicación [30]).

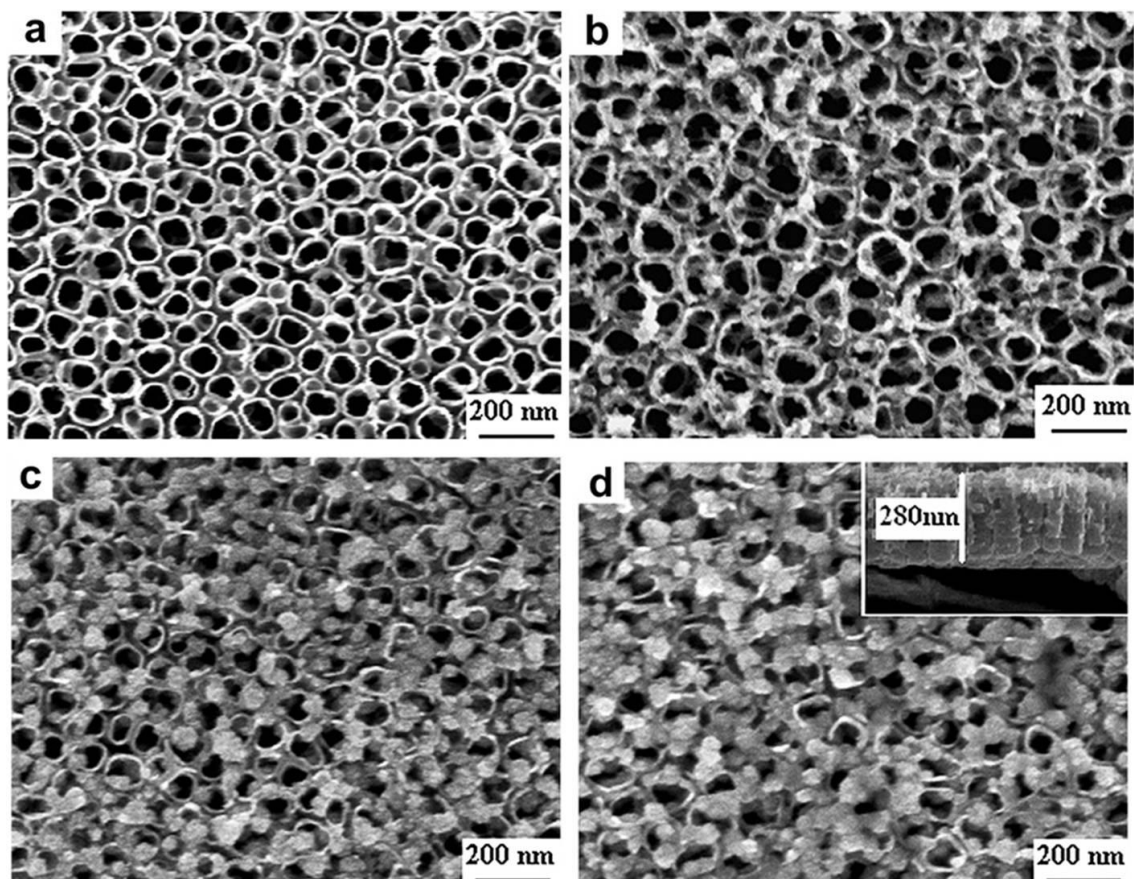


Figura 1.7. Imágenes de SEM de: (a) TNTs antes del acoplamiento de CdS; TNTs con CdS acoplado mediante el método de electroreducción asistido con sonicación, aplicando un potencial catódico durante: (b) 5, (c) 10 y (d) 15 minutos. Una solución conteniendo 0.05 M CdCl₂ y 0.10 M S disueltos en DMSO (dimetilsulfóxido), fue empleada como electrolito [30].

Por otra parte, como se ha descrito anteriormente, al emplear métodos como SILAR y electrodeposición para acoplar CdS sobre los TNTs, la distribución del calcogenuro sobre los nanotubos no puede ser controlada directamente, requiriendo la asistencia de otros procesos como la sonicación. Asimismo, debido a que ambos métodos están basados en la síntesis de CdS a partir de una reacción química entre los iones Cd²⁺ y S²⁻ presentes sobre la superficie de los TNTs, el contacto óhmico en la interfase de la heterounión óxido/calcogenuro podría ser débil, ocasionando que la velocidad en el

transporte y separación de cargas sea lenta [60]. Debido a esto, el método empleado en la síntesis y/o acoplamiento de CdS sobre los TNTs, tiene que garantizar una buena dispersión del calcogenuro sobre los TNTs, con el fin de aprovechar la gran área superficial que ofrece esta nanoestructura, así como asegurar un buen contacto óhmico en la interfase de la heterounión CdS/TiO₂. Una estrategia que permitiría obtener un mejor contacto eléctrico en esta heterounión, sería utilizando una ruta electroquímica/química (E/Q) similar a la desarrollada por Penner y su grupo para acoplar nanopartículas de CdS sobre superficies de grafito [42], que consiste básicamente en tres pasos: 1) electrodeposición de partículas de cadmio sobre la superficie de grafito, a partir de una solución acuosa conteniendo iones Cd²⁺, con lo que se garantiza un buen contacto eléctrico entre las partículas de cadmio y el sustrato conductor; 2) oxidación química o electroquímica de las partículas de Cd para transformarlas a CdO o Cd(OH)₂, y finalmente; 3) desplazamiento del O²⁻ o del hidroxilo (OH⁻) por el anión S²⁻, obteniéndose partículas de CdS fuertemente ancladas al grafito. Por esta razón, el empleo de una variante de esta estrategia resulta conveniente para mejorar el contacto óhmico entre las partículas de CdS y la nanoestructura de TiO₂. Además, la distribución, tamaño y cantidad de las partículas de CdS sobre los TNTs, estarían en función de los parámetros y condiciones utilizadas en el proceso de electrodeposición de las partículas de cadmio. Debido a esto, es necesario utilizar una técnica electroquímica que permita obtener una buena distribución, cantidad y tamaño de las partículas depositadas de Cd, con nula o mínima formación de aglomerados sobre la superficie de la estructura nanotubular. La electrodeposición pulsada ha mostrado cumplir con estos requerimientos, cuando ha sido utilizada para el acoplamiento de semiconductores [43, 57, 61], así como en la deposición de nanopartículas metálicas [62, 63], sobre los TNTs. Comparada con la electrodeposición continua, disminuye considerablemente la cantidad de aglomerados obstruyendo la boca de los nanotubos, e incrementa sobre sus paredes interiores y exteriores la cantidad de partículas depositadas [43]. Esta técnica consiste en aplicar un potencial catódico durante un período corto de tiempo, conocidos como potencial “on” (E_{on}) y tiempo “on” (t_{on}), respectivamente, suficiente para llevar a cabo la reducción de las especies electroactivas, siendo consecutivamente aplicado un potencial anódico por cierto tiempo, llamados potencial “off” (E_{off}) y tiempo “off” (t_{off}), respectivamente, para permitir la difusión de especies electroactivas hacia el interior de los nanotubos, e inhibir la formación de aglomerados a la entrada de éstos [43], siendo todo este proceso

un ciclo, por lo que las características de las partículas electrodepositadas estarán en función de estos cinco parámetros (E_{on} , t_{on} , E_{off} , t_{off} y número de ciclos), así como de la composición del electrolito. Por otra parte, para el segundo paso de la metodología híbrida, propuesta por Penner et al. [42], se ha reportado una oxidación incompleta de nanopartículas de cadmio con un radio mayor a 30 Å, cuando son oxidadas química o electroquímicamente en soluciones con pH cercano a 6 [64]. Un método simple utilizado por C. Danış et al. para oxidar películas de cadmio con un espesor entre 280 y 360 nm, es la oxidación térmica a una temperatura aproximada de 377 °C en presencia de aire [65], confirmándose una buena conversión de las películas de Cd a CdO, a partir de los difractogramas mostrados en su trabajo (Fig. 1.8).

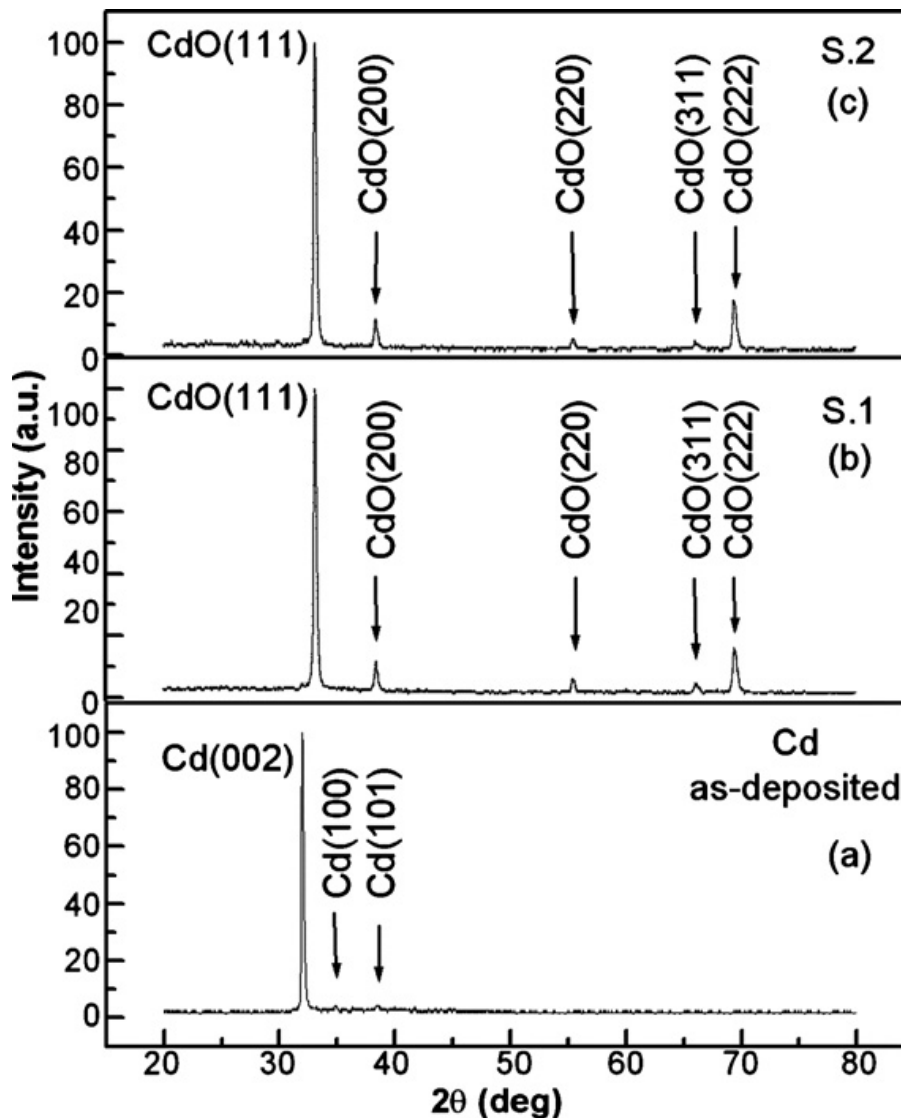


Figura 1.8. Difractogramas obtenidos por C. Danış et al. [65], para: (a) una película de Cd depositada sobre vidrio, mediante evaporación térmica en vacío de cadmio metálico, que fue (b) gradualmente y (c) súbitamente oxidada a 376 °C.

Finalmente, si el tercer paso de la ruta propuesta por Penner et al. [42], que consiste en desplazar el oxígeno del CdO por azufre para formar el sulfuro metálico, es llevado a cabo sólo por inmersión en solución, podría obtenerse un resultado similar al reportado para la oxidación de cadmio en este medio, es decir, una conversión parcial de CdO a CdS [66]. Para obtener una transformación óptima del óxido al calcogenuro, se ha empleado el tratamiento hidrotérmico en una autoclave conteniendo 50 mL 0.2 M Na₂S en solución acuosa, a una temperatura de 140 °C por 10 horas [28]. Otro método utilizado con este propósito, ha sido la sulfuración de Cd(OH)₂ en una atmósfera de H₂S gaseoso, a una temperatura de 300 °C durante 10 a 30 minutos [64, 67]. Esta ruta ofrece la ventaja de realizarse en menor tiempo, así como la posibilidad de obtener una mayor cristalinidad del CdS sintetizado, debido a la temperatura a la que es sometido durante el proceso de sulfuración, mostrando un mayor desempeño fotoelectroquímico los electrodos con CdS tratados a esta temperatura, comparado con el obtenido por estos mismos electrodos pero tratados a 150 °C [68]. Además, con esta ruta también sería posible controlar la reactividad del CdS, ya que una vez que la reacción de desplazamiento de O²⁻ por S²⁻ ha sido completada, el H₂S gaseoso, a 300 °C, tiende a descomponerse preferencialmente sobre las partículas de CdS, formando una capa protectora de azufre (con un espesor mayor a 30 Å) [69].

En la literatura sólo se ha encontrado una aproximación de la ruta híbrida propuesta por Penner y su grupo [42], para el acoplamiento de CdS sobre nanotubos, donde los pasos anteriormente descritos fueron utilizados con algunas modificaciones por G. Li et al. [28], quienes iniciaron con la electrodeposición de Cd sobre nanotubos de TiO₂, con una longitud cercana a 1.5 µm y un diámetro entre 60 y 100 nm, por tiempos entre 2 s y 60 s, a un potencial de -0.9 V vs. SCE, empleando una solución acuosa de 0.2 M CdCl₂, donde sumergieron los TNTs por 6 minutos bajo sonicación, antes de llevar a cabo la reducción electroquímica. Posteriormente, oxidaron térmicamente el Cd a 500 °C por una hora en aire y, finalmente, los TNTs con CdO fueron sometidos a una temperatura de 140 °C por 10 h, en una autoclave conteniendo 0.2 M Na₂S, para la conversión de CdO a CdS. Sin embargo, el CdS sintetizado mediante esta metodología, de acuerdo a los difractogramas mostrados por G. Li et al. [28] (Fig. 1.9), presenta baja cristalinidad y la cantidad de calcogenuro acoplado es poca, aún al tiempo más largo de electrodeposición de las partículas de Cd. Además, en estos difractogramas se observa un pico que no es mencionado en la discusión, con mayor intensidad para la muestra

donde el Cd fue electrodepositado por 60 s y cercano a $2\theta=33^\circ$, característico del plano de difracción (111) de la estructura cúbica del CdO [65], sugiriendo una transformación incompleta del óxido de cadmio al calcogenuro.

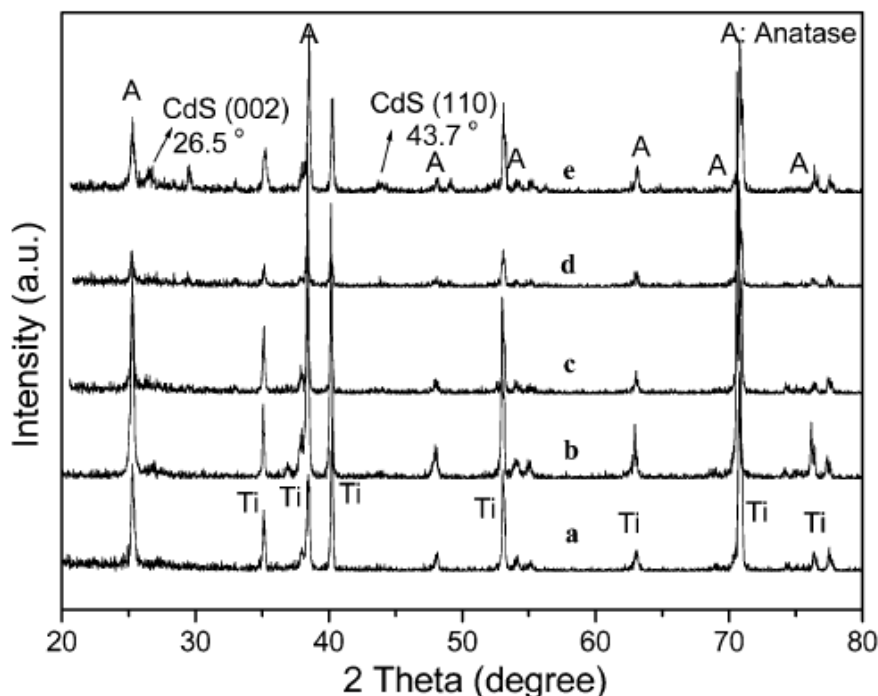


Figura 1.9. Difractogramas obtenidos por G. Li et al. [28], para los TNTs acoplados con CdS mediante su método propuesto, a partir de la electrodeposición de cadmio a -0.9 V vs. SCE por: (a) 2, (b) 5, (c) 15, (d) 30 y (e) 60 segundos.

Asimismo, aunque en las imágenes de SEM mostradas G. Li et al. [28] (Fig. 1.10), no se observa la formación de aglomerados sobre los TNTs, para la muestra donde el tiempo de electrodeposición fue de 60 s (Fig. 1.10 (h)), posiblemente exista un exceso de CdS formado alrededor de la entrada de los nanotubos, ya que de acuerdo a los resultados obtenidos por G. Li et al. [28], su respuesta en fotocorriente se ve disminuida, en comparación a la obtenida por los TNTs con Cd electrodepositado durante 30 s. Por lo anterior, es necesario encontrar una ruta que permita el acoplamiento de una mayor cantidad de CdS, con buena distribución para evitar la formación de aglomerados alrededor y sobre la boca de los nanotubos, que asegure la sulfuración total del óxido y una mayor cristalinidad en el calcogenuro.

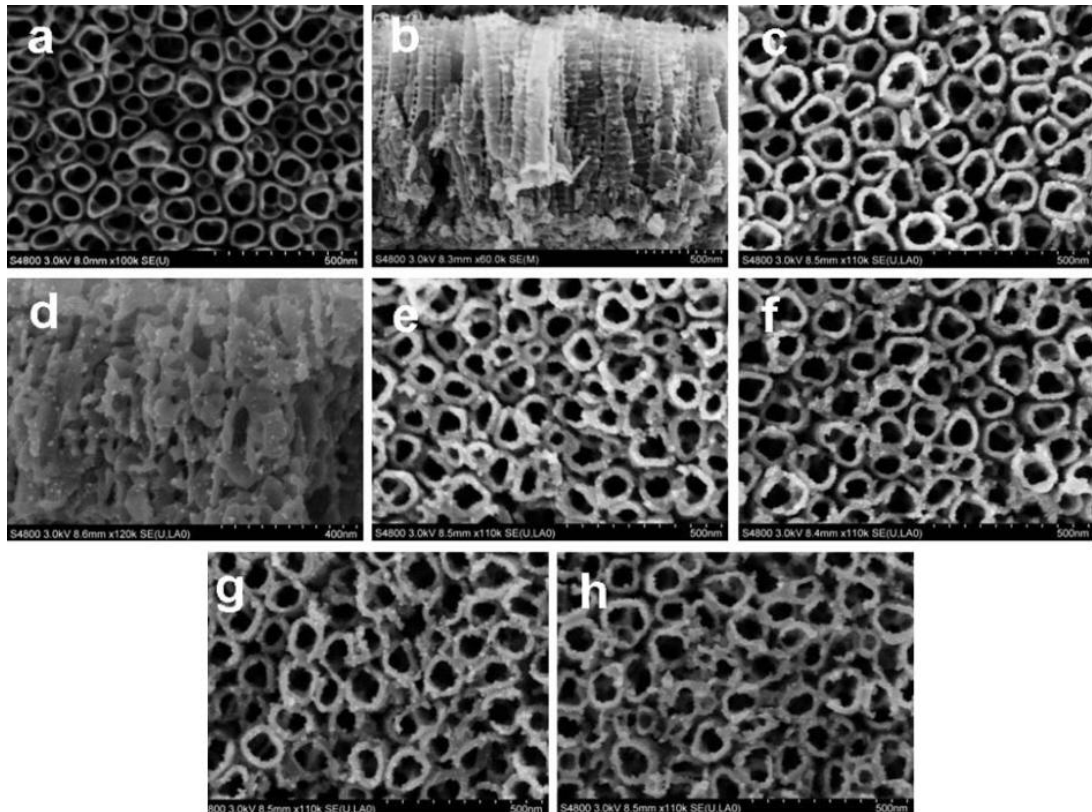


Figura 1.10. Imágenes de SEM obtenidas por G. Li et al. [28], para: (a, b) los TNTs antes de la deposición de CdS; los TNTs acoplados con CdS mediante su método propuesto, a partir de la electrodeposición de cadmio a -0.9 V vs. SCE por: (c, d) 2, (e) 5, (f) 15, (g) 30 y (h) 60 segundos.

Por esta razón, para obtener partículas de CdS sintetizadas directamente sobre la estructura nanotubular de TiO_2 , con mejor distribución, cristalinidad y contacto óhmico, que las obtenidas al emplear métodos químicos convencionales, una estrategia híbrida basada en el método de Penner et al. [42], es propuesta en este trabajo de tesis, consistiendo en los siguientes pasos: 1) las partículas de cadmio son electrodepositadas pulsadamente, sobre TNTs previamente formados y tratados térmicamente; 2) los TNTs con cadmio electrodepositado son tratados térmicamente en aire a 400 °C, para oxidar el cadmio a óxido de cadmio y; 3) los TNTs con óxido de cadmio son sulfurados en una atmósfera conteniendo H_2S gaseoso a 350 °C, para obtener partículas de CdS con alta cristalinidad, buena dispersión y un contacto eléctrico directo con la nanoestructura soporte.

Asimismo, resulta conveniente llevar a cabo un estudio sistemático de los pasos involucrados en el método electroquímico/térmico/químico propuesto; principalmente en el paso fundamental de esta estrategia, que es la electrodeposición de las partículas de cadmio sobre los nanotubos de TiO_2 , ya que las características de los cristales de CdS sintetizados estarán en función de las obtenidas para estas partículas metálicas y, a su vez, su diámetro, distribución, morfología y cantidad, pueden modificarse a partir de los parámetros y condiciones empleadas en la electrodeposición pulsada, como la composición del electrolito, potenciales aplicados, duración de los pulsos “on” y “off”, así como el número de ciclos empleados.

1.2 Hipótesis.

Las características de las partículas de CdS acopladas sobre los nanotubos de TiO_2 (TNTs), dependerán de las variables operacionales utilizadas en el electrodeposito pulsado de las partículas de cadmio. De esta manera surge la siguiente hipótesis:

La selección adecuada de las propiedades del electrolito, que favorezca el llenado de los TNTs y; el estudio sistemático de la electrodeposición pulsada de cadmio sobre los TNTs, permitirán sintonizar las variables operacionales requeridas para obtener partículas de CdS con un tamaño, cantidad y distribución adecuados para aprovechar la extensa área superficial que ofrece la nanoestructura tubular, dando como resultado un fotoelectrodo activo a la luz visible, con características y propiedades convenientes para ser utilizado como fotoánodo en una celda fotoelectroquímica. La etapa inicial de esta estrategia en la síntesis de CdS, asegura un mejor contacto eléctrico entre el TiO_2 y el calcogenuro, comparado con el obtenido por métodos donde sólo se involucran reacciones químicas, como el método de SILAR.

1.3 Objetivos.

1.3.1 Objetivo general.

Encontrar las propiedades del electrolito y las variables operacionales convenientes, para llevar a cabo la electrodeposición pulsada de cadmio sobre nanotubos de TiO_2 , que junto a dos procesos adicionales al electroquímico, permitan obtener nanopartículas de CdS con buena dispersión, alta cristalinidad y fuertemente ancladas a la nanoestructura tubular, asegurando un buen contacto eléctrico en la interfase óxido/calcoenuro.

1.3.2 Objetivos específicos.

- Obtener nanotubos de TiO_2 (TNTs) con las características más convenientes para ser utilizados como sustrato soporte, de las partículas de CdS y otros semiconductores fotoactivos a la luz visible.
- Evaluar la influencia de la tensión superficial del electrolito, en la electrodeposición pulsada de cadmio sobre los TNTs.
- Caracterizar voltamperométricamente la electrodeposición de cadmio sobre los TNTs.
- Establecer la dependencia del tamaño, cantidad, distribución y uniformidad de las nanopartículas de Cd sobre los TNTs, con los parámetros empleados en la electrodeposición pulsada.
- Llevar a cabo la conversión total de las partículas de cadmio a CdS, encontrando las condiciones convenientes a emplear en los pasos que completan la estrategia híbrida propuesta.
- Evaluar las propiedades ópticas, eléctricas y el desempeño fotoelectroquímico de los TNTs-CdS, en una celda fotoelectroquímica de tres electrodos, y compararlas con las obtenidas por un electrodo sintetizado mediante un método convencional.

- Sintetizar a partir de la modificación del último paso en la ruta propuesta, partículas de CdO@CdS tipo “core@shell”, que permitan extender el espectro de absorbancia en la región visible, de fotoelectrodos basados en materiales nanoestructurados de TiO₂ (nanofibras y nanotubos).
- Evaluar el efecto de la nanoestructura soporte en el desempeño fotoelectroquímico de electrodos basados en TiO₂-CdO@CdS.
- Acoplar Sb₂S₃ sobre los TNTs empleando la ruta propuesta, que permita validar la utilización de esta estrategia híbrida en la síntesis de otros calcogenuros.
- Evaluar el desempeño fotoelectroquímico de los nanotubos de TiO₂, acoplados con calcogenuros empleando la estrategia híbrida propuesta, siendo empleados como fotoánodos en una celda fotoelectroquímica tipo H, para la producción de hidrógeno.

CAPÍTULO

II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Mediciones de tensión superficial.

Las mediciones de tensión superficial de los electrolitos, se realizaron con un Tensiómetro K12 marca KRÜSS, empleando un anillo de platino.

2.2 Obtención de los nanotubos de TiO₂ (TNTs), utilizados en la síntesis de CdS, mediante la estrategia híbrida y empleando el método de SILAR, así como sustratos soporte para las partículas de CdO@CdS, Sb₂S₃ y CdS@Sb₂S₃, acopladas empleando la ruta electroquímica/térmica/química.

Los TNTs fueron obtenidos por anodización potencioestática de láminas de titanio (Alfa Aesar, 0.25 mm de espesor, 99.5 % de pureza), previamente desengrasadas por medio de sonicación en acetona por 10 minutos. La anodización fue llevada a cabo en una celda de dos electrodos durante 4 h a 55 V, empleando un electrolito conteniendo 0.1 M NH₄F y 10 % H₂O en etilenglicol. Un filamento de Pt fue utilizado como contraelectrodo. El electrolito fue agitado a 1100 rpm con una barra magnética durante el anodizado. Después de la oxidación anódica, las muestras fueron lavadas con agua y etanol, posteriormente secadas en aire y tratadas térmicamente en una atmósfera de aire a 450 °C por 30 minutos, a una rampa de calentamiento de 10 °C/min; siendo sometidas al finalizar este tratamiento, a sonicación en agua por 10 minutos.

2.3 Obtención de las nanofibras de TiO₂ (TNFs).

Las nanofibras de TiO₂ (TNFs), fueron obtenidas por corrosión hidrotérmal de láminas de titanio [7], previamente pulidas químicamente en una solución acuosa conteniendo 5% de ácido oxálico, a 100 °C por 2 horas. El tratamiento hidrotérmal fue llevado a cabo utilizando un autoclave conteniendo 15 mL 30 % H₂O₂ y 15 mL 10 M NaOH, a 100 °C por 48 horas. Después del tratamiento anterior, las láminas fueron lavadas con agua y secadas a temperatura ambiente, para posteriormente ser sumergidas en una solución 0.1 M HCl por 2 horas, lavadas con agua y secadas a 100 °C por 1 hora.

Finalmente, las láminas fueron tratadas térmicamente bajo una atmósfera de aire a 450 °C por 30 minutos, a una rampa de 10 °C/min.

2.4 Electrodeposición de las partículas de Cd y Sb.

La electrodeposición pulsada de las partículas metálicas sobre los TNTs, fue llevada a cabo utilizando potenciostatos/galvanostatos marca AUTOLAB. El modelo PGSTAT302N fue empleado en la síntesis de las partículas de CdS, Sb₂S₃ y en el estudio preliminar para la síntesis de CdS@Sb₂S₃. Asimismo, el modelo PGSTAT100N fue utilizado para la síntesis de las partículas de CdO@CdS. La electrodeposición se realizó en una celda convencional de tres electrodos, con los TNTs como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel saturado (SCE, 0.24 V vs. NHE) como electrodo de referencia, siendo utilizados como contraelectrodos: i) carbón vítreo, en el primer estudio mostrado sobre la síntesis de CdS mediante la estrategia híbrida, variando de 1000 a 4000 el número de ciclos aplicados; ii) alambre de platino, en la síntesis de las partículas de CdO@CdS; y iii) placa de platino, en la electrodeposición de las partículas de Cd y Sb, en el estudio preliminar mostrado en el capítulo VII de esta tesis.

2.5 Deposición de CdS sobre los TNTs mediante el método de SILAR.

El acoplamiento de CdS empleando el método de SILAR, consistió en sumergir primeramente durante un minuto, los TNTs en 40 mL de una solución 0.05 M CdSO₄ (70:30 agua:etanol, %v), posteriormente fueron enjuagados con etanol y consecutivamente sumergidos en 40 mL de una solución 0.05 M Na₂S (70:30 agua:etanol, %v), siendo retirados de esta solución después de un minuto y enjuagados nuevamente con etanol; repitiendo 6 veces todo este proceso (6 ciclos), ya que a un número mayor de ciclos, la cantidad de aglomerados obstruyendo la entrada de los nanotubos, era incrementado considerablemente. Una vez obtenidos los TNTs acoplados con CdS empleando el método de SILAR (SI_TNTs-CdS), fueron secados en aire y posteriormente sulfurados en un reactor de vidrio, bajo una mezcla de gases compuesta por 15% H₂S/H₂, a un flujo de 1 mL/s, empleando una rampa de calentamiento para el reactor de 10 °C/min, hasta alcanzar los 350 °C, manteniendo esta temperatura por 30 minutos.

2.6 Caracterización de los electrodos.

Las mediciones de difracción de rayos de X (XRD) en haz rasante, empleando un ángulo de 1.5° , se llevaron a cabo empleando un: 1) Bruker-D8 Advance X-ray powder diffractometer, con radiación $\text{Cu K}\alpha$, en la geometría de haces paralelos, utilizando un espejo Göebel en el haz primario y, el detector operando en el modo 0-D, para la caracterización mostrada en el capítulo IV; y un 2) Panalytical Empyrean diffractometer, con radiación $\text{Cu K}\alpha$, equipado con un detector multicanal (PIXcel 3D), para la caracterización mostrada en el capítulo VI. El tamaño, distribución y morfología de las partículas de CdS acopladas sobre los TNTs, así como el estudio por EDS (resultados mostrados en los capítulos III y IV), fueron analizados con un microscopio electrónico de alta resolución, HR-SEM (JEOL JSM-7600F) y, un FE-SEM S-5500 Hitachi; mientras que un microscopio electrónico de barrido Supra40 ZEISS, fue utilizado para el análisis de los electrodos estudiados en el capítulo VI. La longitud y diámetro de los TNTs, así como el tamaño de las partículas acopladas, fueron estimadas realizando 20 mediciones en las imágenes de SEM, empleando el software *ImageJ 1.48v* (Wayne Rasband, National Institutes of Health, USA, <http://imagej.nih.gov/ij>). Las mediciones de absorbancia mostradas en el capítulo V y VII, se realizaron empleando un espectrofotómetro, marca VARIAN CARY UV-Vis-NIR, equipado con el accesorio Praying Mantis para reflectancia difusa (Harrick Scientific Products, Inc.), utilizando un espejo como estándar para la medición de la línea base; mientras que los espectros mostrados en el capítulo VI, fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer-Lambda 1050, equipado con una esfera de integración. Los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) mostrados en el capítulo IV, fueron realizados utilizando un equipo VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con sistema de ultra alto vacío (UHV), equipado con una fuente de rayos X de $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486.7 \text{ eV}$), y un detector multicanal CLAM4, acoplado con un cañón de iones de argón; en tanto que los mostrados en el capítulo VI, fueron obtenidos empleando un instrumento Thermo VG ESCALAB 250, equipado con lentes magnéticas, un monocromador micro-focalizado, y una fuente de rayos X de $\text{Al K}\alpha$.

2.7 Evaluación (foto)electroquímica y por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

2.7.1 TNTs, TNTs-CdS (obtenidos por la estrategia híbrida y por el método de SILAR).

La caracterización (foto)electroquímica cuyos resultados fueron discutidos en el capítulo V de esta tesis, fue llevada a cabo en una celda de tres electrodos, equipada con una ventana de cuarzo de 1.23 cm^2 (área de los TNTs expuesta al electrolito), para permitir la iluminación (Fig. 2.1). Un electrodo de sulfatos saturado (SSE, 0.64 V vs. NHE), fue utilizado como electrodo de referencia y, una barra de grafito (Alfa Aesar 99.99 %) como contraelectrodo. Una solución acuosa 1 M Na_2S fue empleada como electrolito, siendo agitada y burbujeada con N_2 durante la experimentación. La fuente de iluminación fue un Newport Q Housing (modelo 60025), equipado con una lámpara de arco de 100 W Xe, a una densidad de potencia de 100 mW/cm^2 . Un potenciostato/galvanostato modelo Epsilon marca BAS, acoplado a una computadora personal, fue empleado para aplicar el potencial requerido y registrar la respuesta obtenida en términos de corriente. Las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), fueron llevadas a cabo empleando un potenciostato/galvanostato EG&G PAR (modelo 283), acoplado a un analizador de frecuencias Solartron (modelo SI 1260). El electrolito, el contraelectrodo y electrodo de referencia, así como la celda, utilizados en la caracterización foto(electroquímica), fueron también empleados en las mediciones por EIS, llevadas a cabo en la oscuridad, al potencial de circuito abierto (OCP), con una amplitud de perturbación sobre el potencial de medición de $\pm 10 \text{ mV}$, en el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 0.01 Hz. Antes de cada medición por EIS, el electrolito fue burbujeado con $\text{N}_{2(\text{g})}$ por 30 minutos.

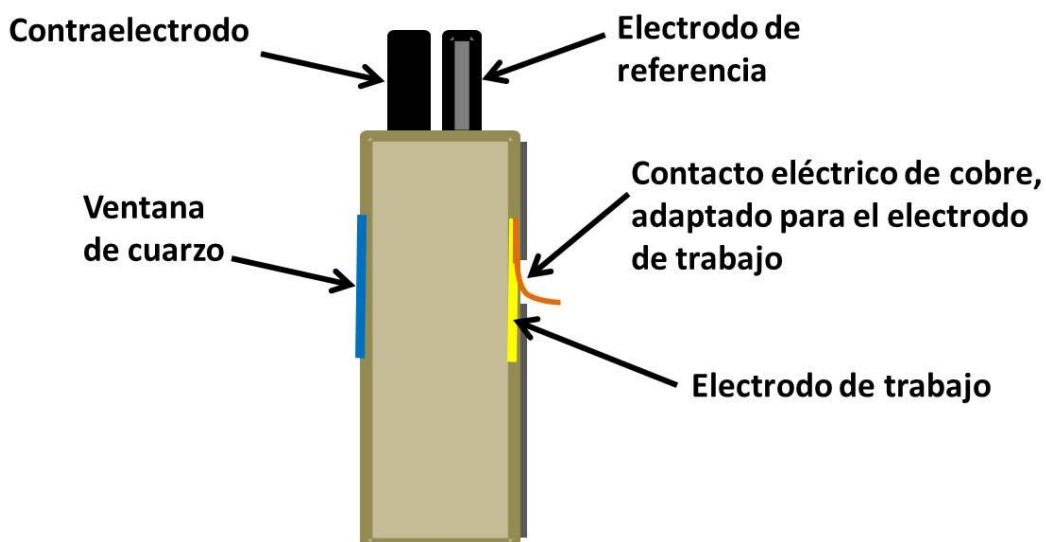


Figura 2.1. Celda convencional de tres electrodos. Los componentes de la celda se encuentran indicados en la figura.

2.7.2 TNTs, TNFs, TNTs-CdO@CdS y TNFs-CdO@CdS (obtenidos al variar el último paso de la estrategia híbrida propuesta).

La caracterización foto(electroquímica) discutida en el capítulo VI de esta tesis, fue llevada a cabo en una celda tipo H, equipada con una ventana de cuarzo en el compartimento adaptado para el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, siendo el segundo compartimento adaptado sólo para el contraelectrodo (Fig. 2.2). Un electrodo de calomel saturado (SCE), fue utilizado como electrodo de referencia, un alambre de Pt como contraelectrodo y, los fotoelectrodos basados en TNTs y TNFs como electrodos de trabajo, a una distancia de 6.25 cm del contraelectrodo, con un área expuesta a iluminación de 3.23 cm². Una solución acuosa conteniendo 0.2 M Na₂S + 0.3 M Na₂SO₃ fue empleada como electrolito. Como fuente luminosa se empleó un simulador solar (Newport), calibrado a 1 sol de iluminación (AM 1.5, 100 mW/cm²). Un potenciostato/galvanostato marca CH Instruments 660C, fue utilizado para aplicar el potencial requerido. Las señales de corriente y potencial fueron almacenadas en una computadora personal acoplada al potenciostato. Las mediciones de EIS fueron llevadas a cabo empleando un potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB, modelo PGSTAT100N, equipado con un analizador de respuesta en frecuencia (FRA), aplicando un potencial de 0 V vs. SCE, con una amplitud de perturbación de ± 10 mV respecto a este potencial, en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 1 Hz. La caracterización por EIS se realizó en la oscuridad, utilizando la celda tipo H, el

contraelectrodo, electrodo de referencia y, el electrolito descritos en la caracterización foto(electroquímica) de los electrodos basados en TNTs y TNFs.

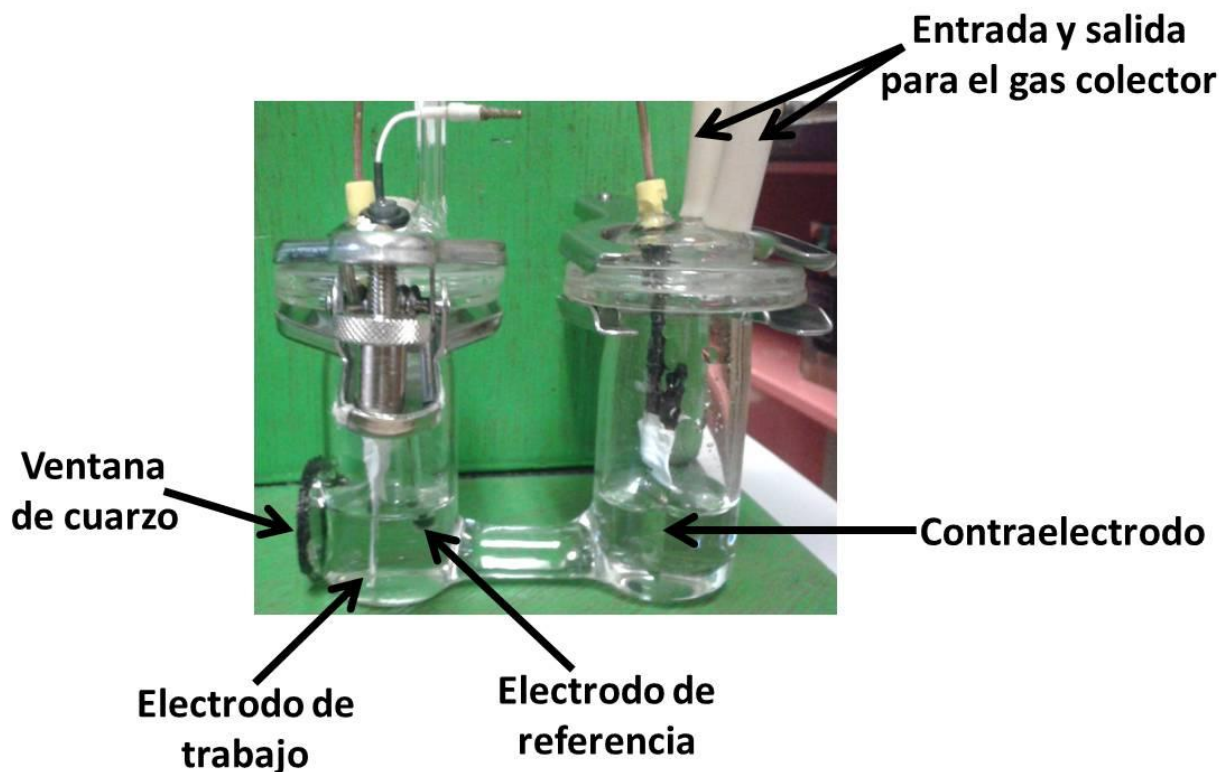


Figura 2.2. Celda tipo H. Los componentes de la celda se encuentran indicados en la figura.

2.7.3 TNTs-CdS, TNTs-Sb₂S₃ y TNTs-CdS@Sb₂S₃ (obtenidos a partir de modificar el primer paso en la ruta electroquímica/térmica/química propuesta).

La evaluación del desempeño fotoelectroquímico y generación de hidrógeno, mostrada en el capítulo VII de esta tesis, fue llevada a cabo empleando la celda tipo H descrita en el punto anterior (2.7.2). Una placa de Pt fue utilizada como contraelectrodo, un electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl; 0.21 V vs. NHE) como electrodo de referencia y, los fotoelectrodos basados en TNTs, con un área expuesta al electrolito de 3 cm², como electrodos de trabajo. Una solución conteniendo 0.5 M Na₂SO₄ y 0.1 M C₆H₈O₇ (ácido cítrico), fue empleada como electrolito, la cual fue burbujeada con N_{2(g)} durante 5 minutos antes de cada experimento. La fuente de iluminación fue un Newport Q Housing (modelo 60025), equipado con una lámpara de arco de 100 W Xe, a una

densidad de potencia de 100 mW/cm^2 . Un potenciostato/galvanostato marca Bas-Epsilon, fue empleado para aplicar el potencial requerido. Las señales de corriente y potencial fueron almacenadas en una computadora personal, acoplada al potenciostato. La cantidad de hidrógeno generado en el contraelectrodo, fue medida empleando un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-8A), utilizando $\text{N}_{2(\text{g})}$ como gas colector para el $\text{H}_{2(\text{g})}$ producido.

CAPÍTULO

III

EVALUACIÓN DE LA MODIFICACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS NANOTUBOS A PARTIR DE LAS CONDICIONES UTILIZADAS EN SU SÍNTESIS, Y ESTUDIO DEL EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL ELECTROLITO EN LA ELECTRODEPOSICIÓN DE CADMIO.

3.1 Determinación de los parámetros iniciales experimentales para la obtención de los nanotubos de TiO_2 (TNTs).

Las características morfológicas de la nanoestructura tubular como longitud y diámetro son factores importantes del desempeño fotoelectroquímico de electrodos basados en el acoplamiento de CdS sobre TNTs. Nanotubos de longitud corta no proveen suficiente área para depositar una mayor cantidad de nanopartículas de CdS, mientras que en nanotubos muy largos la resistencia al transporte de carga es incrementada, induciendo más sitios de recombinación, afectando la eficiencia del fotoelectrodo [70, 71]. El tamaño requerido dependerá de la aplicación final del fotoelectrodo, por ejemplo, para celdas solares fotoelectroquímicas se han obtenido las mejores eficiencias al emplear nanotubos con una longitud de 20 μm [70], pero al utilizar estas nanoestructuras en la fotodegradación de anaranjado de metilo, la eficiencia incrementa cuando la longitud aumenta de 2.6 a 5 μm , teniendo prácticamente el mismo valor para esta última longitud y para nanotubos crecidos hasta 18.5 μm [72]. Generalmente, cuando es utilizado el método de electrodeposición o de electroreducción de azufre, para acoplar nanopartículas metálicas o semiconductores del tipo calcogenuros, respectivamente, se emplean nanotubos con una longitud entre 400 nm y 2.5 μm , con diámetros en el intervalo de 80 a 170 nm [27, 28, 34, 37, 38, 57, 61, 73, 74]. Un diámetro con estas dimensiones evita que la entrada de los nanotubos sea obstruida por las partículas formadas a su alrededor. Asimismo, los parámetros morfológicos de nanotubos crecidos electroquímicamente sobre láminas de titanio, dependen de las condiciones de anodizado, como voltaje, composición del electrolito, duración y temperatura [71], así como de la pureza y dimensiones de la lámina de titanio [75]. Debido a esto, fue necesario realizar un estudio del efecto de las variables en el proceso de anodizado, sobre las características morfológicas de nanotubos crecidos sobre las láminas de titanio disponibles en el

laboratorio, con un largo de 2.5 cm, un ancho de 2 cm y un espesor de 0.5 mm, para determinar los parámetros y condiciones a emplear en el proceso de anodizado, bajo las cuales sean obtenidos nanotubos con características convenientes para ser utilizados como matriz soporte.

Las investigaciones previamente realizadas en el laboratorio sobre el crecimiento potencioestático de películas de nanotubos de TiO_2 , así como el impacto de la composición del electrolito y de los parámetros de anodizado, en su desempeño fotoelectroquímico [76], permitieron seleccionar las primeras condiciones y variables de experimentación a utilizar para este estudio. Por esta razón, debido a que los TNTs crecidos en electrolitos basados en etilenglicol, conteniendo ciertos porcentajes de H_2O y NH_4F , mostraron el mejor desempeño fotoelectroquímico, asociado a la inserción de iones F^- y al dopado con C del TiO_2 , el estudio fue iniciado considerando un electrolito con estas características. Asimismo, en estudios previos se obtuvieron nanoestructuras con clara morfología tubular, al emplear este tipo de electrolitos e imponer un voltaje de 30 V durante 2 h [11, 76], por lo que estos parámetros se tomaron como base, para llevar a cabo este estudio a mayores voltajes y tiempos de anodizado.

3.2 Efecto de las variables en el proceso de anodizado de las placas de Ti, sobre las características morfológicas de los TNTs.

Para estudiar el efecto del tiempo sobre el diámetro y longitud de los nanotubos de TiO_2 , se utilizó inicialmente, un electrolito conteniendo 0.05 M NH_4F y 10% H_2O en etilenglicol; las láminas de titanio fueron anodizadas en este electrolito a 30 V por: 2 horas (Fig. 3.1(a)), 4 horas (Fig. 3.1(b)), 6 horas (Fig. 3.1(c)) y 8 horas (Fig. 3.1(d)). En la tabla 3.1 se muestran las longitudes y diámetros alcanzados por los TNTs recién formados al variar el tiempo de anodizado.

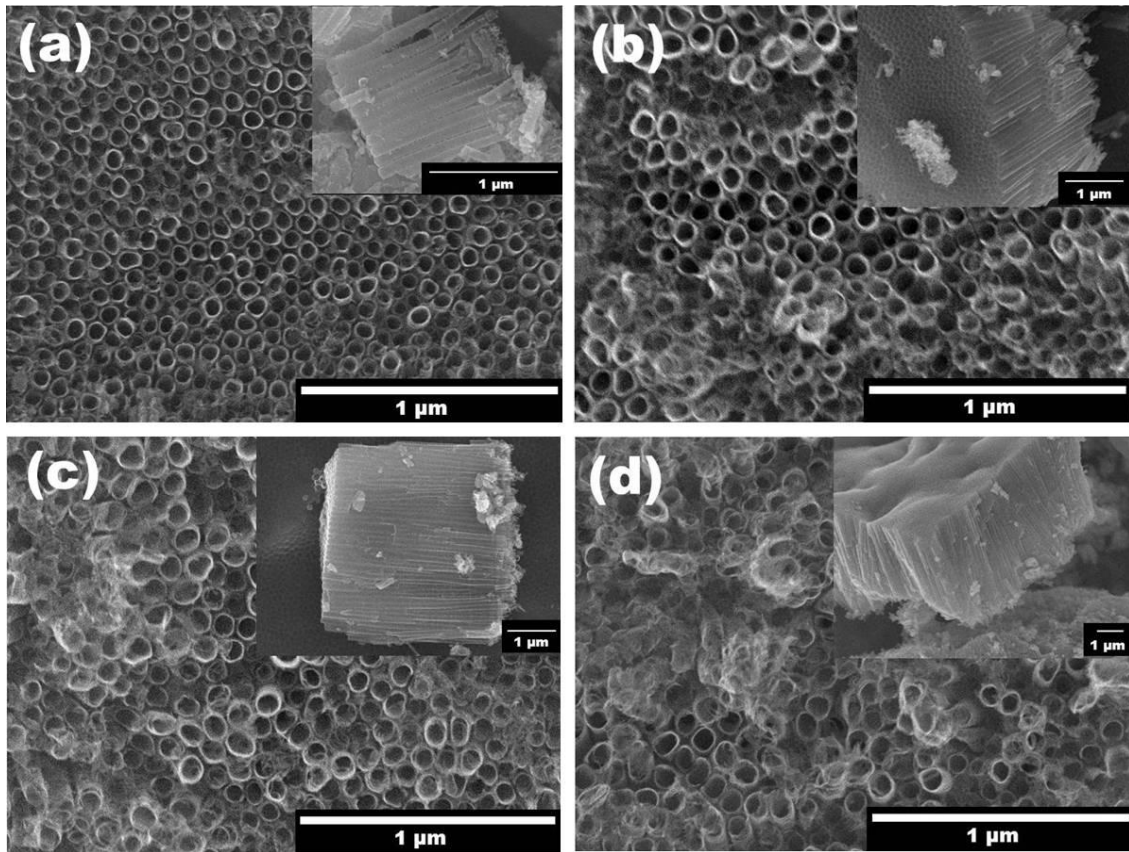


Figura 3.1. Imágenes de SEM obtenidas para las películas de nanotubos de TiO_2 recién formados, crecidos en un electrolito conteniendo 0.05 M NH_4F y 10 % H_2O en etilenglicol, a 30 V durante: (a) 2, (b) 4, (c) 6 y, (d) 8 horas.

Tabla 3.1. Variación de la longitud y diámetro interior de los nanotubos de TiO_2 recién formados, respecto al tiempo de anodizado, estimados de las imágenes de SEM mostradas en la Fig. 3.1.

Tiempo (h)	Longitud* (μm)	Diámetro interior* (nm)
2	1.4 ± 0.10	58 ± 2.9
4	2.4 ± 0.05	58 ± 2.56
6	3.9 ± 0.07	64 ± 6.41
8	4.3 ± 0.14	66 ± 6.57

*Los valores obtenidos representan el promedio de 20 mediciones realizadas sobre las imágenes de SEM mostradas en la Fig. 3.1, utilizando el software *ImageJ 1.48v*.

Los resultados mostrados en la figura 3.1 y tabla 3.1, indican que cuando el tiempo de anodizado es incrementado, se aumenta la longitud de los nanotubos; pero la estructura superficial de éstos se ve afectada por la formación de precipitados en forma de pasto nanométrico, siendo más evidentes para los TNTs anodizados por 8 horas (Figura 3.1(d)). De esta manera, debido a que no fue aumentada la longitud y diámetro de los TNTs significativamente, al variar el tiempo de anodizado de 2 a 8 horas, se decidió incrementar el voltaje para obtener TNTs de mayor diámetro y longitud.

Al aumentar el voltaje de 30 V (Fig. 3.2(a)) a 60 V (Fig. 3.2(b)) por 2 h, empleando como electrolito 0.05 M NH_4F y 10% H_2O en etilenglicol, la longitud y diámetro aumentan, pero se obtiene una película con estructura nanoporosa, debida a la baja agresividad del electrolito [76]; por lo tanto, la concentración de NH_4F fue incrementada y la concentración de H_2O disminuida en un 5 %. A pesar de que la longitud y diámetro de los TNTs fueron aumentados considerablemente (Tabla 3.2), se presentó formación de precipitados sobre la superficie nanotubular (Fig. 3.2(c) y 3.2(d)). Se intentó eliminar estos precipitados siguiendo el método empleado por Lai et al. [77], sin éxito; por esta razón, se incrementó el porcentaje de agua al 10 %, logrando erradicar los precipitados, aumentando el diámetro promedio de los TNTs hasta 110 nm (Tabla 3.2), pero disminuyendo significativamente su longitud. Además, al utilizar un voltaje de 60 V por 2 h (Fig. 3.2(f)), la película de TNTs se comienza a desprender del sustrato de titanio por las orillas. Al disminuir el voltaje a 55 V y aumentar el tiempo a 4 h (Fig. 3.2(e)), se obtienen TNTs con mayor longitud y diámetro, así como menor desprendimiento del sustrato, que al utilizar 60 V de voltaje (Tabla 3.2). Por lo anteriormente descrito, y debido a que presentan las características morfológicas convenientes, los TNTs crecidos a 55 V por 4 h, en un electrolito conteniendo 0.1 M NH_4F y 10% H_2O en etilenglicol, se emplearán como la nanoestructura soporte para ser acoplada con CdS empleando una ruta electroquímica/térmica/química. Para disminuir la resistencia de la película del óxido formada por los nanotubos, que podría afectar considerablemente la electrodeposición de cadmio, se incrementó la cristalinidad y conductividad de los TNTs mediante tratamiento térmico, a una temperatura de 450 °C en presencia de aire durante 30 minutos (rampa de 10 °C/min). Bajo estas condiciones, los TNTs presentaron un diámetro y longitud promedio de 100 nm y 5 micrómetros, respectivamente.

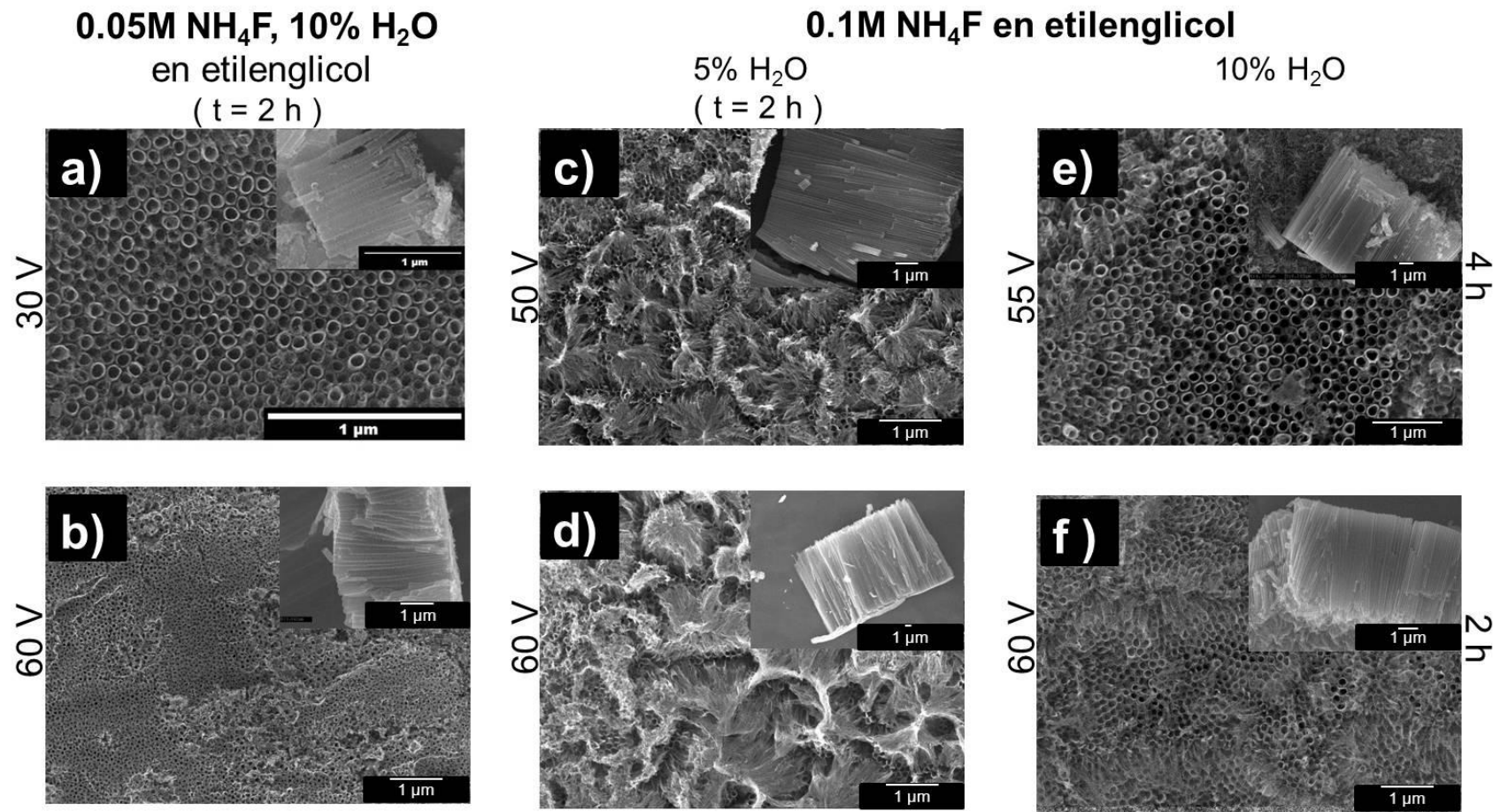


Figura 3.2. Imágenes de SEM obtenidas para las películas de nanotubos de TiO₂ recién formados, crecidas a las condiciones indicadas en la figura. Insertada en cada imagen, se encuentra la vista longitudinal de la película.

Tabla 3.2. Variación de la longitud y diámetro interior de los nanotubos de TiO₂ recién formados, en función de la concentración de NH₄F, H₂O, voltaje y tiempo de anodizado, estimados de las imágenes de SEM mostradas en la Figura 3.2.

[NH₄F] (M)	[H₂O] (%)	Voltaje (V)	Tiempo (h)	Longitud* (μm)	Diámetro interior* (nm)
0.05	10	30	2	1.4 ± 0.10	58 ± 2.9
		60	2	3.60 ± 0.08	67 ± 10.6
0.10	5	50	2	11.50 ± 0.12	75 ± 15.8
		60	2	14.00 ± 0.07	79 ± 13.1
0.10	10	55	4	7.5 ± 0.14	110 ± 10.4
		60	2	6 ± 0.12	109 ± 6.9

*Los valores obtenidos representan el promedio de 20 mediciones realizadas sobre las imágenes de SEM mostradas en la Fig. 3.2, utilizando el software *ImageJ 1.48v*.

3.3 Estudio voltamperométrico de la electrodeposición de cadmio sobre los TNTs.

Para elucidar el potencial al que inicia el electrodepósito de Cadmio en los TNTs, se llevó a cabo una caracterización voltamperométrica, sobre TNTs previamente formados y tratados térmicamente a 450 °C, empleando una solución acuosa de pH=2, conteniendo 2 mM CdSO₄ y 100 mM Na₂SO₄, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mVs⁻¹ (Fig. 3.3). El barrido de potencial inició en 0 V vs SCE hacia potenciales más negativos, apareciendo inicialmente un incremento de corriente de reducción (Fig. 3.3, zona *a*), que puede ser atribuida al llenado de estados superficiales y trampas del TiO₂ [78]; así como a la reducción del Ti(IV) a Ti(III) [79]; a potenciales más negativos, la corriente presenta otro incremento, formando un pico ancho (Fig. 3.3, zona *b*), pico que no aparece en ausencia de iones Cd(II) (Fig. 3.4), por lo que es asociado con la reducción de Cd²⁺ a Cd⁰. A un potencial de aproximadamente -0.87 V vs SCE, se presenta otro incremento de corriente, debido al proceso de reducción de protones [78]. Cuando el potencial es invertido, se presenta la formación de un pico bien definido (Fig.

3.3, zona *c*), indicando la oxidación del cadmio previamente depositado sobre los TNTs, ya que este pico tampoco se presenta en ausencia de iones Cd(II) (Fig. 3.4). Los potenciales a emplear en la electrodeposición de cadmio sobre TNTs, serán más negativos que -0.79 V vs SCE, potencial al que inicia la reducción de iones cadmio en el sistema utilizado.

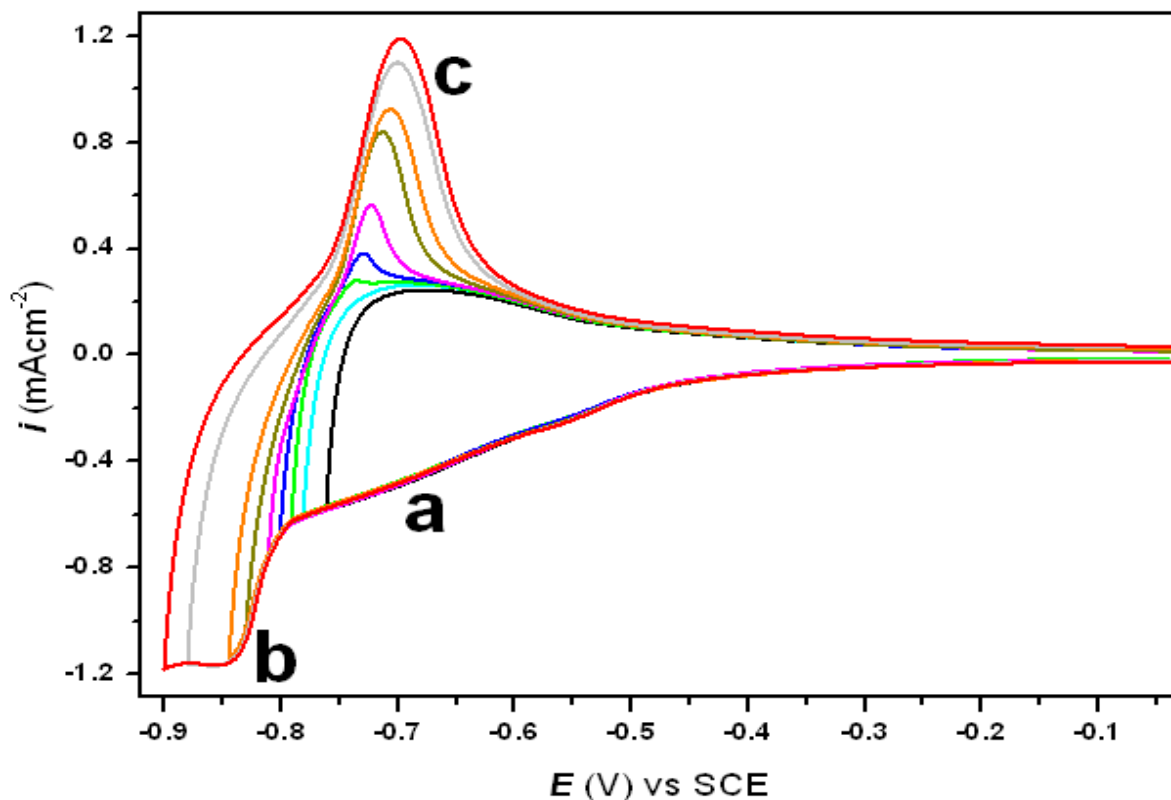


Figura 3.3. Voltamperogramas obtenidos en una solución acuosa de pH=2, conteniendo 2 mM CdSO₄ y 100 mM Na₂SO₄, a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹, para los nanotubos de TiO₂ previamente formados por anodización a 55 V y tratados térmicamente a 450 °C. El barrido de potencial se inicia en dirección negativa, desde 0 V vs SCE hacia diferentes potenciales de inversión.

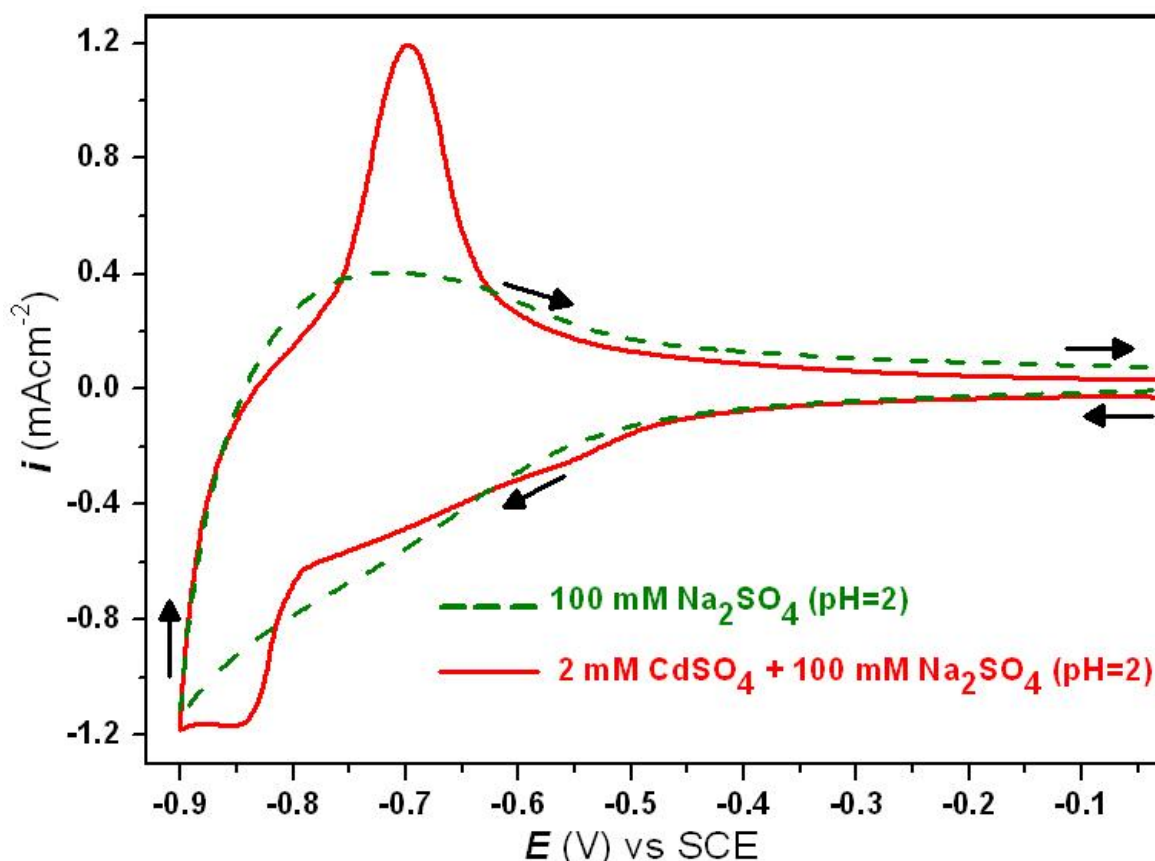


Figura 3.4 Caracterización voltamperométrica ($\nu=20 \text{ mVs}^{-1}$) sobre los nanotubos de TiO_2 , previamente formados por anodización a 55 V y tratados térmicamente a 450 °C; en las soluciones acuosas indicadas en la figura.

3.4 Efecto de la tensión superficial del electrolito, en la electrodeposición pulsada de cadmio sobre los TNTs.

Para llevar a cabo la electrodeposición de cadmio sobre los TNTs, se seleccionó el método de electrodeposición pulsada, con el cual es posible controlar el tamaño de las partículas electrodepositadas, modificando los parámetros de electrodeposición como potencial impuesto (potencial “on”) y, variando los tiempos de electrodeposición (tiempo, “on” (t_{on})) y tiempos de apertura de la celda (tiempo, “off” (t_{off})) en el proceso [80]. Asimismo, el utilizar pulsos permite que la capa de difusión se relaje, llegando nuevamente cierta cantidad de especie electroactiva a la interfase, por el gradiente de concentración, lo cual depende directamente del tiempo “off” proporcionado.

Debido a que con los primeros parámetros empleados para la electrodeposición pulsada de cadmio sobre los TNTs seleccionados, no fue posible detectar Cd en los espectros de

EDS, se decidió llevar a cabo esta parte del estudio con los nanotubos de menor longitud y diámetro, utilizando los TNTs crecidos en un electrolito conteniendo 0.05 M NH_4F y 10 % H_2O en etilenglicol, a 30 V por 2 h, que presentan una longitud y diámetro promedio de 1.36 μm y 58 nm, respectivamente.

En la figura 3.5 se muestra, a manera de ejemplo, una superficie de TNTs previamente sometidos a 450 °C, en la que se electrodepositó cadmio empleando un electrolito conteniendo 2 mM CdSO_4 + 100 mM Na_2SO_4 en agua (pH = 2), imponiendo un potencial “on” de -845 mV vs. SCE, un $t_{\text{on}} = 0.05$ s, un $t_{\text{off}} = 0.5$ s, por 500 ciclos. Los cuadros indican las zonas donde se realizó el estudio mediante la técnica de EDS, empleando 5 kV, donde el haz de electrones interactúa sólo con la superficie de la muestra y, 10 kV, donde el haz de electrones penetra la película de los TNTs. Los resultados del porcentaje en peso de cadmio detectado (tabla 3.3), indicaron que el electrodeposito de cadmio se estaba llevando a cabo en mayor proporción sobre la superficie de los TNTs, ya que al aumentar la energía del haz de electrones, no se detectó cadmio en el interior de los TNTs en cinco zonas analizadas. Este comportamiento podría indicar que el electrolito no penetró al interior de los TNTs, fenómeno asociado a una alta tensión superficial. Por esta razón, se estudió el efecto de la adición de etanol o dodecil sulfato de sodio (DSS), sobre la tensión superficial del electrolito y la electrodeposición de cadmio. Al agregar 30 % en volumen (v) de etanol ó 8.3 mM de DSS al electrolito, la tensión superficial disminuye, con respecto al electrolito inicial, en un 58 % y 53 % (tabla 3.4), respectivamente. Asimismo, los resultados obtenidos mediante la técnica de EDS y aplicando una energía de 5 y 15 kV, a dos muestras de TNTs con cadmio electrodepositado a un potencial “on” de -900 mV vs SCE, un $t_{\text{on}} = 0.20$ s, un $t_{\text{off}} = 1$ s, por 1000 ciclos, empleando los electrolitos conteniendo 30 % v de etanol (Fig. 3.6, Tabla 3.5) y 8.3 mM de surfactante (Fig. 3.7, Tabla 3.5), mostraron la presencia de cadmio en la superficie y en el interior de los TNTs, indicando que la disminución de la tensión superficial del electrolito, favoreció el llenado de los TNTs.

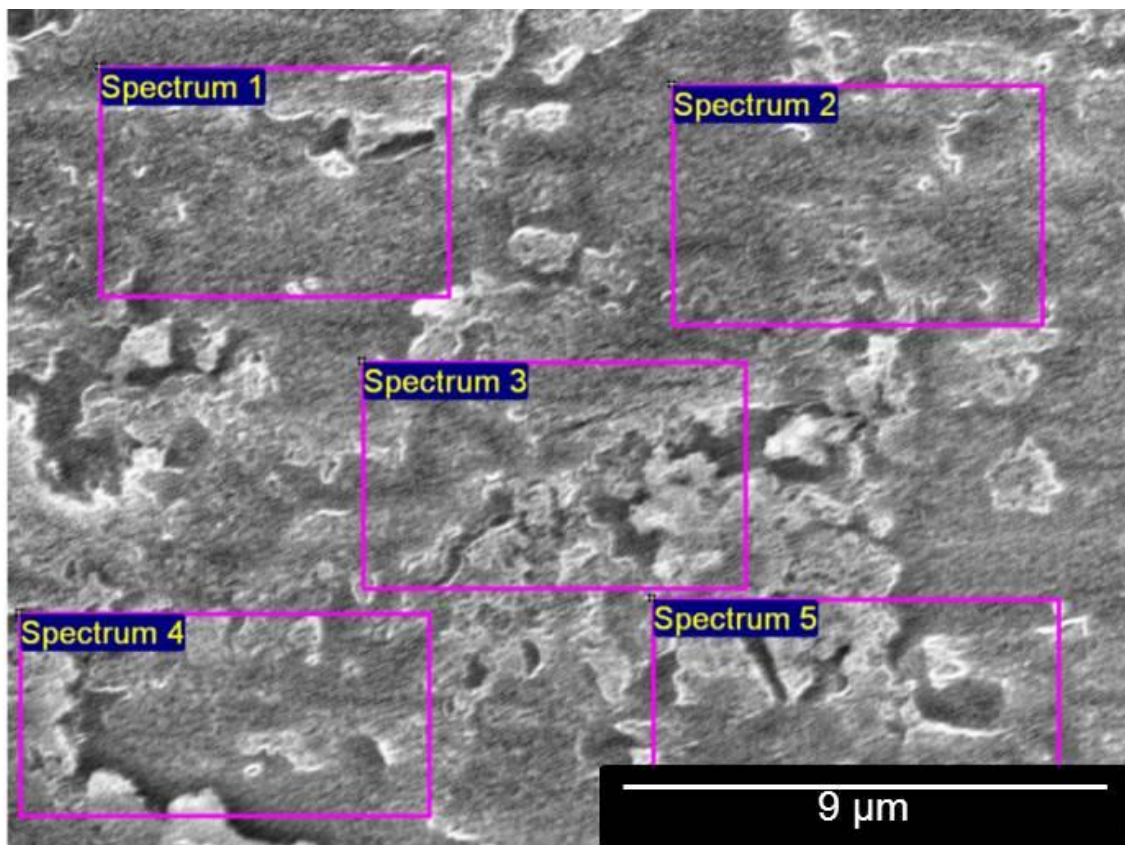


Figura 3.5. Imagen de SEM de la superficie externa de los nanotubos de TiO_2 (TNTs) con cadmio electrodepositado, empleando una solución conteniendo 2 mM CdSO_4 + 100 mM Na_2SO_4 en agua (pH = 2), imponiendo un potencial “on” de -845 mV vs SCE, un $t_{\text{on}} = 0.05$ s, un $t_{\text{off}} = 0.5$ s, por 500 ciclos. Los cuadros indican las zonas estudiadas mediante la técnica de EDS, empleando 5 kV y 10 kV.

Tabla 3.3. Porcentajes en peso del cadmio, detectado en cada una de las 5 zonas indicadas en la Figura 3.5 (cuadros rosas), mediante la técnica de EDS, empleando 5 kV y 10 kV.

Voltaje (kV)	Zona (No. de espectro)	Cd (%w)
5	1	5.56
	2	2.90
	3	8.89
	4	-0.68
	5	1.17
10	1	0.17
	2	-0.01
	3	-0.05
	4	-0.06
	5	0.21

Tabla 3.4. Valores de tensión superficial obtenidos experimentalmente, para los electrolitos indicados en la tabla, medidos a temperatura ambiente.

Electrolito	γ^* (mN/m)
H₂O	71 \pm 0.05
2 mM CdSO₄ + 100 mM Na₂SO₄ (H₂O)	60 \pm 0.12
2 mM CdSO₄ + 100 mM Na₂SO₄ (70 H₂O : 30 Etanol, %v)	35 \pm 0.02
2 mM CdSO₄ + 100 mM Na₂SO₄ (H₂O) / 8.3 mM DSS	32 \pm 0.08

*Promedio y desviación estándar, número de mediciones=10

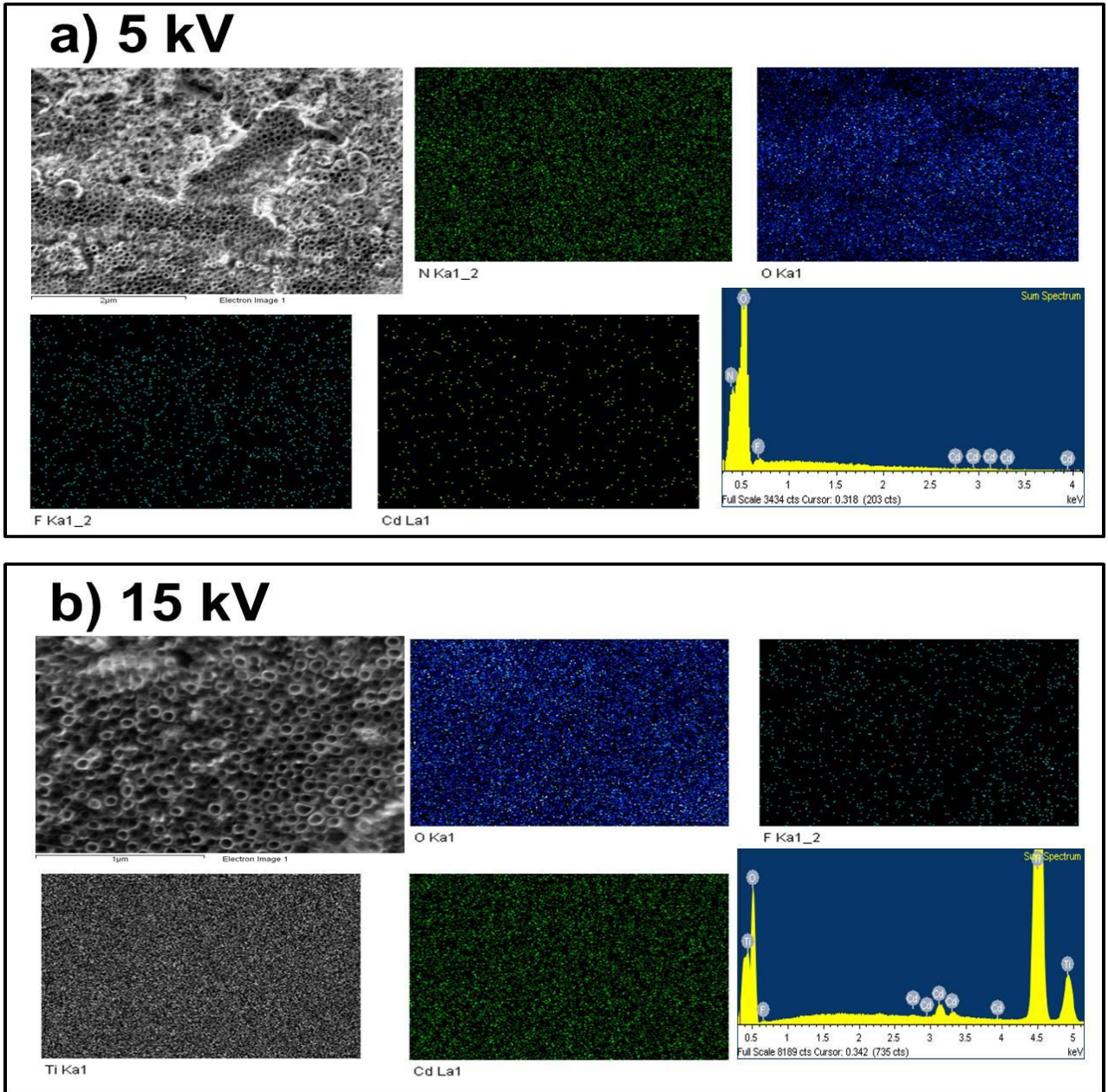


Figura 3.6. Imágenes de SEM, con mapeo y espectro de EDS, obtenido al voltaje indicado en la figura, para los TNTs con cadmio electrodepositado a un potencial “on” de -900 mV vs SCE, un $t_{on} = 0.20$ s, un $t_{off} = 1$ s, por 1000 ciclos, empleando un electrolito conteniendo 2 mM $CdSO_4$ y 100 mM Na_2SO_4 ($pH = 2$), disueltos en una solución agua:etanol (70:30, %v).

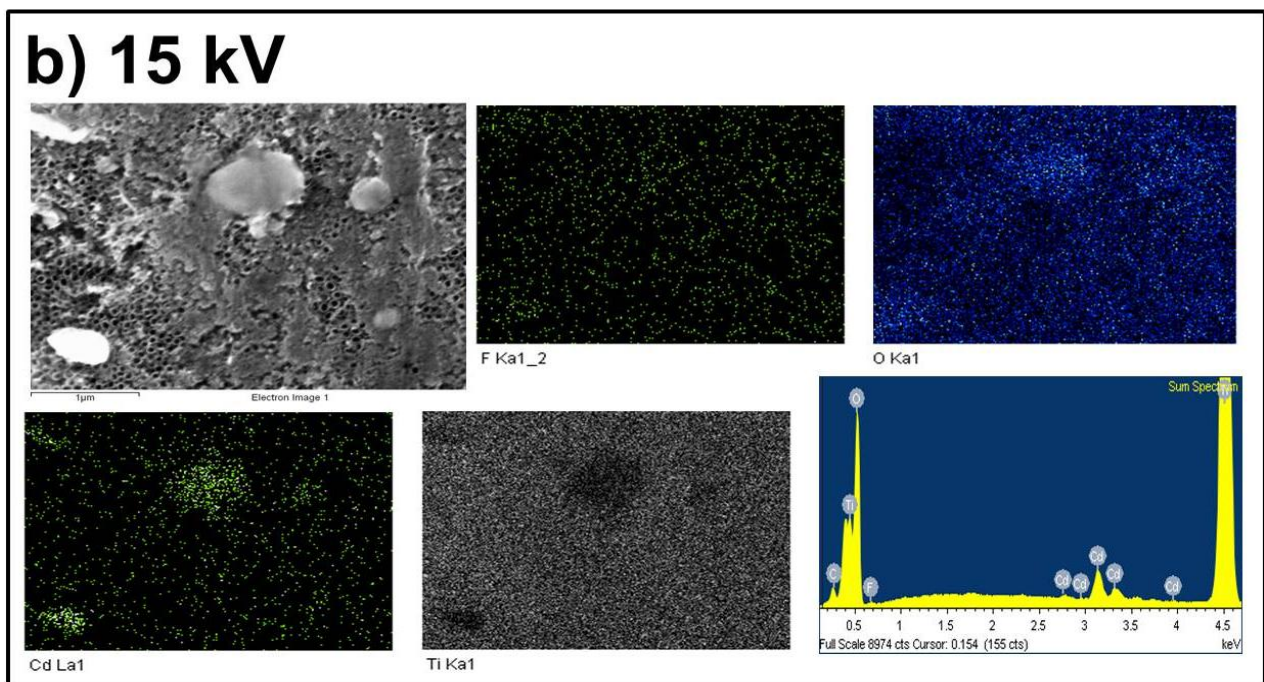
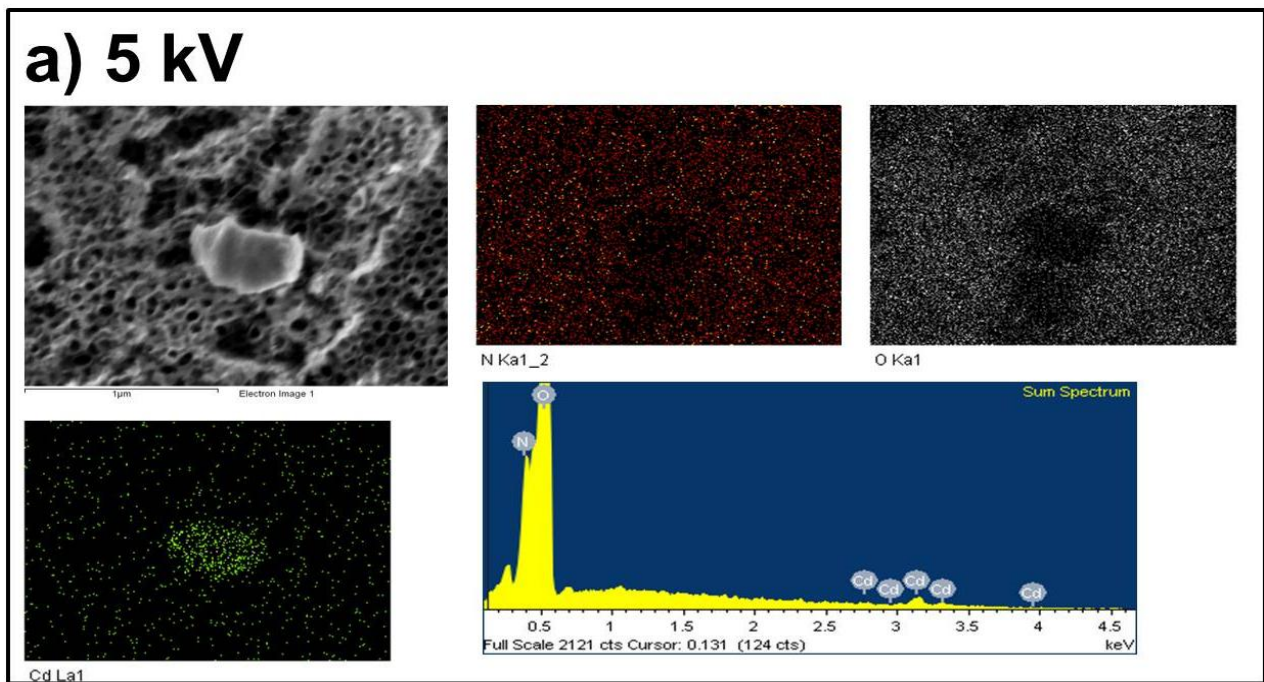


Figura 3.7. Imágenes de SEM, con mapeo y espectro de EDS, obtenido al voltaje indicado en la figura, para los TNTs con cadmio electrodepositado a un potencial “on” de -900 mV vs SCE, un $t_{on} = 0.20$ s, un $t_{off} = 1$ s, por 1000 ciclos, empleando un electrolito conteniendo 2 mM $CdSO_4$, 100 mM Na_2SO_4 y 8.3 mM de dodecil sulfato de sodio (DSS) ($pH = 2$).

Tabla 3.5. Porcentajes en peso, del cadmio electrodepositado al adicionar etanol o DSS al electrolito, detectado en la zona mostrada por la imagen de SEM en las Figuras 3.6 y 3.7, mediante la técnica de EDS empleando 5 kV y 15 kV.

Electrolito	Voltaje (kV)	Cd (%w)
2 mM CdSO ₄ + 100 mM Na ₂ SO ₄ (70 H ₂ O : 30 Etanol, %v)	5	10.66
	15	5.67
2 mM CdSO ₄ + 100 mM Na ₂ SO ₄ (H ₂ O) / 8.3 mM DSS	5	28.98
	15	9.07

Asimismo, debido a que se obtuvo una mejor distribución del cadmio, al emplear etanol para disminuir la tensión superficial del electrolito, la mezcla 70:30 %v agua:etanol fue seleccionada para llevar a cabo la electrodeposición de cadmio sobre los TNTs. Empleando este electrolito y las variables operacionales que permitieron detectar cadmio sobre los TNTs cortos, en el electrodeposito pulsado de Cd sobre los TNTs de mayor longitud y diámetro, no se detectó cadmio mediante la técnica de EDS y difracción de rayos de X (XRD), sugiriendo que la cantidad de partículas del metal electrodepositado bajo estas condiciones era mínima. Dentro de las opciones para aumentar la cantidad de cadmio electrodepositado, se encuentran incrementar la concentración de la sal de cadmio en el electrolito, y/o modificar los parámetros utilizados en el proceso de electrodeposición pulsada. La primera opción sería inviable, ya que promovería la formación de aglomerados sobre la boca de los nanotubos, debido a una concentración mayor de especies electroactivas a la entrada de los nanotubos.

La electrodeposición pulsada utilizando un potencial “on” altamente catódico, para crear una mayor densidad de nucleación en los TNTs, ha sido empleada con buenos resultados en la electroreducción de selenio o azufre para formar nanopartículas de SnSe y CuInS₂ sobre esta nanoestructura [43, 57], aplicando estos potenciales por tiempos “on” entre 0.02 y 0.2 s, durante 1000 ciclos. Por esta razón, en las primeras aproximaciones realizadas para electrodepositar cadmio, sobre los TNTs crecidos a 55 V por 4 h en un electrolito conteniendo 0.1 M NH₄F y 10 % H₂O en etilenglicol, fue seleccionado un potencial “on” de -3 V vs. SCE [57], quedando limitada la duración del

tiempo “on” a 0.005 s, ya que a tiempos mayores se presentaba la evolución de hidrógeno, debido al potencial aplicado.

La realización de este estudio preliminar permitió encontrar las propiedades necesarias del electrolito, y de los parámetros más convenientes para la electrodeposición pulsada de las partículas de cadmio, que podrían mejorar la distribución sobre y al interior de los nanotubos; minimizando la formación de aglomerados en la superficie de los TNTs. De esta manera, la cantidad y tamaño de las partículas de cadmio electrodepositadas serán controladas únicamente mediante el número de ciclos.

CAPÍTULO

IV

ACOPLAMIENTO DE PARTÍCULAS DE CdS SOBRE NANOTUBOS DE TiO₂, EMPLEANDO UN MÉTODO ELECTROQUÍMICO/TÉRMICO/QUÍMICO

4.1 Electrodeposición pulsada de cadmio sobre TNTs, empleando un electrolito conteniendo 2 mM CdSO₄ + 100 mM Na₂SO₄ con pH = 2 (70:30 agua:etanol, %v).

Los TNTs empleados en este estudio, después de ser sometidos a tratamiento térmico, presentan un diámetro y longitud promedio de 100 nm y 5 micrómetros, respectivamente. Para crear una alta densidad de nucleación en los TNTs, se empleó un potencial altamente catódico de -3 V vs. SCE [43, 57] (E_{on}); aplicado por un $t_{on} = 0.005$ s y abriendo la celda a OCP (E_{off}) por un $t_{off} = 1$ s, seleccionándose 1000 (M1), 2000 (M2), 3000 (M3) y 4000 (M4) ciclos, para evaluar el efecto de esta variable en la cantidad y tamaño de las partículas de cadmio. Los TNTs con cadmio electrodepositado (TNTs-Cd), a las condiciones anteriormente descritas, fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD) (Fig. 4.1(a)), detectándose a partir de 2000 ciclos (M2), picos asociados a la estructura hexagonal del cadmio, a $2\theta = 31.9^\circ$, 34.7° y 38.3° , asociados a los planos de difracción (002), (100) y (101), respectivamente [81, 82]. Una vez detectada la presencia de Cd sobre los TNTs, se llevó a cabo su transformación a CdS, empleando los pasos asociados a la estrategia híbrida propuesta, consistiendo en el tratamiento térmico de las partículas de cadmio para posteriormente ser sometidas al proceso de sulfuración en una atmósfera de H₂S gaseoso.

4.2 Oxidación de Cd y sulfuración de CdO.

Un método simple que asegura una buena conversión de cadmio a CdO, es la oxidación térmica [65], por lo que las películas de TNTs-Cd fueron tratadas a una temperatura de 400 °C, por 30 minutos, en una mufla a una rampa de 10 °C/min, en presencia de aire. Los TNTs con Cd oxidado térmicamente (TNTs-CdO), fueron analizados por XRD, donde los difractogramas obtenidos (Fig. 4.1(b)), muestran la desaparición de los picos asociados al cadmio hexagonal, obteniéndose nuevos picos a $2\theta = 33.1^\circ$ y 38.28° ,

correspondientes a los planos de difracción (111) y (200), respectivamente, de la estructura cúbica del CdO [65, 83]. Finalmente, los TNTs-CdO fueron sulfurados en un reactor de vidrio, bajo una mezcla de gases compuesta por 15 % H₂S/H₂, a un flujo de 1 mL/s, empleando una rampa de calentamiento para el reactor de 10 °C/min, hasta alcanzar los 350 °C, manteniendo esta temperatura por 30 minutos, para transformar el CdO a CdS [67, 84]. En los difractogramas obtenidos después de llevar a cabo el proceso de sulfuración (Fig. 4.1(c)), desaparecen los picos asociados al CdO, dando lugar a nuevos picos ubicados en $2\theta = 24.9^\circ$, 26.5° y 28.2° , correspondientes a los planos de difracción (100), (002) y (101), respectivamente, de la estructura hexagonal del CdS [81, 85]; también fueron identificados dos picos en $2\theta = 43.7^\circ$ y 51.9° , asociados a los planos de difracción (220) y (311), respectivamente, de la estructura cúbica del CdS [81]. Estos resultados mostraron que la transición de cadmio a óxido de cadmio, al oxidar térmicamente el cadmio y, la transición de CdO a sulfuro de cadmio, al sulfurar el CdO, se están llevando a cabo completamente, existiendo la posibilidad de que una pequeña cantidad remanente, por debajo del límite de detección del difractorómetro de rayos X, no haya sido oxidada o sulfurada.

Para elucidar si después de llevar a cabo el proceso de sulfuración a las condiciones seleccionadas, se tenía la presencia de algún remanente de CdO, la muestra M3 fue analizada por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), utilizando erosión iónica. La Figura 4.2(a) muestra los espectros de XPS para O 1s, obtenidos a diferentes tiempos de erosión (t) y antes de este proceso (t=0), detectándose en este último espectro dos picos anchos a 530.5 y 531.9 eV, que han sido asociados a los enlaces Ti-O y O-H, respectivamente [86]. En los espectros obtenidos a tiempos de erosión mayores a cero, el pico a 531.9 eV no es observado, evidenciando que los enlaces O-H están presentes sólo en la superficie de los nanotubos y/o en el de las partículas depositadas. Por otra parte, el hecho de no haber detectado en ninguno de estos espectros el pico característico del CdO a 528.6 eV, sugiere una transformación completa de las partículas de CdO a CdS, al menos hasta la profundidad máxima analizada, a un tiempo de erosión de 15 min. Además, en los espectros de XPS para Cd 3d, obtenidos a diferentes tiempos de erosión para la muestra M3 (Fig. 4.2(b)), los picos a 405.7 (3d_{5/2}) y 412.4 eV (3d_{3/2}), que han sido asociados con los iones Cd²⁺ en el CdS [87], mantienen el mismo ancho, indicando la presencia de la misma especie química, en este caso el CdS, a través de las partículas depositadas.

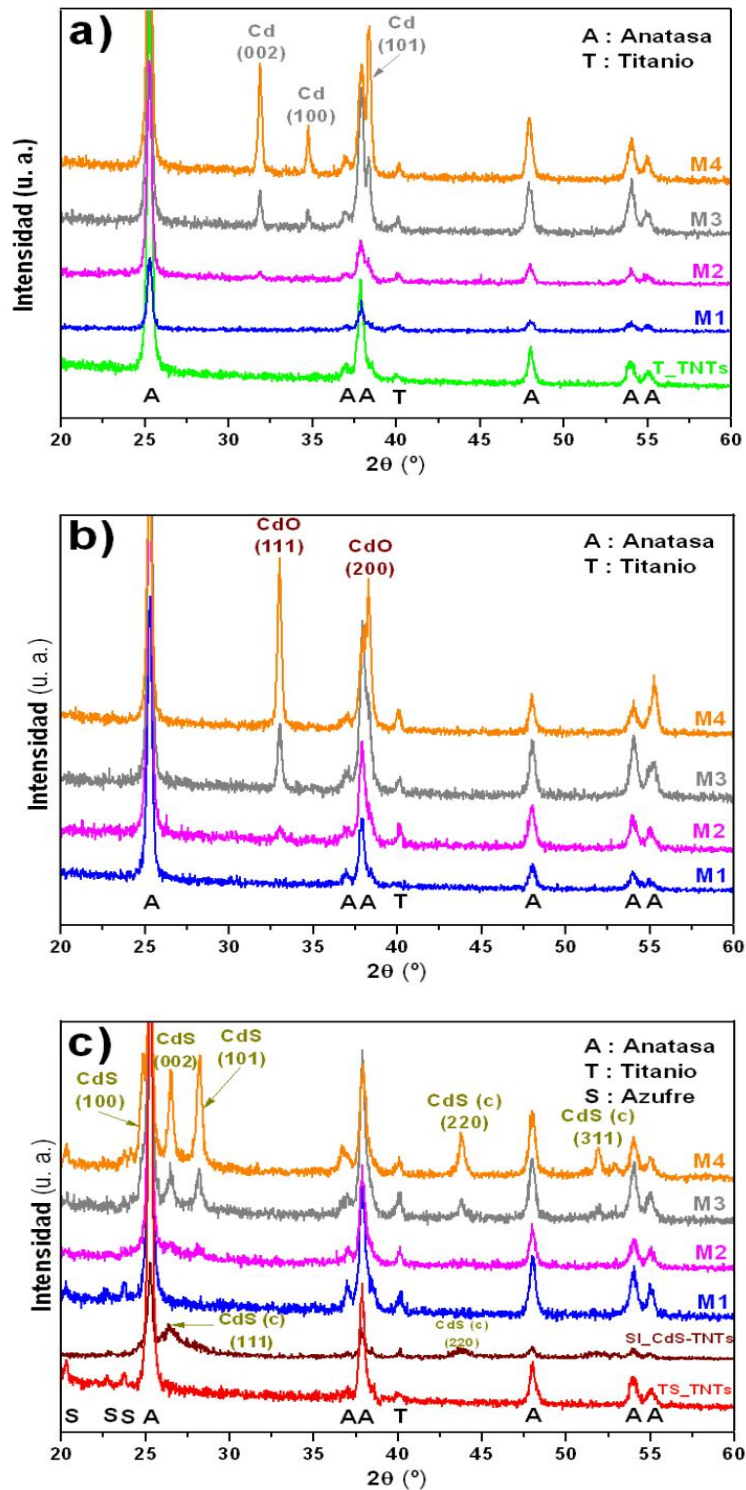


Figura 4.1. Espectros de XRD obtenidos a un ángulo rasante de 1.5° , mostrando la influencia del número de ciclos utilizados en el electrodeposito pulsado de cadmio (por 1000 (M1), 2000 (M2), 3000 (M3) y 4000 (M4) ciclos) sobre TNTs (previamente formados por anodización y tratados térmicamente a 450°C), en las diferentes etapas del proceso de formación de los TNTs-CdS: a) electrodeposito de cadmio (TNTs-Cd); b) TNTs-Cd después de ser sometidos a 400°C por 30 minutos en aire (TNTs-CdO); c) TNTs-CdO después de ser sulfurados a 350°C por 30 minutos (TNTs-CdS). Los espectros de XRD obtenidos a 1.5° , para los TNTs con CdS acoplado mediante el método de SILAR (SI_TNTs-CdS), y TNTs libres de cadmio, sometidos a los mismos tratamientos térmicos (T-TNTs) y químicos (TS-TNTs), son también mostrados.

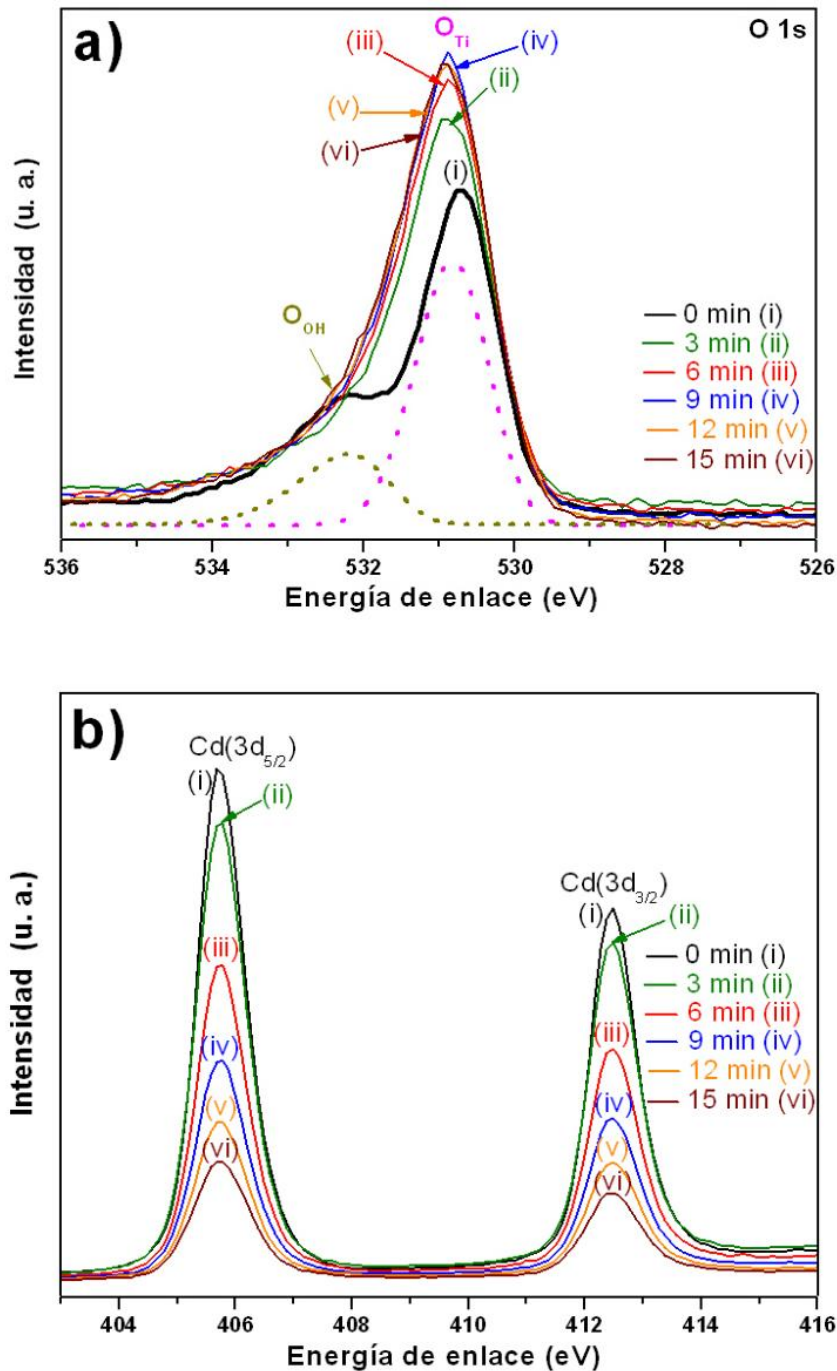


Figura 4.2. Espectros de XPS realizados a la muestra M3, para O 1s y Cd 3d, obtenidos a diferentes tiempos de erosión (t) y antes del tratamiento (t=0).

Asimismo, una vez confirmada la transformación de las partículas de cadmio hasta CdS, los electrodos de TNTs-CdS obtenidos mediante el método electroquímico/térmico/químico propuesto, así como TNTs sometidos al mismo tratamiento térmico y proceso de sulfuración, pero sin cadmio electrodepositado (TS_TNTs), fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura

4.3 muestra las imágenes de SEM de la superficie externa de los TNTs, observándose una cantidad mínima de pequeños cristales alrededor de la boca de los nanotubos, en las muestras basadas en 1000 (M1, Fig. 4.3(b)) y 2000 ciclos (M2, Fig. 4.3(c)); sin embargo, en la muestra donde fueron aplicados 3000 ciclos (M3, Fig. 4.3(d)), comienzan a presentarse aglomerados sobre las bocas de los nanotubos, con un diámetro aproximado de 1.2 μm , aumentando considerablemente en tamaño y cantidad para la muestra basada en 4000 ciclos (M4, Fig. 4.3(e)), donde también se observa que en algunos espacios entre nanotubos existe la formación de una película fina. Por otra parte, para analizar por SEM el tamaño, distribución, morfología y cantidad de las partículas de CdS al interior de los nanotubos, las muestras fueron cortadas longitudinalmente. Las paredes internas y externas de los TNTs cercanas a la superficie (Fig. 4.4), muestran la presencia de nanopartículas de CdS en forma de islas, teniendo un tamaño entre 5 a 10 nm a 1000 ciclos (Fig. 4.4(b)), de 5 a 18 nm a 2000 (Fig. 4.4(c)) y 3000 (Fig. 4.4(d)) ciclos, alcanzando hasta 22 nm a 4000 ciclos (Fig. 4.4(e)); asimismo, el aumento en el número de ciclos también incrementó la cantidad de islas presentes en las paredes internas y externas de los TNTs. En la Fig. 4.5 se muestran las paredes ubicadas a la mitad de los TNTs, donde el tamaño y cantidad de islas disminuye, siguiendo esta tendencia hasta el fondo de los TNTs (Fig. 4.6). Este comportamiento es atribuido al decremento de iones cadmio hacia el interior de los TNTs, debido a la electrodeposición durante el tiempo “on”, aunado a una baja difusión de especie electroactiva hacia la profundidad de los TNTs [88], por lo tanto, la aplicación de un tiempo “off” más largo, sería necesario para aumentar el tamaño y cantidad de las nanopartículas de cadmio en el fondo de los TNTs.

Para poder comparar el decaimiento o mejora en las diferentes propiedades y características, de los TNTs acoplados con CdS mediante la estrategia híbrida propuesta, se realizó el acoplamiento de este calcogenuro sobre la misma nanoestructura soporte, empleando el método químico convencional de deposición por baño químico secuencial, también conocido como SILAR, basado en la formación de CdS a partir de la reacción química entre iones Cd^{2+} y S^{2-} .

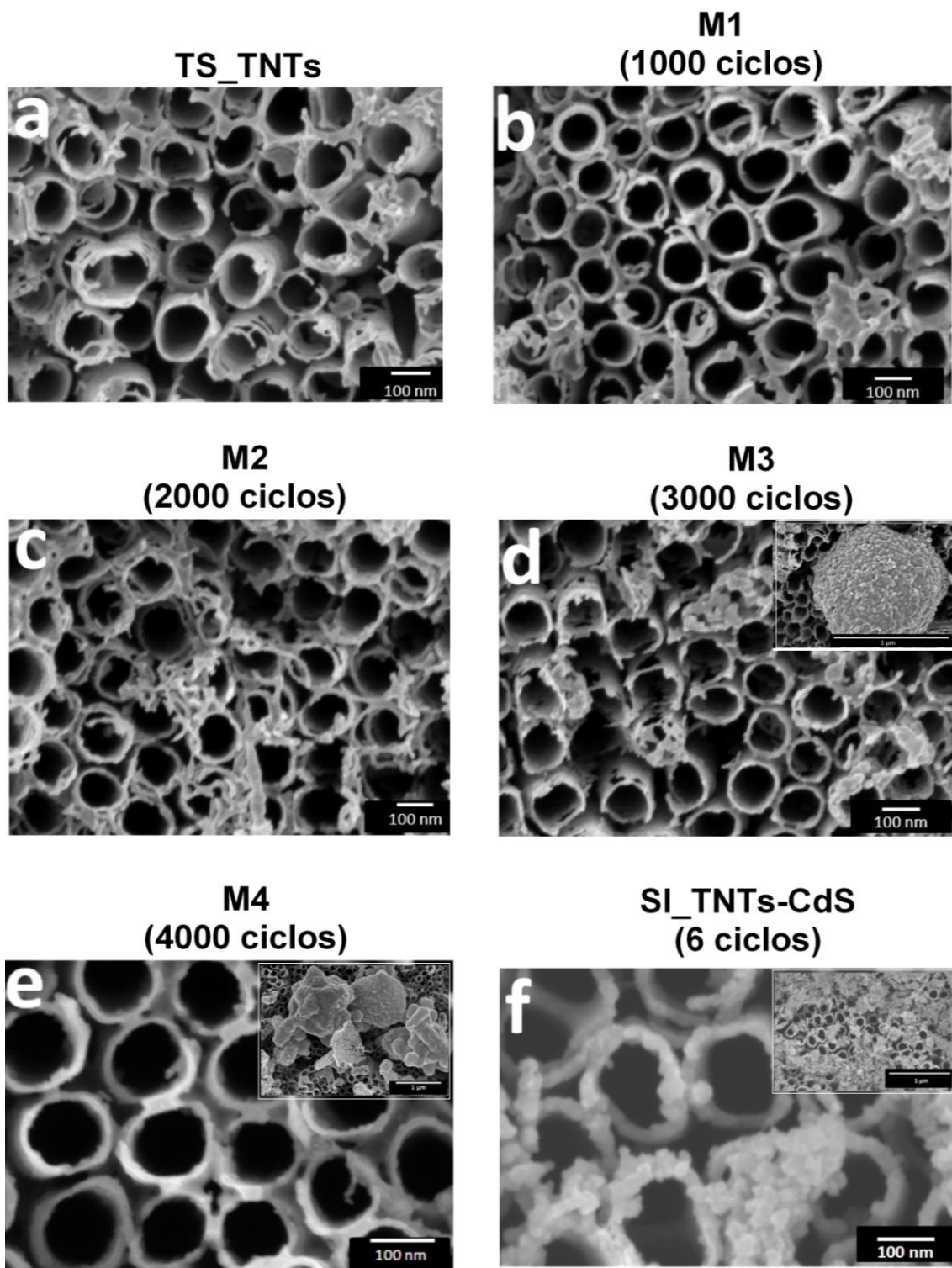


Figura 4.3. Imágenes de SEM (a diferentes ampliaciones), de la superficie externa de los TNTs con CdS acoplado mediante: (b-e) el método electroquímico/térmico/químico (M1-M4, indicándose en la figura el número de ciclos utilizados en la electrodeposición de las partículas de cadmio) y; (f) el método de SILAR (SI_TNTs-CdS). La imagen de SEM correspondiente a los TNTs libres de cadmio, sometidos a los mismos tratamientos térmicos y de sulfuración (TS_TNTs), es también mostrada (a).

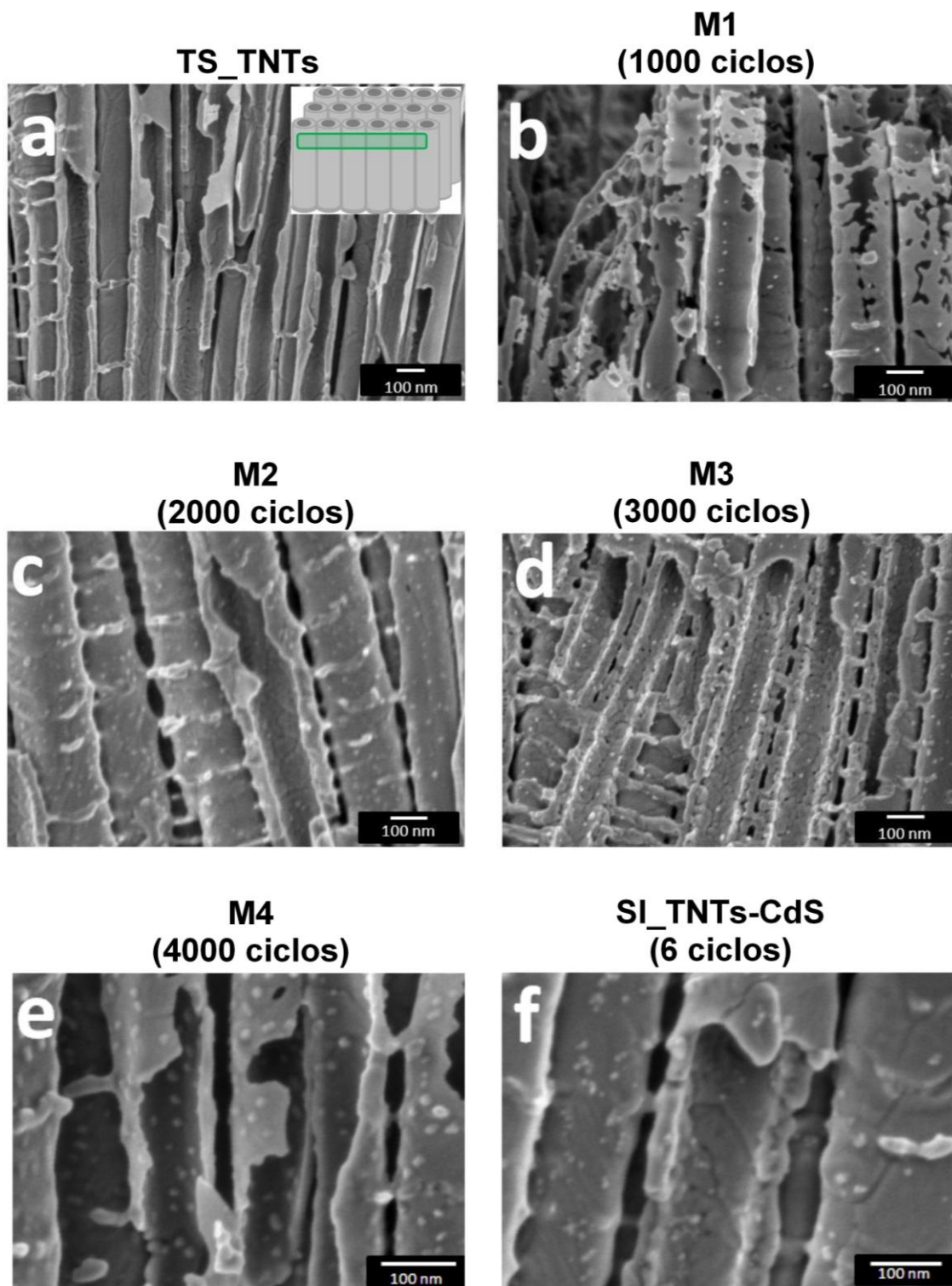


Figura 4.4. Imágenes de SEM (a diferentes ampliaciones) de la zona marcada en el dibujo insertado en (a), correspondientes a los TNTs con CdS acoplado mediante: (b-e) el método electroquímico/térmico/químico (M1-M4, indicándose en la figura el número de ciclos utilizados en la electrodeposición de las partículas de cadmio) y; (f) el método de SILAR (SI_TNTs-CdS). La imagen de SEM correspondiente a los TNTs libres de cadmio, sometidos a los mismos tratamientos térmicos y de sulfuración (TS_TNTs), es también mostrada (a).

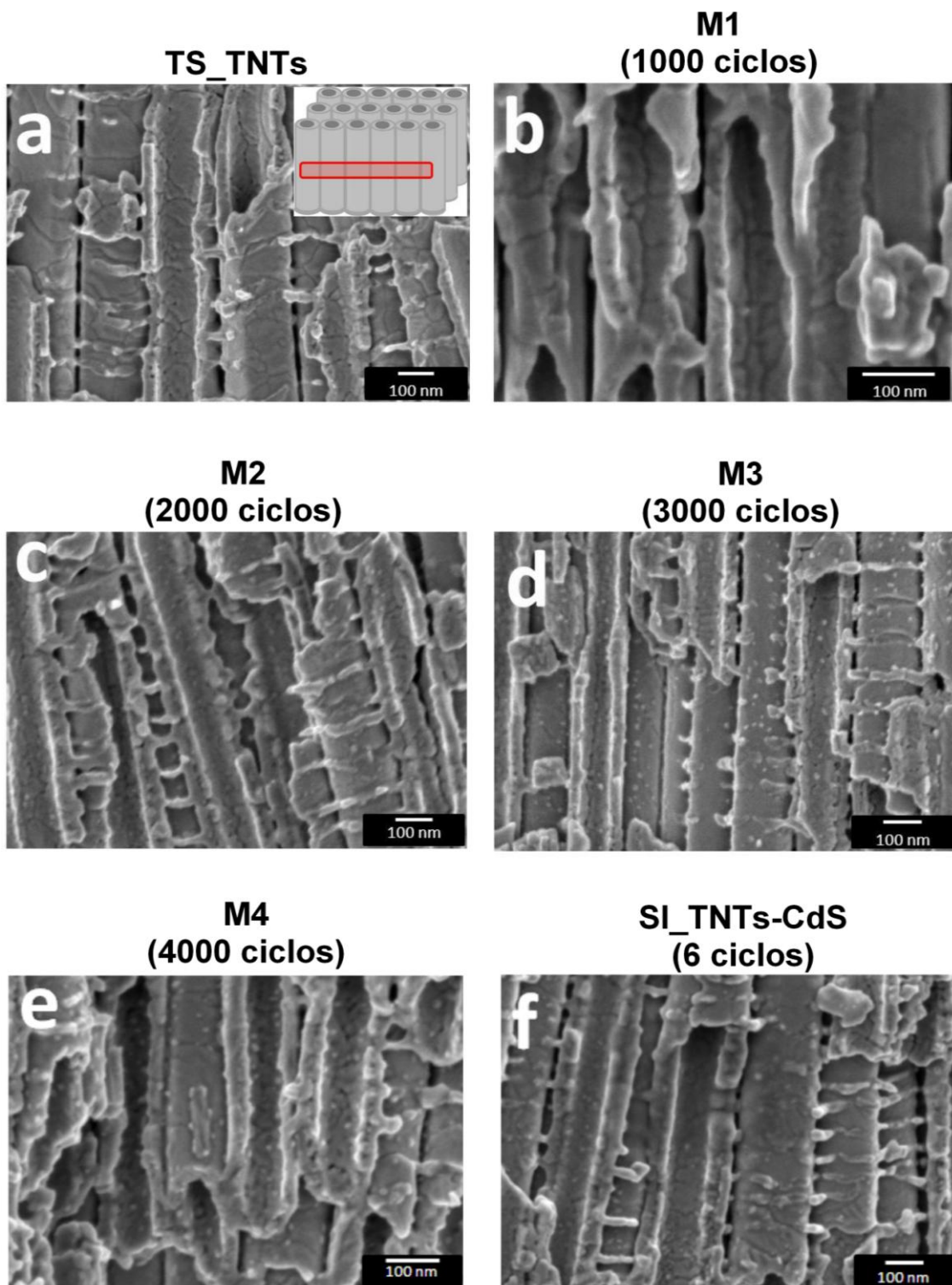


Figura 4.5. Imágenes de SEM (a diferentes ampliaciones) de la zona marcada en el dibujo insertado en (a), correspondientes a los TNTs con CdS acoplado mediante: (b-e) el método electroquímico/térmico/químico (M1-M4, indicándose en la figura el número de ciclos utilizados en la electrodeposición de las partículas de cadmio) y; (f) el método de SILAR (SI_TNTs-CdS). La imagen de SEM correspondiente a los TNTs libres de cadmio, sometidos a los mismos tratamientos térmicos y de sulfuración (TS_TNTs), es también mostrada (a).

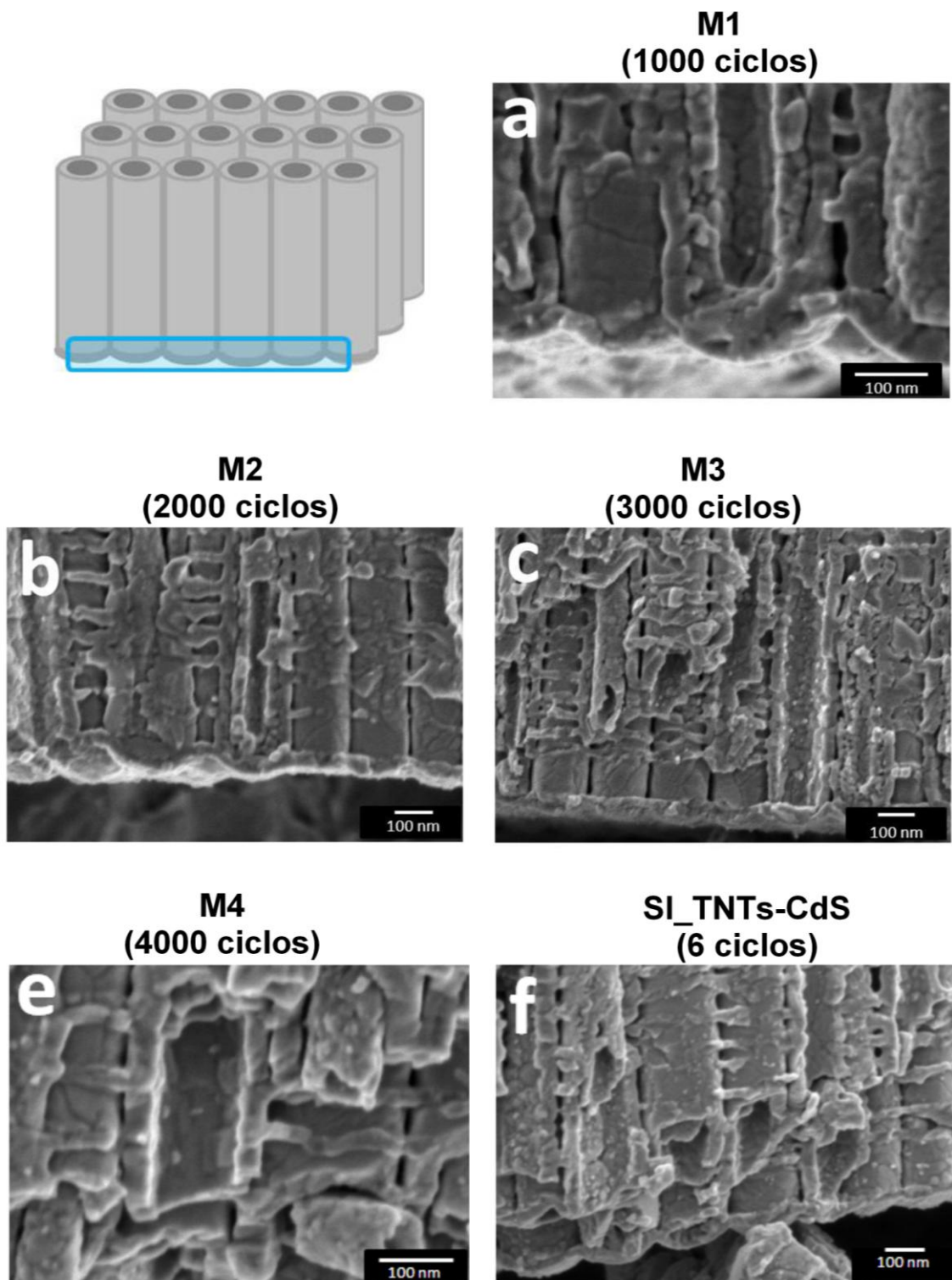


Figura 4.6. Imágenes de SEM (a diferentes ampliaciones), de la zona marcada con un recuadro azul en el esquema representando a los nanotubos, correspondientes a los TNTs con CdS acoplado mediante: (b-e) el método electroquímico/térmico/químico (M1-M4, indicándose en la figura el número de ciclos utilizados en la electrodeposición de las partículas de cadmio) y; (f) el método de SILAR (SI_TNTs-CdS).

4.3 Preparación de los TNTs-CdS empleando el método de SILAR (SI_TNTs-CdS).

El acoplamiento de CdS mediante el método de SILAR, consistió en sumergir primeramente durante un minuto, los TNTs en una solución 0.05 M CdSO₄ (70:30 agua:etanol, %v), posteriormente fueron enjuagados con etanol y consecutivamente sumergidos en una solución 0.05 M Na₂S (70:30 agua:etanol, %v), siendo retirados de esta solución después de un minuto y enjuagados nuevamente con etanol; repitiendo 6 veces todo este proceso (6 ciclos), ya que a un número mayor de ciclos, la cantidad de aglomerados obstruyendo la entrada de los nanotubos, era incrementado considerablemente. Una vez obtenidos los TNTs acoplados con CdS empleando el método de SILAR (SI_TNTs-CdS), fueron secados en aire y tratados térmicamente a 350 °C, bajo las mismas condiciones utilizadas en el proceso de sulfuración de los TNTs-CdO.

En el difractograma obtenido al caracterizar por XRD los SI_TNTs-CdS (Fig. 4.1(c)), dos picos anchos son detectados a $2\theta = 26.4^\circ$ y 43.9° , asociados con los planos de difracción (111) y (220), respectivamente, de la fase cúbica del CdS [81]. Este resultado indica una dependencia de la estructura cristalina del CdS con el método de síntesis, ya que la fase hexagonal es obtenida en mayor proporción al emplear la ruta electroquímica/térmica química, mientras que al utilizar el método de SILAR, aún con el tratamiento térmico a 350 °C, sólo se obtuvo la fase cúbica, atribuyéndose este resultado a que el calcogenuro fue sintetizado a partir de soluciones acuosas [89]. Además, la rápida cinética de precipitación del calcogenuro al emplear esta última ruta, podría estar asociada con la baja cristalinidad del CdS (Fig. 4.1(c)), que es considerablemente mejorada al utilizar la estrategia híbrida, propuesta en esta tesis; ya que al llevar a cabo la síntesis del calcogenuro de manera lenta y controlada, la cristalinidad es incrementada. Por otra parte, al igual que en las muestras obtenidas por la ruta electroquímica/térmica/química (E/T/Q), la morfología, distribución, cantidad y tamaño, sobre y dentro de los TNTs, de las partículas de CdS acopladas mediante el método de SILAR, también fue analizada por SEM. En la figura 4.3(f) se observa que algunas zonas de la superficie externa de los TNTs quedaron cubiertas, debido a la formación de grandes aglomerados de partículas de CdS. Asimismo, la cantidad de partículas depositadas disminuye notoriamente hacia el interior de los TNTs (Figs. 4.4(f), 4.5(f) y 4.6(f)), teniendo un tamaño entre 5 y 10 nm, formando pequeños

aglomerados en ciertas zonas de las paredes internas y externas de los nanotubos (Fig. 4.4(f)), situación no observada con las nanopartículas de CdS depositadas al interior de los TNTs empleando la ruta E/T/Q.

Con la estrategia híbrida propuesta en esta tesis, el tamaño y cantidad de las nanopartículas de cadmio, pueden controlarse a partir de las variables operacionales empleadas en el proceso de electrodeposición pulsada, como se demostró al modificar el número de ciclos, teniendo muy pocas nanopartículas depositadas a 1000 ciclos, con un porcentaje mínimo tal que no fueron detectadas por XRD (Fig. 4.1(a)); la cantidad y tamaño de éstas se incrementa a mayor número de ciclos, hasta la formación de varios aglomerados sobre la superficie externa de los TNTs, a 4000 ciclos (Fig. 4.3(e)). Asimismo, bajo las condiciones seleccionadas en los dos procesos que complementan esta ruta, de acuerdo con los resultados obtenidos por XRD y XPS, fue posible llevar a cabo la conversión total de las partículas de cadmio a CdS, teniendo estas últimas partículas mejor distribución y cristalinidad, en comparación con las que fueron obtenidas empleando el método de SILAR.

La modificación en las propiedades ópticas, eléctricas, así como en la fotorespuesta de los TNTs bajo luz visible, al ser acoplados con CdS empleando la ruta propuesta y por el método de SILAR, será evaluada en el próximo capítulo.

CAPÍTULO

V

PROPIEDADES ÓPTICAS, ELÉCTRICAS, Y DESEMPEÑO FOTOELECTROQUÍMICO, DE LOS TNTs ACOPLADOS CON CdS MEDIANTE UNA ESTRATEGIA HÍBRIDA Y UN MÉTODO QUÍMICO CONVENCIONAL.

Para elucidar las modificaciones realizadas sobre los TNTs, al ser acoplados con CdS empleando la ruta electroquímica/térmica/química propuesta, se evaluaron las propiedades ópticas, eléctricas y desempeño fotoelectroquímico de los TNTs-CdS sintetizados por esta estrategia (M1, M2, M3 y M4), siendo comparados con los mostrados por: 1) TNTs que fueron sometidos a los mismos tratamientos térmicos, pero sin cadmio electrodepositado y sin sulfurar (T_TNTs); 2) TNTs sometidos a los mismos tratamientos térmicos y proceso de sulfuración, pero sin cadmio electrodepositado (TS_TNTs) y; 3) TNTs acoplados con CdS, empleando el método de SILAR por 6 ciclos (SI_TNTs-CdS).

5.1 Caracterización de propiedades ópticas.

La variación en propiedades como la absorción óptica, de los TNTs al ser acoplados con CdS, fue estudiada por espectroscopía de reflectancia difusa. Los espectros de absorbancia obtenidos para los TNTs libres de cadmio, sometidos a los mismos tratamientos térmicos (T_TNTs) y químicos (TS_TNTs) (Fig. 5.1(a)), son similares, mostrando una curva de absorción en la región visible, asociada al dopado de los nanotubos con carbono [90], ya que fueron sintetizados empleando un electrolito orgánico (etilenglicol); asimismo, presentan un marcado incremento de absorción cerca de los 390 nm, característico de la fase anatasa del TiO_2 [91]. Para los TNTs acoplados con CdS, el aumento de la absorción a aproximadamente 550 nm, se encuentra asociado a la cantidad y distribución de las partículas de CdS, tanto al interior como al exterior de los nanotubos. En el espectro obtenido para la muestra M1 no es observada alguna absorción a 550 nm (Fig. 5.1(a)), debido a la baja densidad de nanopartículas de CdS, mientras que esta absorción si fue detectada en el espectro de la muestra M2, donde también es observada la absorbancia asociada al TiO_2 , con una intensidad similar a la mostrada por los TNTs sin CdS acoplado (T_TNTs y TS_TNTs), confirmando que la existencia de aglomerados sobre la superficie externa de los TNTs es nula o mínima,

por lo que la mayor parte del CdS acoplado en esta muestra se encuentra al interior de los TNTs, ya que la intensidad de esta absorción tiende a decrecer al incrementarse la cantidad de aglomerados sobre la boca de los TNTs, como es observado en los espectros de la muestra M3 (Fig. 5.1(a)), donde todavía es perceptible este pico de absorción, pero que ya no es detectado en el espectro de la muestra M4 y, en el obtenido para la muestra preparada por el método de SILAR (SI_TNTs-CdS), observándose sólo la transición asociada al CdS (Fig. 5.1(a)), debido a que estas muestras presentan mayor formación de aglomerados alrededor y sobre la boca de los nanotubos (Figs. 4.3(e) y (f)).

Por otra parte, los valores de band gap para las muestras anteriormente descritas, fueron calculados a partir de los espectros de reflectancia difusa (Fig. 5.1(b)), empleando el método propuesto por Chakrabarti et al. [92], siendo mostrados en la Tabla 5.1 los valores obtenidos para cada electrodo. Un valor de band gap cercano al reportado para la fase anatasa del TiO_2 (3.2 eV) [23], fue obtenido para los TNTs sin cadmio electrodepositado (T_TNTs y TS_TNTs); asimismo, este valor de band gap también fue obtenido para los TNTs acoplados con CdS, donde la presencia de aglomerados fue nula o mínima (M1, M2 y M3), presentándose otro valor de band gap cercano a 2.4 eV, que ha sido reportado para el CdS [19]. Sólo este último valor de band gap fue obtenido para los TNTs que presentaron una mayor cantidad de aglomerados sobre su superficie externa (M4 y SI_TNTs-CdS). Los resultados anteriormente descritos, indican que la modificación de las propiedades ópticas de los TNTs-CdS, es función de la cantidad y distribución de las partículas de CdS, sobre la superficie externa e interior de los TNTs. Asimismo, los TNTs con CdS acoplado, incrementaron su capacidad de absorción en la región visible, sugiriendo una mayor captación de fotones y, por lo tanto, un aumento en la cantidad de electrones fotogenerados, que podría mejorar su desempeño fotoelectroquímico.

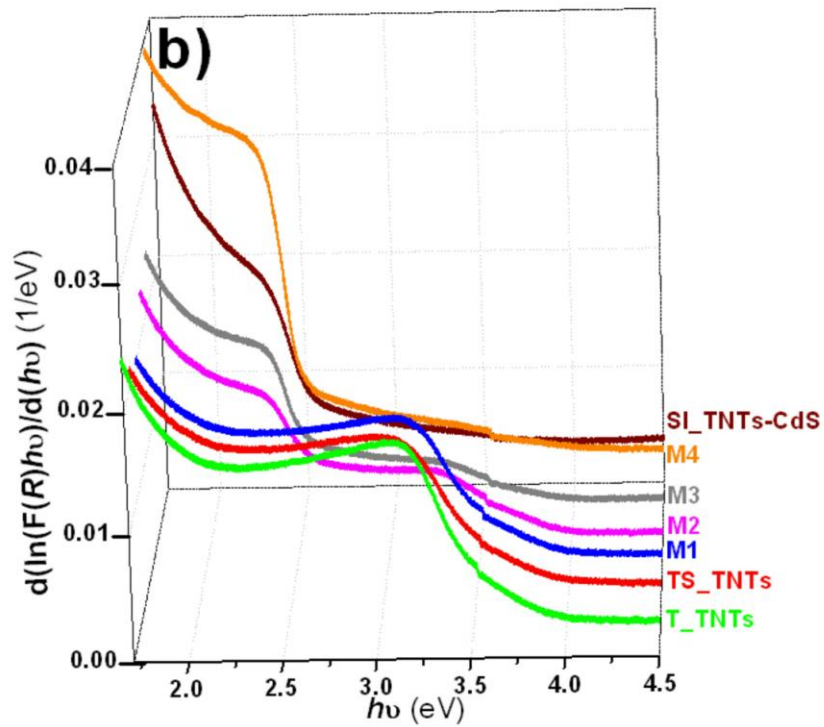
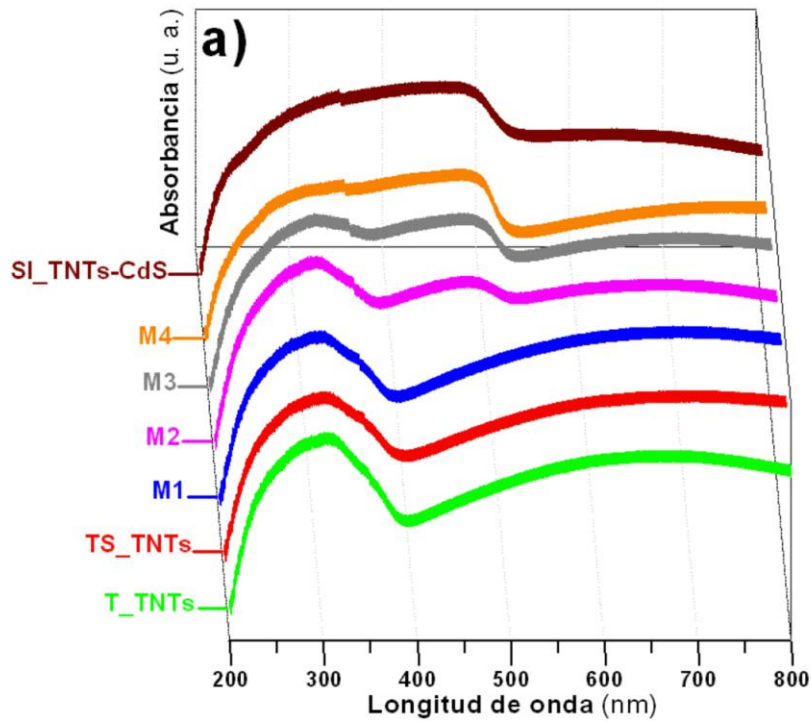


Figura 5.1. Espectros de absorbancia (a) y, curvas $d(\ln(F(R)hv)/d(hv))$ vs $h\nu$ (b) obtenidas a partir de los espectros de reflectancia difusa, empleando el método propuesto por Chakrabarti et al. [92], para: TNTs con CdS acoplado mediante el método electroquímico/térmico/químico (M1-M4), utilizando en la electrodeposición de las partículas de cadmio, 1000 (M1), 2000 (M2), 3000 (M3) y 4000 (M4) ciclos; TNTs con CdS acoplado mediante el método de SILAR (SI_TNTs-CdS) y, TNTs libres de cadmio, sometidos a los mismos tratamientos térmicos (T_TNTs) y químicos (TS_TNTs).

Tabla 5.1. Valores de band gap obtenidos a partir de las curvas mostradas en la Fig. 5.1(b), empleando el método propuesto por Chakrabarti et al. [92].

Electrodo	No. de ciclos	Band gap (eV)
T_TNTs	----	3.17
TS_TNTs	----	3.12
M1	1000	3.15
M2	2000	3.27 2.36
M3	3000	3.28 2.35
M4	4000	2.26
SI_TNTs-CdS	6	2.31

5.2 Evaluación del desempeño fotoelectroquímico.

La fotorespuesta de los TNTs-CdS sintetizados mediante la estrategia híbrida (M1, M2, M3 y M4), por el método de SILAR (SI_TNTs-CdS), y de los TNTs libres de cadmio que fueron sometidos a los mismos procesos térmicos (T_TNTs) y de sulfuración (TS_TNTs), fue evaluada empleando una solución acuosa 1 M Na₂S como electrolito (con el fin de evitar la fotooxidación del calcogenuro), en una celda de tres electrodos, utilizando una lámpara de xenón a una densidad de potencia constante de 100 mW/cm² (ver metodología experimental, capítulo II). El comportamiento del potencial a circuito abierto (OCP), en la oscuridad y bajo iluminación, de los electrodos estudiados es mostrado en la figura 5.2, donde los valores de OCP medidos en la oscuridad no muestran seguir alguna tendencia, pero bajo iluminación presentan una rápida variación del valor de OCP hacia potenciales más negativos, debido a la fotogeneración y acumulación de electrones en la banda de conducción (CB) de los fotoánodos, hasta alcanzar un estado fotoestacionario, debido a que las velocidades de generación y recombinación de pares electrón/hueco fotogenerados, así como la velocidad de la

reacción anódica, son iguales [93]. Asimismo, el fotopotencial de los TS_TNTs es ligeramente más negativo al alcanzado por los T_TNTs, atribuyéndose este efecto a la presencia de azufre, que fue detectado en el difractograma de los TS_TNTs (Fig. 4.1(c)). Los fotopotenciales alcanzados por los TNTs acoplados con CdS, empleando la ruta electroquímica/térmica/química, son más negativos que los obtenidos por los TNTs libres de cadmio, siguiendo una clara tendencia hacia valores todavía más negativos al incrementarse la presencia de CdS, indicando que la cantidad de CdS sobre los TNTs está relacionada con la proporción de fotoelectrones acumulados (Fig. 5.2).

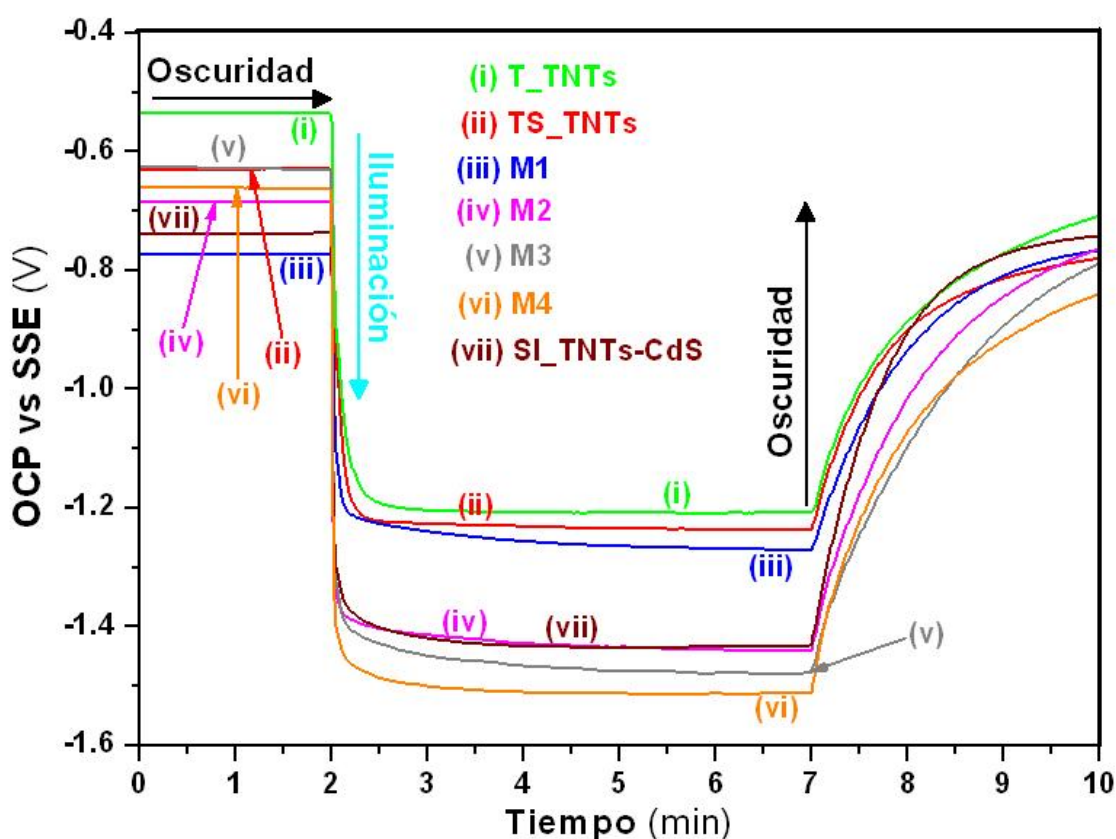


Fig. 5.2. a) Curvas OCP vs t, obtenidas en la oscuridad y bajo iluminación, a una densidad de potencia de 100 mW/cm^2 , en una solución acuosa $1 \text{ M Na}_2\text{S}$ y con burbujeo constante de N_2 , para: TNTs con CdS acoplado mediante el método electroquímico/térmico/químico (M1-M4), utilizando en la electrodeposición de las partículas de cadmio, 1000 (M1), 2000 (M2), 3000 (M3) y 4000 (M4) ciclos; TNTs con CdS acoplado mediante el método de SILAR (SI_TNTs-CdS) y, TNTs libres de cadmio, sometidos a los mismos tratamientos térmicos (T_TNTs) y químicos (TS_TNTs).

Por otra parte, el fotopotencial alcanzado por los TNTs acoplados con CdS, empleando el método de SILAR por 6 ciclos (SI_TNTs-CdS), es muy cercano al logrado por la muestra M2, indicando una densidad similar de fotoelectrones libres, sugiriendo una

mínima variación en las cantidades de CdS en estos dos electrodos, ya que existe una marcada diferencia si este fotopotencial es comparado con los alcanzados por: los electrodos con nula o mínima presencia de CdS (T_TNTs, TS_TNTs y M1), o por el electrodo que, de acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización por XRD (Fig. 4.1(c)), presenta la mayor cantidad de este calcogenuro (M4). Asimismo, después de 5 minutos, se interrumpió la iluminación de los electrodos, observándose un desplazamiento del OCP a valores menos negativos, con una tendencia hacia el valor inicial del OCP medido antes de iluminar, debido a que los electrones acumulados se recombinan o son transferidos hacia la solución, al sustrato, o a los estados energéticos cercanos a la banda de conducción [93, 94], por lo que la velocidad de recuperación del OCP en la oscuridad, justo después de suspender la iluminación, se encuentra relacionada con el tiempo de vida de los electrones fotogenerados, siendo recuperaciones lentas asociadas con un tiempo de vida más largo de estos portadores de carga [19].

Las curvas OCP versus tiempo, de los electrodos M2, M3 y M4 (Fig. 5.2), muestran una velocidad lenta de recuperación en la oscuridad, en comparación con las curvas obtenidas para los T_TNTs, TS_TNTs y, SI_TNTs-CdS; donde la recuperación del OCP en la oscuridad mostrada por este último electrodo, es más rápida que la mostrada por el electrodo M2, a pesar de que la densidad de fotoelectrones libres fue similar para estas dos muestras, sugiriendo un menor tiempo de vida de los portadores de carga fotogenerados en los TNTs con CdS acoplado mediante el método de SILAR (SI_TNTs-CdS). El tiempo de vida media de los electrones fue calculado utilizando la ec. (1) [19], a partir de las curvas mostradas en la Fig. 5.2. Los valores obtenidos al analizar estas curvas, justo después de interrumpir la iluminación, fueron mayores a 2 segundos, un tiempo considerablemente largo comparado con el reportado para electrodos con características similares (entre 23 y 30 milisegundos [19]). Esta marcada diferencia es atribuida a una población mayor de estados energéticos próximos a la banda de conducción, generados por las condiciones en las que se crecieron y calcinaron los TNTs; así como a los tratamientos térmicos y químicos a los que fueron sometidos. Estos estados energéticos funcionan como trampas temporales para los electrones, dando como resultado una recuperación lenta del OCP que, como se describió anteriormente, es asociada con un tiempo más largo de vida media de los electrones.

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (1)$$

La Figura 5.3(a) muestra las curvas i vs E obtenidas mediante voltamperometría de barrido lineal (20 mVs^{-1}), en la oscuridad y bajo iluminación, iniciando en el OCP y terminando a un potencial de 200 mV vs SSE, ya que a potenciales más positivos el electrolito es alterado, debido a la presencia de una mayor cantidad de azufre (S) formado a partir de la oxidación del ión S^{2-} . Las curvas i vs E obtenidas en la oscuridad (Fig. 5.3(b)), para los electrodos M1, M2, M3 y M4, presentan una pequeña corriente faradaica atribuida a la oxidación del Ti(III), formado por la reducción del Ti(IV) en el TiO_2 durante el proceso de electrodeposición de las partículas de cadmio [95], ya que esta corriente faradaica no es observada en las curvas i vs E obtenidas sin iluminación, para los electrodos que no fueron sometidos a potenciales de reducción (T_TNTs, TS_TNTs y SI_TNTs-CdS). Asimismo, las curvas i vs E obtenidas bajo iluminación (Fig. 5.3(a)), muestran un incremento en la densidad de fotocorriente a medida que el potencial impuesto es más positivo, debido a que el doblamiento de bandas y, por lo tanto, la región espacio carga, son incrementadas al aumentar el potencial anódico [96], actuando como un campo eléctrico que favorece la separación de los pares e^-/h^+ fotogenerados, por lo que el aumento en la densidad de fotocorriente a un mismo potencial aplicado, indica más cantidad de huecos disponibles en el fotoelectrodo y, mayor cantidad de electrones fluyendo hacia el contraelectrodo, que podrían ser potencialmente utilizados en reacciones de oxidación y reducción en celdas fotoelectroquímicas.

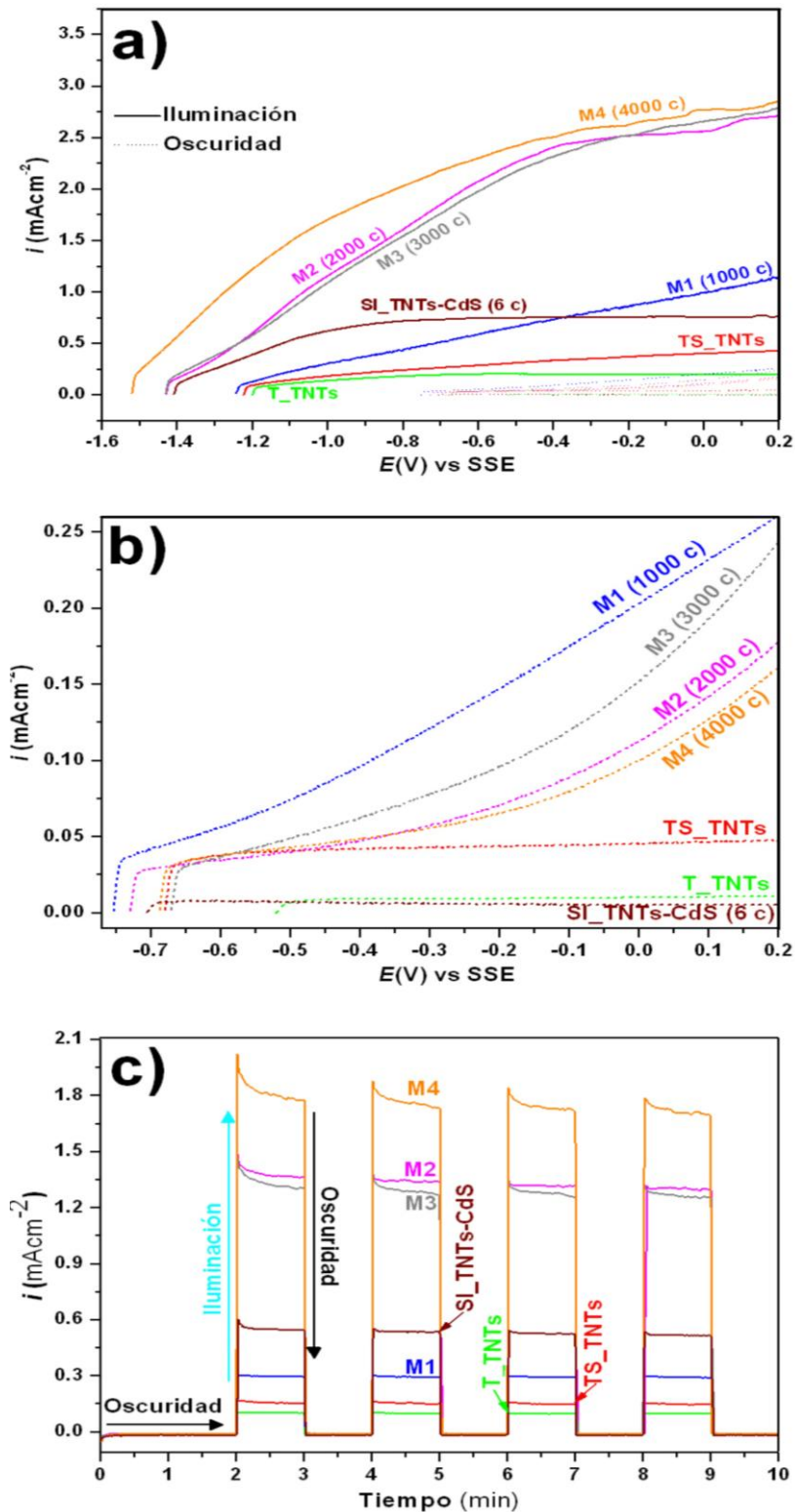


Fig. 5.3. a) y b) Curvas i vs E ($v=20$ mVs⁻¹), iniciando en el OCP y terminando a un potencial de 200 mV vs SSE, c) Transitorios de corriente a $E=-950$ mV vs SSE; obtenidos en la oscuridad y/o bajo iluminación, a una densidad de potencia de 100 mW/cm², en una solución acuosa 1 M Na₂S con burbujeo constante de N₂, para: TNTs con CdS acoplado mediante el método E/T/Q, utilizando en la electrodeposición de las partículas de cadmio, 1000 (M1), 2000 (M2), 3000 (M3) y 4000 (M4) ciclos; TNTs con CdS acoplado mediante el método de SILAR (SI_TNTs-CdS) y, TNTs libres de cadmio, sometidos a los mismos tratamientos térmicos (T_TNTs) y químicos (TS_TNTs).

La respuesta y estabilidad de la densidad de corriente fotogenerada a un mismo potencial, fue evaluada a -0.95 V vs SSE (Fig. 5.3(c)), iniciando la caracterización en la oscuridad, donde la densidad de corriente es prácticamente cero, indicando que a este potencial la contribución de corrientes asociadas a procesos capacitivos o faradaicos, es mínima en los electrodos estudiados. Después de dos minutos en la oscuridad, los electrodos fueron iluminados por 1 minuto, generando una fotorespuesta en corriente (Fig. 5.3(c)), relacionada con la oxidación del Na_2S y del H_2O en la interfase electrodo/electrolito, llevada a cabo por los huecos fotogenerados [19]. Asimismo, la corriente alcanzada está asociada a la densidad de electrones fotogenerados, por esta razón, una tendencia similar a la obtenida por los electrodos en la fotorespuesta en voltaje a OCP es esperada (Fig. 5.2), por lo que si no existen otros factores que afecten la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados, los electrodos que obtuvieron un OCP más negativo, es decir, un incremento en la cantidad de electrones fotogenerados, alcanzarán una mayor fotorespuesta en corriente. Al evaluar los transitorios de corriente mostrados en la Fig. 5.3(c), se observa que la fotocorriente obtenida por los TS_TNTs se incrementa en un 45 %, comparada por la lograda por los T_TNTs, atribuyéndose este comportamiento al dopaje con azufre de los primeros, durante el proceso de sulfuración al que fueron sometidos [97], ya que este paso fue el único cambio realizado en la preparación de los T_TNTs y los TS_TNTs.

Respecto a los nanotubos decorados con CdS empleando la ruta electroquímica/térmica/química, la muestra M4, que alcanzó bajo iluminación el OCP más negativo, fue la que logró la mayor fotorespuesta en corriente, a pesar de la gran cantidad de aglomerados formados sobre la superficie externa de los nanotubos; mientras que la muestra M1, que obtuvo el OCP menos negativo bajo iluminación dentro de este grupo, mostró la menor fotocorriente, pero superó a las obtenidas por los TNTs sin CdS acoplado. Asimismo, aunque el OCP bajo iluminación de M3 fue más negativo que el logrado por M2, la fotocorriente de esta muestra presenta un ligero decaimiento con respecto a la lograda por M2, posiblemente debido a que en la muestra M3 comienza la formación de aglomerados, que podrían promover la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados [19]. La causa por la que M4 no siguió el mismo comportamiento que M3, aún con un incremento considerable de los aglomerados sobre la superficie externa de los TNTs, se atribuye a la mayor cantidad y tamaño de las nanopartículas de CdS al interior de los nanotubos (Fig. 4.4(e)), y a que una buena

proporción de ellos no se encuentran obstruidos (Fig. 4.3(e)). Por otra parte, los nanotubos acoplados con CdS empleando el método de SILAR por 6 ciclos (SI_TNTs-CdS), que obtuvieron un OCP bajo iluminación prácticamente igual al de la muestra M2, presentan una fotocorriente mucho menor que la alcanzada por esta muestra, sugiriendo que en los SI_TNTs-CdS se presenta una mayor recombinación de los portadores de carga fotogenerados, que podría ser ocasionada por factores como la presencia de aglomerados sobre la superficie de los nanotubos [19], o a una mayor resistencia a la transferencia de carga, ocasionada por un contacto óhmico débil en la interfase óxido-calcogenuro [41]. Además, la presencia de aglomerados no afectó considerablemente la respuesta en fotocorriente de las muestras M3 y M4, comparadas con la alcanzada por la muestra M2, sugiriendo que la baja fotocorriente mostrada por los SI_TNTs-CdS, podría estar relacionada con el contacto eléctrico entre el CdS y el TiO₂ en esta última muestra. Para elucidar el efecto del método de acoplamiento de CdS, sobre las propiedades eléctricas de los electrodos basados en TNTs, las muestras fueron caracterizadas por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

5.3 Caracterización por EIS.

Los espectros de impedancia de los electrodos fueron medidos en la oscuridad, en una solución 1 M Na₂S (ver metodología experimental, capítulo II), al potencial de circuito abierto, con una amplitud de perturbación de ± 10 mV vs SSE, en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 0.01 Hz. En la Fig. 5.4 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para los diferentes electrodos estudiados, observándose que los diagramas de las muestras T_TNTs y SI_TNTs-CdS presentan un comportamiento diferente respecto a los otros electrodos (Figura 5.4 i. vii); mostrando el primero, una pendiente cercana a los 45°, mientras que en el segundo pueden identificarse claramente dos bucles. Para analizar con más detalle los diagramas obtenidos, se muestra un acercamiento de éstos en la Fig. 5.4(b), donde se aprecia un bucle ancho para los TNTs sometidos a los mismos tratamientos térmicos y químicos pero sin Cd electrodepositado (TS-TNTs) (Figura 5.4(b)ii), así como para los acoplados con CdS mediante la ruta electroquímica/térmica/química (M1-M4) (Figura 5.4(b)iii-vi), que siguen una tendencia similar a los primeros, mientras que para los T_TNTs y SI_TNTs-CdS no se observan otros procesos diferentes a los anteriormente descritos.

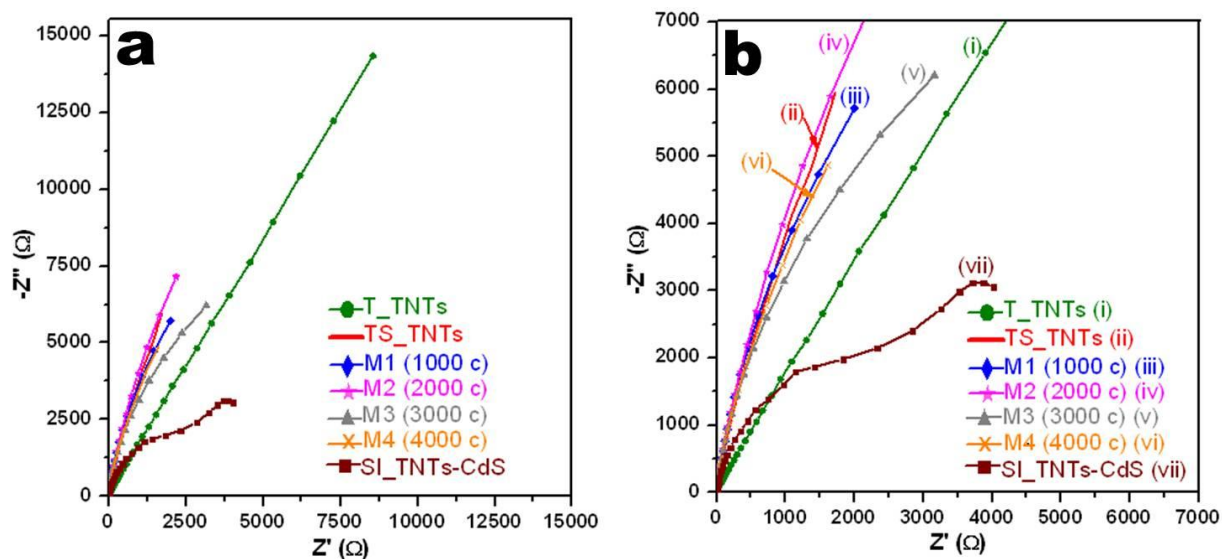


Fig. 5.4. Diagramas de Nyquist, obtenidos en la oscuridad al potencial de OCP vs SSE, a una amplitud de perturbación de ± 10 mV vs SSE, en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 0.01 Hz, en una solución acuosa 1 M Na_2S , burbujeada antes de cada experimento con $\text{N}_{2(g)}$, para: TNTs con CdS acoplado mediante el método electroquímico/térmico/químico (M1-M4), utilizando en la electrodeposición pulsada de cadmio el número de ciclos indicado en la figura; TNTs con CdS acoplado mediante el método de SILAR (SI_TNTs_CdS) y, TNTs libres de cadmio, sometidos a los mismos tratamientos térmicos (T-TNTs) y químicos (TS_TNTs).

Debido a que en los diagramas de Nyquist la frecuencia se encuentra implícita, se dificulta el análisis de los diferentes fenómenos que se están llevando a cabo en los electrodos. Por esta razón, también fueron analizados los diagramas de Bode. Los diagramas de Bode-módulo obtenidos para los electrodos descritos anteriormente, son mostrados en la Fig. 5.5. A diferencia de lo observado en los diagramas de Nyquist (Fig. 5.4), en éstos, donde se muestra el valor de la impedancia absoluta respecto a la frecuencia, parece que todos los electrodos presentan un comportamiento similar a frecuencias altas e intermedias (10^5 a 10^2), teniendo los diagramas obtenidos para los T-TNTs y SI_TNTs-CdS cambios más notorios a menores frecuencias. Además, el valor de la impedancia absoluta obtenido a bajas frecuencias (10^{-2}) para los T-TNTs es mucho mayor, comparado con el mostrado por los electrodos que fueron sometidos al proceso de sulfuración, incluyendo a los TNTs acoplados con CdS mediante el método de SILAR, que también fueron sometidos a dicho proceso.

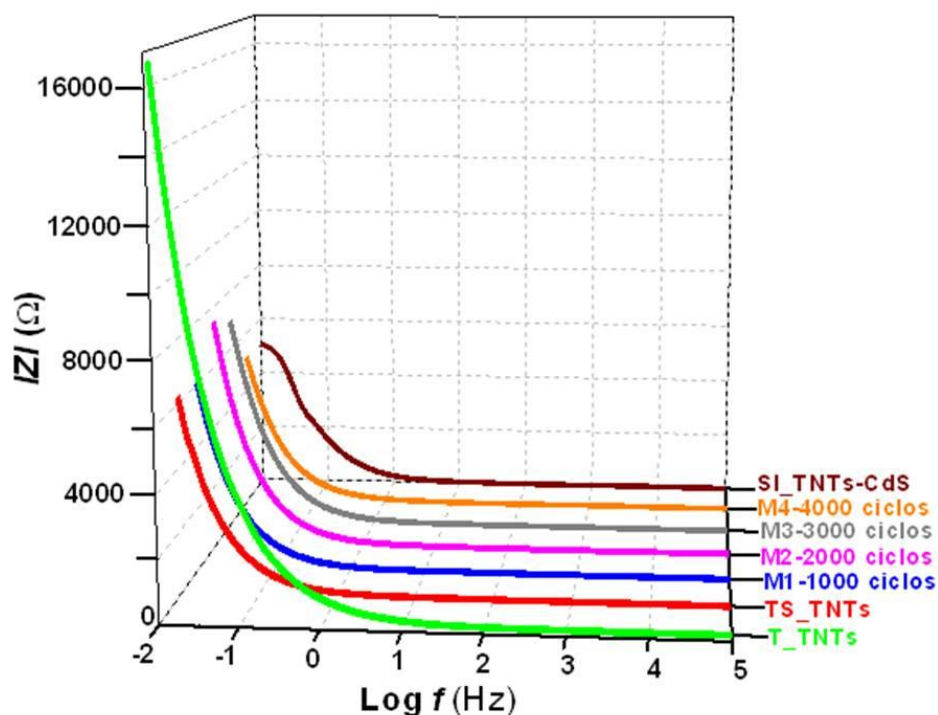


Fig. 5.5. Diagramas de Bode-módulo, obtenidos en la oscuridad al potencial de OCP vs SSE, a una amplitud de perturbación de ± 10 mV vs SSE, en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 0.01 Hz, en una solución acuosa 1 M Na_2S , burbujeada antes de cada experimento con $\text{N}_{2(g)}$, para: TNTs con CdS acoplado mediante el método electroquímico/térmico/químico (M1-M4), utilizando en la electrodeposición pulsada de cadmio el número de ciclos indicado en la figura; TNTs con CdS acoplado mediante el método de SILAR (SI_TNTs_CdS) y, TNTs libres de cadmio, sometidos a los mismos tratamientos térmicos (T-TNTs) y químicos (TS_TNTs).

El análisis cualitativo realizado a los diagramas de Nyquist y Bode-módulo, evidencia cambios en las propiedades eléctricas de los TNTs, asociados al método de acoplamiento de CdS o a los procesos químicos a los que fueron sometidos los TNTs, como en el caso de los T_TNTs y TS_TNTs, donde la única diferencia entre estos dos electrodos fue el proceso de sulfuración a 350 °C.

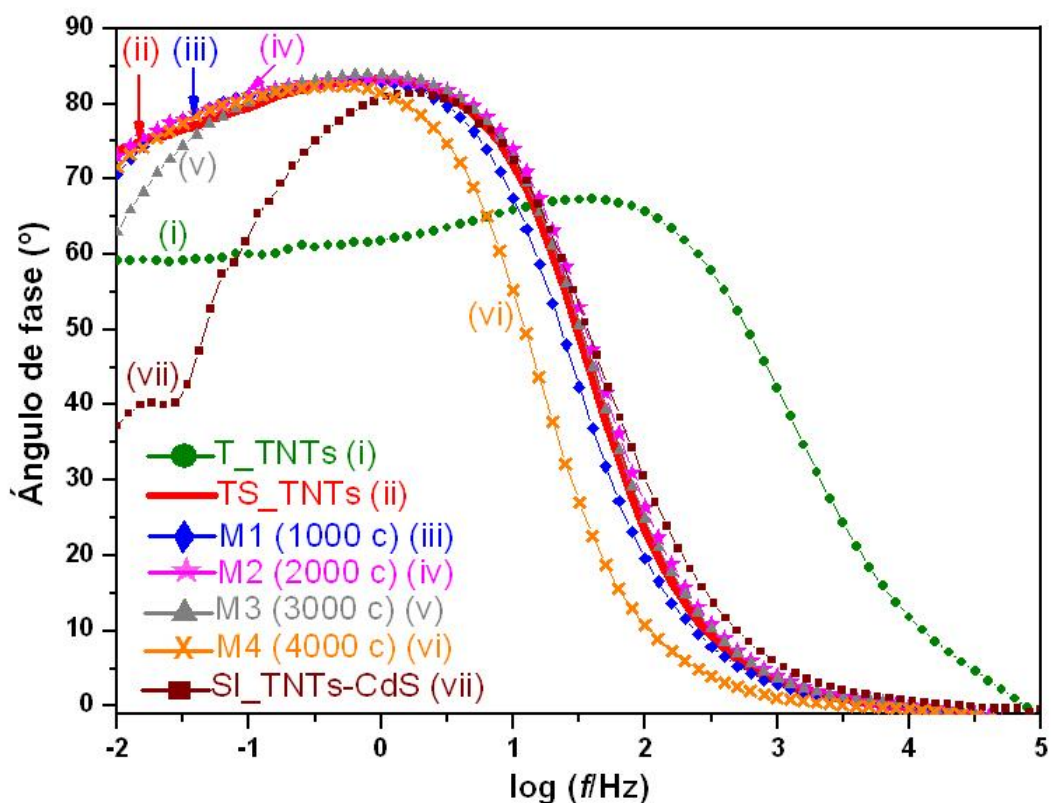


Fig. 5.6. Diagramas de Bode-fase, obtenidos en la oscuridad al potencial de OCP vs SSE, a una amplitud de perturbación de ± 10 mV vs SSE, en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 0.01 Hz, en una solución acuosa 1 M Na₂S, burbujeada antes de cada experimento con N_{2(g)}, para: TNTs con CdS acoplado mediante el método electroquímico/térmico/químico (M1-M4), utilizando en la electrodeposición pulsada de cadmio el número de ciclos indicado en la figura; TNTs con CdS acoplado mediante el método de SILAR (SI_TNTs_CdS) y, TNTs libres de cadmio, sometidos a los mismos tratamientos térmicos (T-TNTs) y químicos (TS_TNTs).

Asimismo, los diagramas de Bode-fase (Fig. 5.6), permiten apreciar de manera más clara los diferentes procesos llevados a cabo en los electrodos a diferentes frecuencias, por esta razón, se realizó un análisis detallado de éstos. El diagrama de Bode-fase obtenido para los T_TNTs (Fig. 5.6), muestra un pico ancho a altas frecuencias, con un ángulo de fase máximo muy próximo a 70°, mientras que este pico ancho es desplazado hacia la región de bajas frecuencias para los nanotubos que fueron sometidos al proceso de sulfuración (TS_TNTs), presentando un ángulo de fase máximo con tendencia hacia los 90°, asociado a un comportamiento tipo capacitivo de los nanotubos, atribuido a la pasivación de estados superficiales en los nanotubos mediante el dopaje con azufre. S. Shin et al. [97] han reportado que el dopado con este elemento modifica la capacitancia y conductividad de los nanotubos. Los diagramas de Bode-fase obtenidos para las muestras M1 a M4 (Fig. 5.6), siguen la tendencia mostrada por los TS_TNTs,

sugiriendo mecanismos similares de pasivación de los estados superficiales en los TNTs, durante el proceso de síntesis del CdS empleando la ruta electroquímica/térmica/química. Esto difiere con el diagrama de Bode-fase obtenido para la muestra preparada mediante el método de SILAR (SI_TNTs-CdS), ya que a frecuencias muy bajas muestra un pico definido con ángulo de fase cercano a 40° (Fig. 5.6).

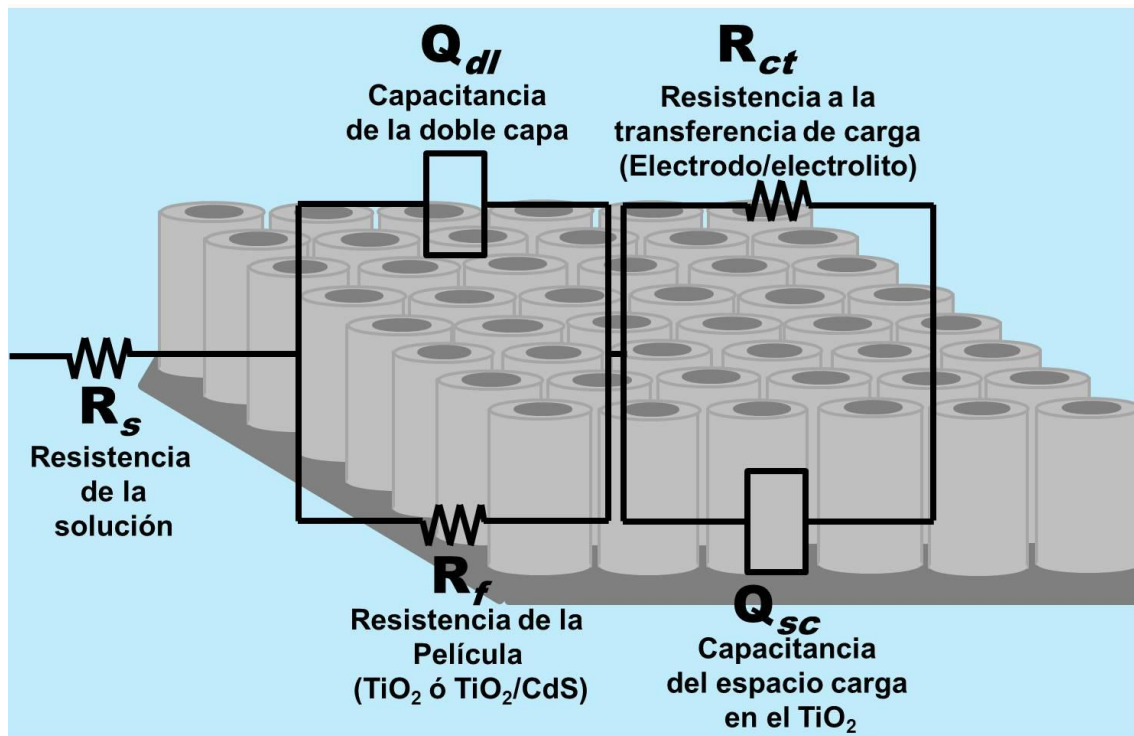


Fig. 5.7. Modelo del circuito equivalente eléctrico (eec) utilizado en el análisis y ajuste de los datos experimentales [98, 99].

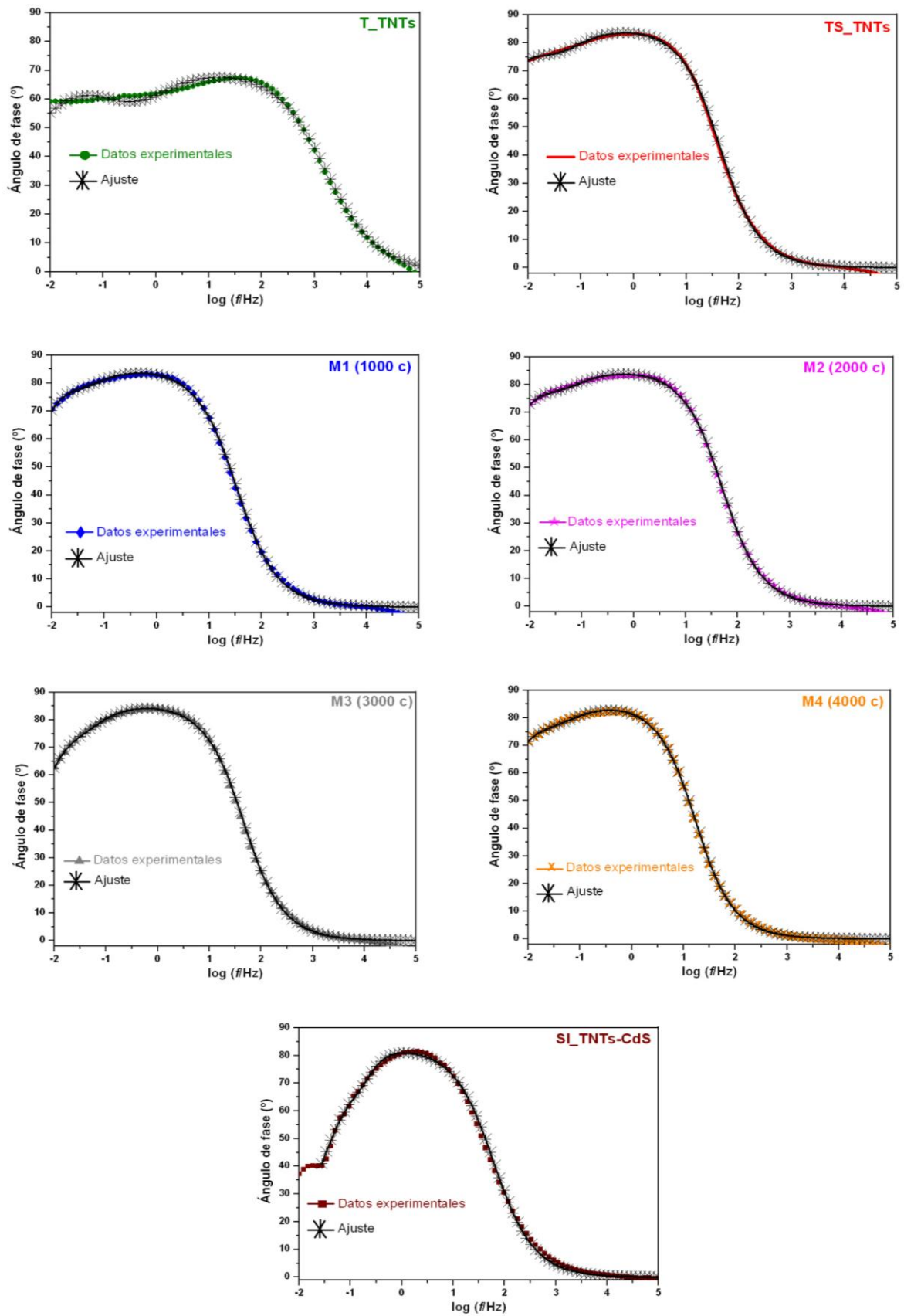


Fig. 5.8. Diagramas de Bode-fase y su respectiva curva de ajuste, obtenida al emplear el circuito equivalente eléctrico (*ec*) mostrado en la Fig. 5.7, correspondientes a los electrodos indicados en cada figura.

Los datos de impedancia experimentales, fueron ajustados y analizados utilizando el programa EQUIVCRT, empleando el circuito eléctrico equivalente (*eec*) mostrado en la Fig. 5.7 [98, 99], donde R_s es la resistencia del electrolito, R_f es la resistencia al transporte de carga en la película (TiO_2 o CdS/TiO_2), Q_{dl} es un elemento de fase constante (CPE) asociado a la capacitancia de la doble capa, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga entre la superficie del electrodo y el electrolito, y Q_{sc} es un CPE asociado con la capacitancia del espacio carga. El circuito eléctrico equivalente propuesto, que ha sido ampliamente utilizado en el análisis cuantitativo de espectros de impedancia obtenidos para TNTs [98, 99], permitió llevar a cabo un buen ajuste en todo el intervalo de frecuencias analizadas (Tabla 5.2), excepto para la muestra SI_TNTs-CdS (Fig. 5.8). La justificación fenomenológica de los elementos del ecc será discutida posteriormente. El diagrama de Bode-fase de esta muestra, fue analizado hasta aproximadamente 0.1 Hz, con el fin de utilizar el mismo *eec* en todos los ajustes realizados. Asimismo, los resultados obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales, son mostrados en la Tabla 5.2, donde los valores de los CPE, asociados con las capacitancias de la doble capa y el espacio carga, son mayores para los TS_TNTs que para los T_TNTs. Además, n , parámetro relacionado con la distorsión del semicírculo del circuito RC en paralelo [98], tiene un valor de 1 (valor asociado con un capacitor ideal [98]) para la capacitancia del espacio carga (Q_{sc}) de los TS_TNTs, y este valor es prácticamente el mismo para todos los electrodos que fueron sometidos al proceso de sulfuración, indicando que la presencia de azufre disminuye la distribución de estados superficiales, asociados con la no idealidad de la capacitancia en los nanotubos.

Por otra parte, los valores asociados con la resistencia al transporte de carga en la película (R_f), se encuentran en el intervalo de 1040 a 1451 $\Omega \text{ cm}^2$, para los TS_TNTs y las muestras M1, M2 y M3, disminuyendo a un valor de 626 para la muestra M4, indicando que la cantidad de CdS acoplado sobre los TNTs en estas muestras, mediante la estrategia híbrida propuesta, es un factor que presenta muy poca influencia en el valor de esta resistencia. Asimismo, los TNTs acoplados con CdS empleando el método de SILAR, obtuvieron el valor más alto asociado a R_f (8379 $\Omega \text{ cm}^2$), y si este valor no es modificado drásticamente por la cantidad de CdS, como lo mostraron los resultados obtenidos para las muestras M, puede relacionarse directamente con la resistencia debida al contacto entre el CdS y el TiO_2 . Adicionalmente, el valor de R_{ct} para los

SI_TNTs-CdS, es un orden de magnitud más bajo con respecto a los otros electrodos, incluyendo a los que no fueron acoplados con CdS, indicando una fuerte interacción de este electrodo con el electrolito, posiblemente debida a una baja estabilidad del CdS acoplado en esta muestra. Estos resultados confirman que cuando es empleada una estrategia híbrida, basada en la electrodeposición de partículas de cadmio sobre los TNTs, seguida por procesos térmicos y químicos, pueden obtenerse partículas de CdS con una estabilidad superior, así como con un mejor contacto eléctrico con el sustrato.

Por otra parte, la magnitud de los valores numéricos, así como los valores de n asociados a los CPE, obtenidos en el ajuste mediante el *eec*, indican que cada elemento eléctrico representa adecuadamente el proceso electroquímico al que fue asociado, ya que al llevar a cabo los experimentos de impedancia a OCP y bajo oscuridad, es esperada una resistencia alta a la transferencia de carga (R_{ct}), para electrodos con buena estabilidad. Asimismo, en los *eec* como el propuesto para llevar a cabo los ajustes, generalmente el CPE asociado a la capacitancia de la doble capa (Q_{dl}), es el que se encuentra en el último circuito RQ en paralelo y conectado en serie con el otro RQ y R_s [98-100], debido a que este fenómeno se manifiesta a más bajas frecuencias que el relacionado con la capacitancia del espacio carga (Q_{sc}). Sin embargo, los valores de n obtenidos para este CPE, asociados a un comportamiento capacitivo ideal [98], indicaron que no podían atribuirse a la capacitancia de la doble capa y que tenían mayor relación con la capacitancia del espacio carga, debido al tratamiento en una atmósfera de H_2S gaseoso al que fueron sometidos los nanotubos, modificando su comportamiento capacitivo [97, 101]. Por esta razón, el CPE asociado con la capacitancia del espacio carga (Q_{sc}), se encuentra en el último circuito RQ del *eec* propuesto (Fig. 5.7).

Tabla 5.2. Valores obtenidos a partir del ajuste de los datos de impedancia experimentales, para cada uno de los electrodos indicados en la tabla, utilizando el circuito eléctrico equivalente descrito en la Fig. 5.7.

Electrodo	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{dl} ($\text{mho s}^n \text{ cm}^{-2}$) (10^{-3})	N	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{sc} ($\text{mho s}^n \text{ cm}^{-2}$) (10^{-3})	N	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$) (10^4)	X^2 (10^{-3})
T_TNTs	3.27	0.562	0.79	640	0.365	0.77	8.75	1.18
TS_TNTs	3.38	3.80	0.89	1040	2.11	1	4.15	3.79
M1	3.86	3.46	0.85	1154	2.64	1	2.12	8.32
M2	3.33	3.49	0.87	1115	1.83	1	3.90	2.47
M3	3.47	3.21	0.88	1451	2.01	1	1.97	3.35
M4	6.57	6.64	0.89	626	2.40	0.98	2.78	3.14
SI_TNTs-CdS	5.36	1.65	0.86	8379	1.28	1	0.21	6.99

En conclusión, la cantidad de CdS y su distribución sobre los TNTs, modifica las propiedades ópticas de los electrodos sintetizados, incrementándose su absorbancia en la región visible cuando la cantidad de CdS es aumentada y, si los nanotubos no son obstruidos, se mantiene su absorbancia característica en la región ultravioleta. El método de acoplamiento de CdS sobre los TNTs, tiene un efecto en el desempeño fotoelectroquímico de los TNTs-CdS, debido a que cuando el calcogenuro es sintetizado mediante la ruta híbrida, se promueve un contacto directo entre el CdS y el TiO_2 , disminuyendo la resistencia al transporte de carga que, aunado al mejoramiento de las propiedades eléctricas del sustrato a partir del proceso de sulfuración, permite obtener una mayor fotorespuesta en corriente, comparada con la obtenida por una muestra preparada mediante un método convencional. Por las ventajas que presenta la estrategia híbrida propuesta, como la capacidad de controlar la cantidad de CdS, a partir de la variación de los parámetros utilizados en el proceso de electrodeposición de las partículas de cadmio, así como por mejorar la distribución, cristalinidad y contacto óhmico de las partículas de CdS sobre los TNTs, debe considerarse esta ruta como una alternativa a los métodos ya existentes para la decoración de nanotubos con CdS u otros

calcogenuros. Por esta razón, en el capítulo siguiente se presentan los resultados obtenidos al variar el último paso de esta estrategia híbrida, para obtener partículas de CdO@CdS tipo “core@shell”; asimismo, en el capítulo VII de este trabajo de tesis, se muestran los resultados preliminares obtenidos en la síntesis de Sb₂S₃ empleando la ruta electroquímica/térmica/química, con el fin de validar esta ruta en la síntesis de otros calcogenuros.

CAPÍTULO

VI

NANOFIBRAS Y NANOTUBOS DE TiO₂ ACOPLADOS CON PARTÍCULAS DE CdO@CdS TIPO “CORE@SHELL”, EMPLEANDO LA RUTA E/T/Q. EFECTO DE LA NANOESTRUCTURA SOPORTE SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS, ELÉCTRICAS Y EN EL DESEMPEÑO FOTOELECTROQUÍMICO DE LOS ELECTRODOS BASADOS EN TiO₂-CdO@CdS.

Para extender el intervalo de absorción en la región visible, el CdS ha sido acoplado con otros semiconductores de menor band gap como el CdSe y PbS, sobre nanoestructuras soporte basadas en TiO₂, incrementando el desempeño fotoelectroquímico del fotoelectrodo co-sensibilizado, comparado con los resultados obtenidos utilizando dichos semiconductores por separado [102-104]. Asimismo, el CdO, un semiconductor con un band gap entre 2.2 y 2.4 eV, es otro candidato a considerar para ser acoplado con el CdS sobre soportes nanoestructurados, ya que se ha reportado un notable incremento en la fotoactividad de materiales basados en CdO-CdS comparados con el logrado sólo por el CdS [105, 106]. Por otra parte, la banda de conducción (CB) del CdO es más positiva que la del CdS, mientras que la CB del TiO₂ es más positiva que la del CdO, haciendo termodinámicamente favorable la transferencia de electrones fotogenerados de la CB del CdS a la CB del CdO, y de la CB del CdO a la CB del TiO₂ [27, 105]. Por las ventajas que presentó la ruta electroquímica/térmica/química, al ser comparada con métodos químicos convencionales en el acoplamiento de CdS sobre los TNTs, fue considerada para llevar a cabo la síntesis de las partículas de CdO@CdS sobre los nanotubos.

La alta porosidad de los nanotubos y nanofibras de TiO₂ (TNTs y TNFs respectivamente), las hace nanoestructuras convenientes para ser utilizadas como matrices soporte de partículas de CdO@CdS tipo “core@shell”. En este capítulo se describen los pasos seguidos y cambios realizados a esta estrategia, para la obtención de los electrodos basados en TiO₂-CdO@CdS.

6.1 Electrodeposición de cadmio sobre los TNTs y TNFs.

El comportamiento electroquímico de los TNTs y TNFs en la electrodeposición de cadmio, fue investigado mediante voltamperometría cíclica, empleando un electrolito conteniendo 2 mM CdCl_2 y 100 mM Na_2SO_4 (70:30 agua:etanol, %v, pH=2). Los voltamperogramas cíclicos obtenidos para los TNTs y TNFs (Fig. 6.1), muestran una tendencia similar, presentando tres zonas características: zona **a**) esta zona muestra un gradual incremento en corriente, debido probablemente a la reducción de Ti (IV) a Ti (III) [95]; zona **b**) el inicio de la electrodeposición de cadmio, aproximadamente a -0.85 V vs SCE en ambas nanoestructuras de TiO_2 , es identificada en esta zona y; cuando el potencial es invertido, un pico bien definido es detectado en la zona **c**, indicando la oxidación del cadmio electrodepositado. Asimismo, las TNFs muestran una mayor respuesta en corriente que los TNTs, siendo este comportamiento asociado con una mayor área en contacto con el electrolito para esta nanoestructura.

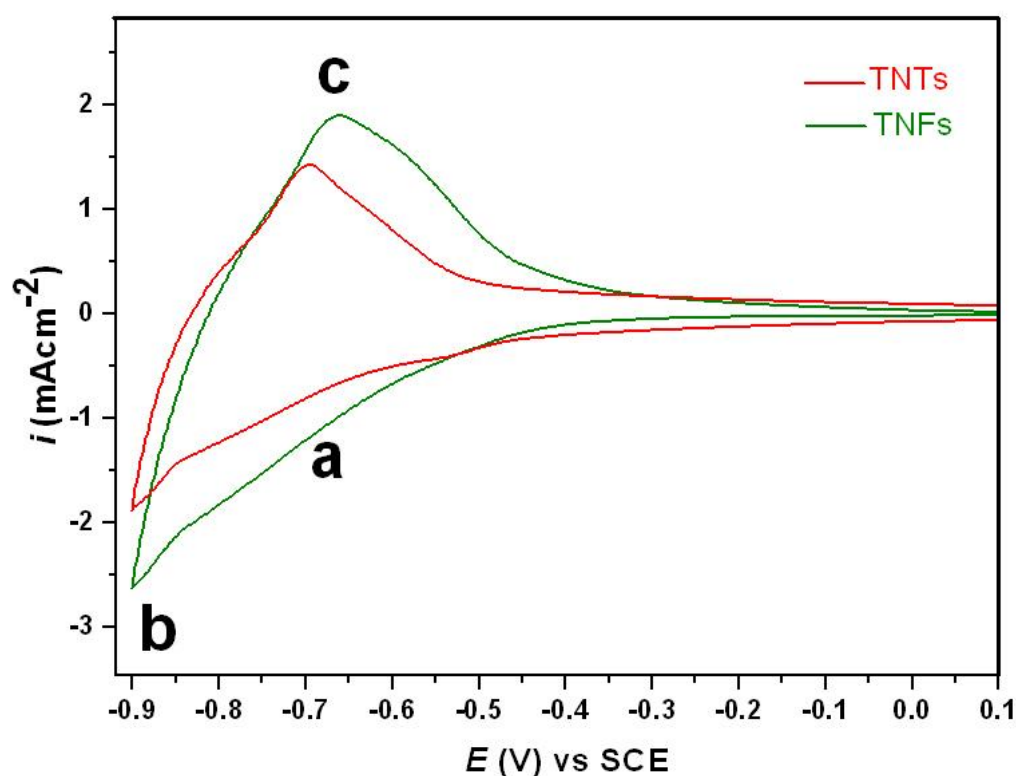


Figura 6.1. Caracterización voltamperométrica ($v=20 \text{ mVs}^{-1}$) de nanotubos y nanofibras de TiO_2 (TNTs y TNFs, respectivamente), en una solución conteniendo 2 mM CdCl_2 y 100 mM Na_2SO_4 (70:30 agua:etanol, %v, pH=2). El barrido de potencial se inició a 0.1 V vs SCE en dirección negativa, siendo invertido a -0.9 V vs SCE. Las diferentes zonas voltamperométricas son mostradas en la figura.

Debido a que el cadmio es depositado sobre los TNTs y TNFs, a potenciales más negativos que -0.85 V vs SCE, se eligió -3 V vs SCE como potencial “on” (E_{on}), para llevar a cabo la electrodeposición pulsada de las partículas de cadmio sobre estas nanoestructuras, aplicando este potencial catódico por un $t_{on} = 0.005$ s, abriendo la celda ($E_{off} = OCP$) por 1 s (t_{off}), durante 4000 ciclos.

6.2 Oxidación térmica de Cd y sulfuración del CdO.

La oxidación térmica en aire, es un método simple utilizado para la conversión de Cd a CdO [65]. Para este fin, los TNTs y TNFs con cadmio electrodepositado, fueron tratados térmicamente en una mufla con atmósfera de aire a 400 °C por 30 minutos, utilizando una rampa de 10° C/min. Para la formación de las partículas de CdO@CdS tipo “core@shell”, un proceso de síntesis basado en el intercambio iónico parcial fue llevado a cabo [66]. Los TNTs y TNFs acoplados con CdO, TNTs-CdO y TNFs-CdO, respectivamente, fueron sumergidos en una solución 0.2 M Na_2S (70:30 agua:etanol, %v) por 6 horas a 60 °C con agitación [66]. Posteriormente, las muestras fueron enjuagadas con etanol y agua, finalizando el proceso de síntesis con el secado de los electrodos a temperatura ambiente. La Fig. 6.2 muestra las imágenes de SEM de los TNTs y TNFs, antes y después del acoplamiento con partículas de CdO@CdS. La forma nanoestructurada del TiO_2 tuvo un efecto en la distribución y tamaño de las partículas de cadmio, ya que cristales con tamaño superior a 40 nm, formando aglomerados en algunas zonas, son observados alrededor y sobre la boca de los nanotubos de TiO_2 (Fig. 6.2(b) y 6.2 (c)) ; mientras que las nanofibras de TiO_2 muestran una buena dispersión de nanocristales con tamaño alrededor de 3 a 10 nm, siendo evidentes algunos aglomerados con tamaño superior a 100 nm (Fig. 6.2(e) y 6.2(f)).

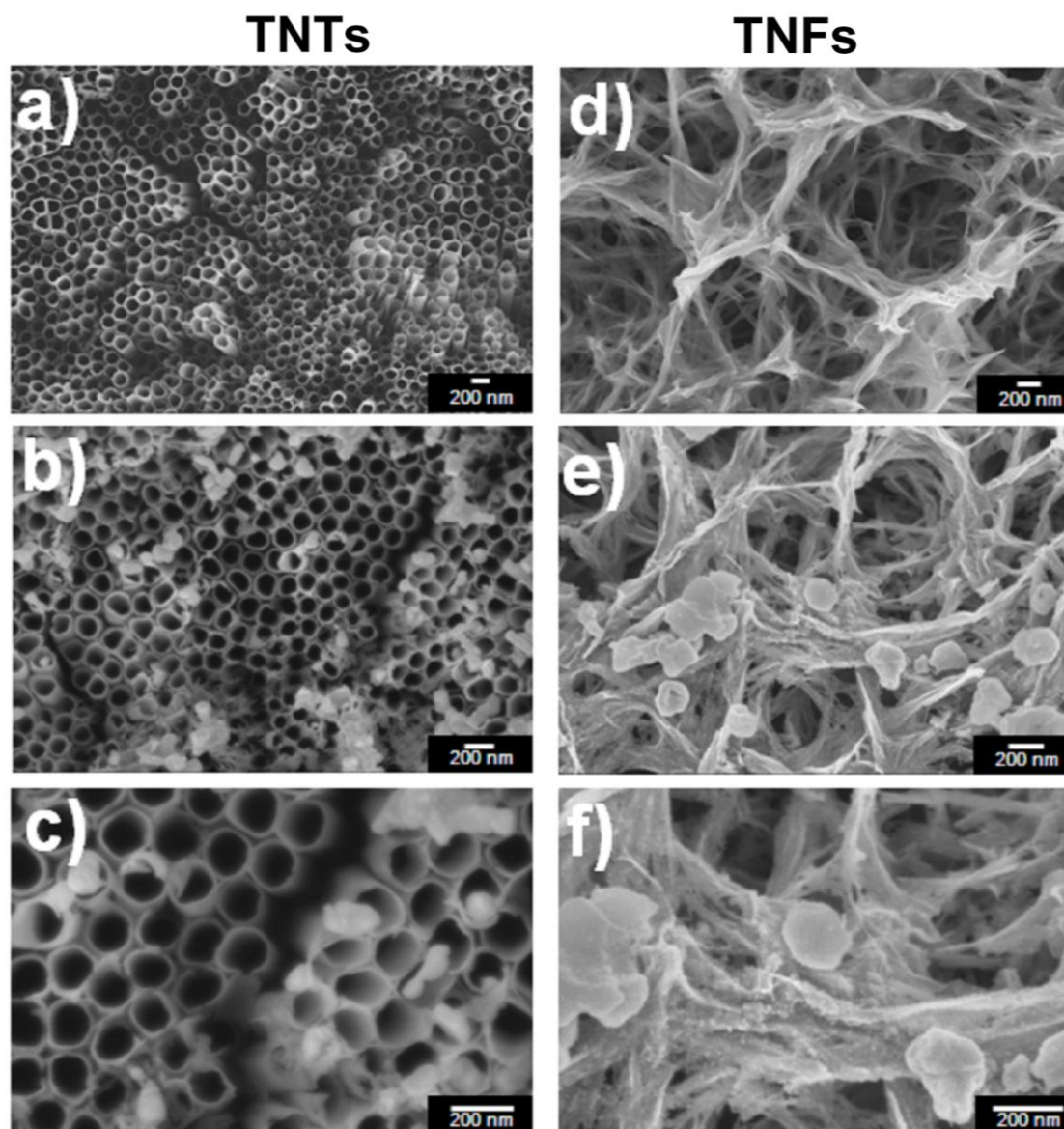


Figura 6.2. Imágenes de SEM (a diferentes ampliaciones), obtenidas para las nanoestructuras soporte, antes ((a) TNTs, (d) TNFs) y después del acoplamiento con partículas de CdO@CdS ((b,c) TNTs, (e,f) TNFs), mediante la estrategia híbrida propuesta.

Para confirmar la formación de las partículas de CdO@CdS con el método de síntesis propuesto, las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X (XRD). Los difractogramas obtenidos para los TNTs y TNFs con cadmio térmicamente oxidado y posteriormente sulfurado (Fig. 6.3), muestran picos a $2\theta = 33.1^\circ$ y 66.1° , asociados con los planos de difracción (111) y (311), de la fase cúbica del CdO [65], respectivamente. Asimismo, dos picos correspondientes a los planos de difracción (111) y (220) de la estructura cúbica del CdS, son detectados a $2\theta = 26.4^\circ$ and 43.9° , respectivamente [25,

81]. El ancho de estos dos últimos picos sugiere una baja cristalinidad del CdS, atribuida a la temperatura utilizada en el proceso de intercambio iónico.

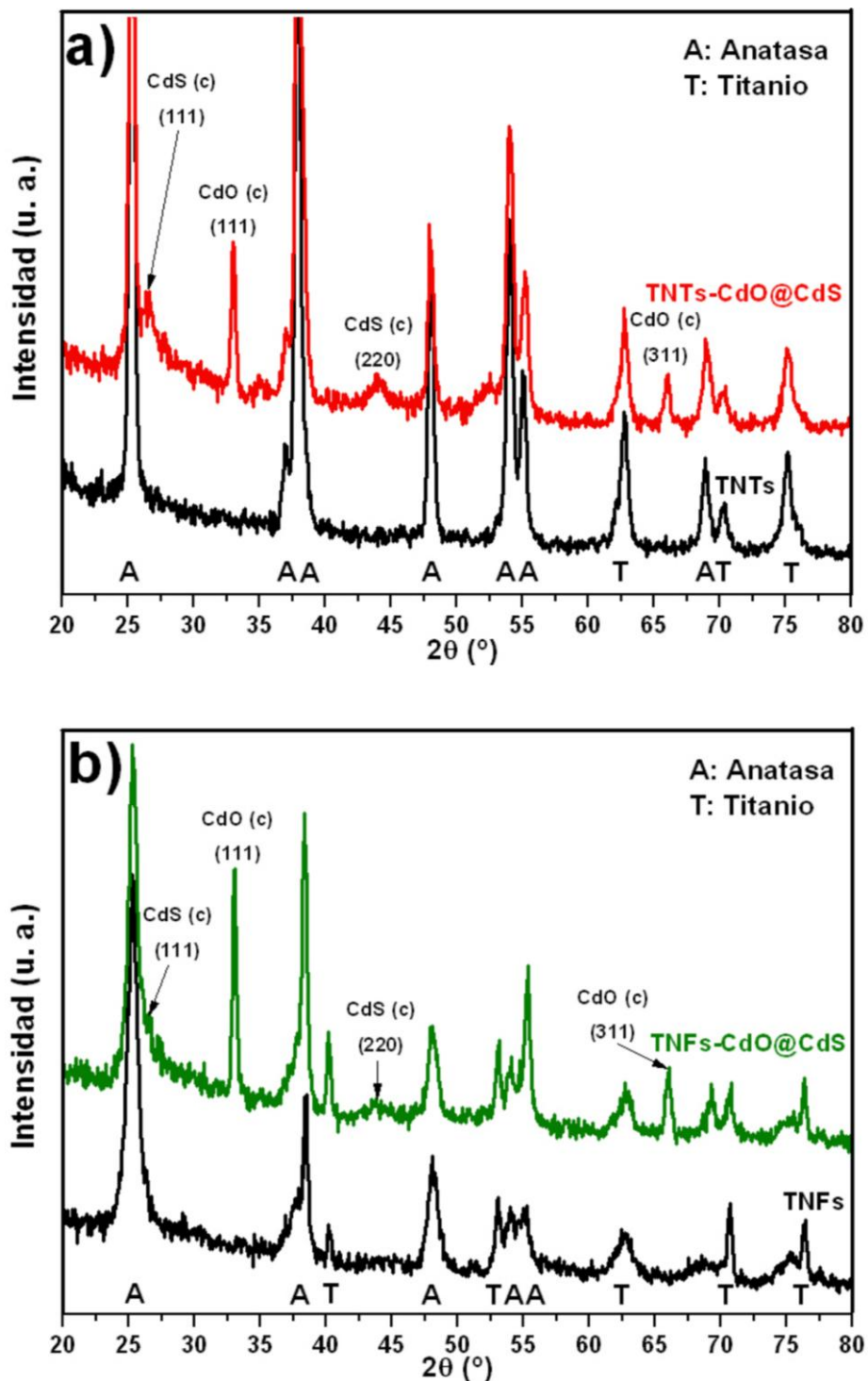


Figura 6.3. Espectros de XRD obtenidos a un ángulo rasante de 1.5° , para: (a) TNTs (previamente formados por anodizado y tratados térmicamente a 450°C) sin y con acoplamiento de partículas de CdO@CdS (TNTs-CdO@CdS); (b) TNFs (previamente formadas por tratamiento hidrotérmal y tratadas térmicamente a 450°C) sin y con acoplamiento de partículas de CdO@CdS (TNFs-CdO@CdS).

Por otra parte, la intensidad de los picos de CdO en ambos difractogramas, es mayor respecto a la intensidad mostrada por los picos asociados al CdS, sugiriendo que el CdO se encuentra en mayor cantidad que el CdS, como es esperado para una estructura CdO@CdS tipo “core@shell”, donde el núcleo (core) formado por CdO de los cristales soportados sobre los TNTs y TNFs (Figs. 6.2(b), (c), (e) y (f)), es cubierto por una capa de CdS (shell). La presencia de dicha coraza sobre los núcleos de CdO, fue confirmada por análisis de XPS (Fig. 6.4), donde los espectros del Cd 3d obtenidos para los TNTs-CdO@CdS y TNFs-CdO@CdS (Fig. 6.4(a)), muestran dos picos a 405 ($3d_{5/2}$) y 412 ($3d_{3/2}$) eV, que han sido asociados a iones Cd^{2+} en el CdS [87, 107, 108].

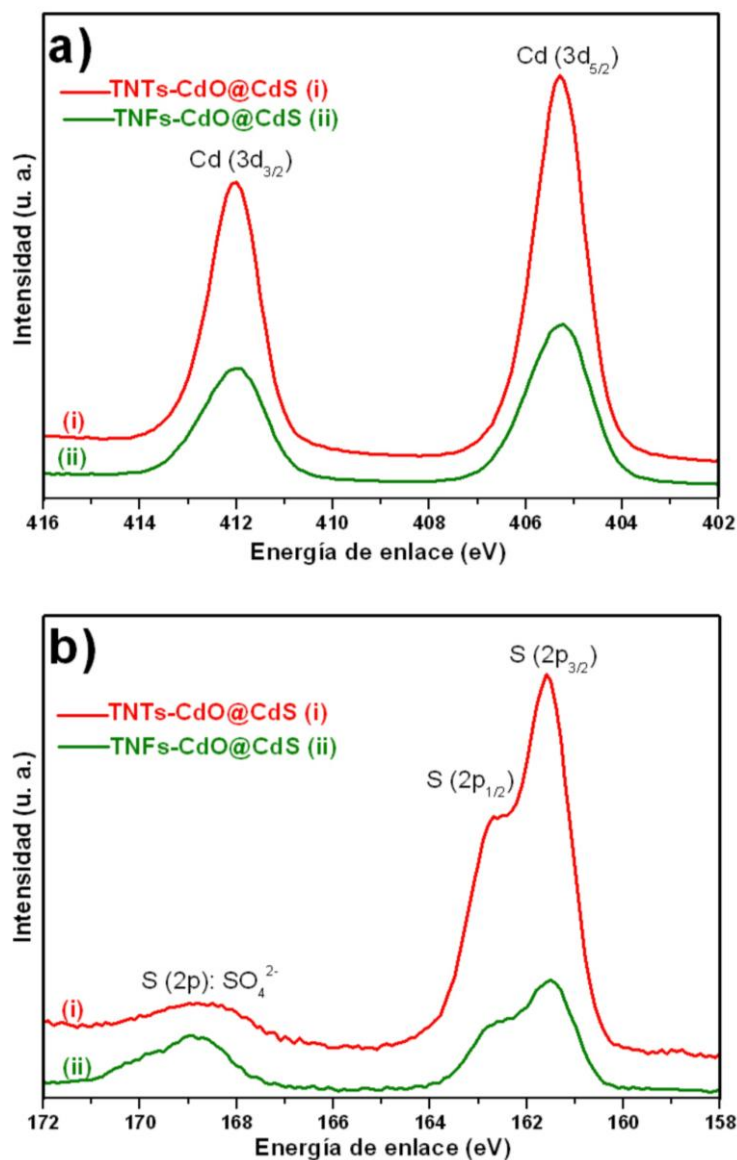


Figura 6.4. Espectros de XPS de las regiones Cd 3d (a) y S 2p (b); obtenidos para los electrodos indicados en la figura.

En los espectros del S 2p (Fig. 6.4(b)), dos picos son detectados a 161.5 ($2p_{3/2}$) y 162.7 ($2p_{1/2}$) eV, que han sido atribuidos al ión S^{2-} [105]; siendo el tercer pico identificado a 169 eV asociado con iones SO_4^{2-} [7], que probablemente fueron adsorbidos en el proceso de electrodeposición, debido a que se empleó Na_2SO_4 como electrolito soporte. Una vez confirmada la sensibilización de los TNTs y TNFs con partículas de CdO@CdS, a partir de cambiar el último paso en la ruta electroquímica/térmica/química propuesta en este trabajo de tesis, la influencia de la nanoestructura, en las propiedades ópticas y eléctricas, así como en el desempeño fotoelectroquímico de los electrodos, fue evaluada.

6.3 Caracterización óptica.

En los espectros de absorbancia obtenidos para los TNTs-CdO@CdS y TNFs-CdO@CdS, son identificadas varias bandas de absorción (Fig. 6.5), como las bandas mostradas por los TNTs y TNFs sin partículas acopladas (Fig. 6.5), en las regiones ultravioleta y visible, siendo la primera asociada a la fase anatasa (aproximadamente a 375 nm), mientras que la segunda, una absorbancia amplia en la región visible, es atribuida al dopaje con carbono de estas nanoestructuras, ya que los TNTs fueron sintetizados utilizando un electrolito orgánico (etilenglicol) y, en el caso de las TNFs, el sustrato donde fueron crecidas fue previamente tratado en ácido oxálico (ver metodología experimental, capítulo II), lo que pudo inducir su dopado con carbono [90, 109]. Asimismo, al comparar los espectros de las nanoestructuras acopladas con CdO@CdS, con los obtenidos para los TNTs-CdO y TNFs-CdO (Fig. 6.5), los primeros siguen exhibiendo la transición cercana a 575 nm observada en estos últimos, que es característica del CdO. Finalmente, también exhiben una transición adicional a 475 nm (Fig. 6.5), en el caso de los TNTs-CdO@CdS, y a 500 nm (Fig. 6.5), en el caso de las TNFs-CdO@CdS, atribuida a la presencia de CdS. Esta transición adicional, presenta más intensidad en el espectro del electrodo basado en nanofibras que en el basado en nanotubos, atribuyéndose este comportamiento a una mayor cantidad y mejor dispersión, de las partículas acopladas sobre la superficie de las TNFs (Figs. 6.2(e) y (f)).

Los valores de band gap de los diferentes semiconductores presentes en los electrodos estudiados (Tabla 6.1), fueron extraídos a partir de los espectros mostrados en la Fig. 6.5, empleando el método propuesto por Chakrabarti et al. [92]. Los valores obtenidos son cercanos a los reportados para la fase anatasa del TiO_2 (3.2 eV [23]), para el CdO (2.2 eV [105]) y para el CdS (2.4 eV [19]), indicando que: i) cada semiconductor contribuye separadamente en la absorción de fotones y, ii) el efecto de confinamiento relacionado con el tamaño de las nanopartículas no es detectado. Notoriamente, el hecho de que los semiconductores actúen en sinergia para extender el espectro de absorción hacia la región visible, debe tener un impacto en su capacidad de fotorespuesta, al igual que la matriz soporte utilizada como sustrato. Para elucidar la influencia de estos factores, en el comportamiento (foto)electroquímico de los electrodos sintetizados, se llevó a cabo su caracterización fotoelectroquímica, siendo también caracterizados por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

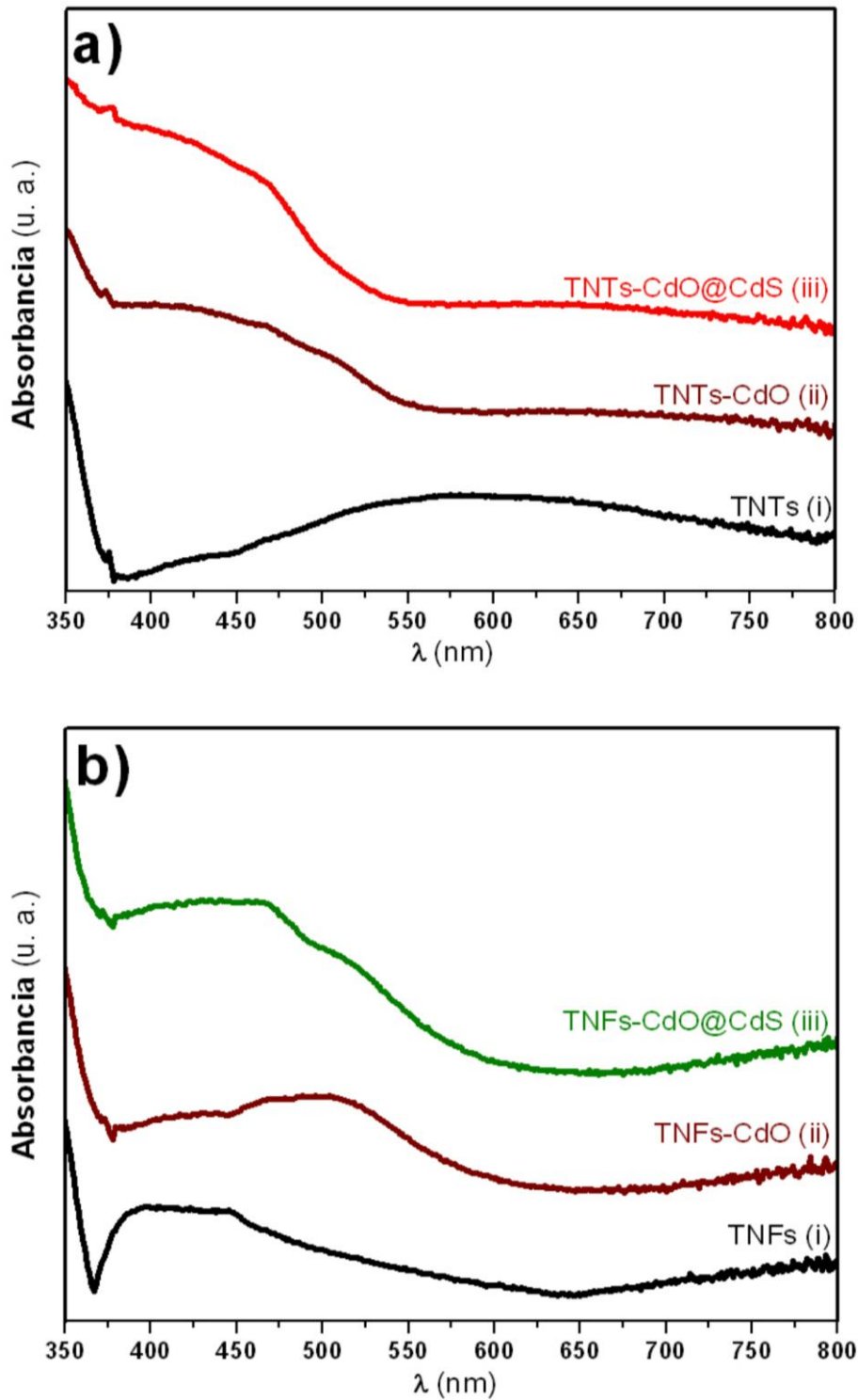


Figura 6.5. Espectros de absorbancia obtenidos para los TNTs (a) y TNFs (b), en los diferentes procesos de la estrategia híbrida: (i) antes de la electrodeposición de cadmio; (ii) después de la electrodeposición y posterior oxidación térmica del cadmio; y (iii) una vez realizado el último paso de la ruta híbrida, consistiendo en la sulfuración parcial del CdO en la solución acuosa 0.2 M Na_2S (70:30 agua:etanol, %v).

Tabla 6.1. Valores de band gap extraídos de los gráficos mostrados en la Fig. 6.5, empleando el método propuesto por Chakrabarti et al. [92]. Asimismo, son anexados los valores reportados en la literatura para los semiconductores estudiados.

Electrodo	Valores de band-gap calculados (eV)		Valores de band gap (eV) reportados en literatura		
			TiO ₂ [23]	CdO [105]	CdS [19]
			3.20	2.20	2.40
TNTs	3.26	--	--		
TNTs-CdO@CdS	--	2.25	2.45		
TNFs	3.18	--	--		
TNFs-CdO@CdS	3.29	2.17	2.46		

6.4 Evaluación del desempeño fotoelectroquímico y caracterización por EIS, de los nanotubos y nanofibras decorados con partículas de CdO@CdS.

La fotorespuesta de los electrodos fue evaluada empleando un electrolito conteniendo 0.2 M Na₂S + 0.3 M Na₂SO₃, utilizando una celda tipo H (ver metodología experimental, capítulo II), bajo un sol de iluminación (AM 1.5, 100 mW/cm²). El comportamiento del potencial a circuito abierto (OCP) en la oscuridad y bajo iluminación, de los electrodos estudiados, es mostrado en la Figura 6.6(a). Después de dos minutos en la oscuridad, los electrodos fueron iluminados, observándose una rápida variación del valor de OCP hacia potenciales más negativos, debido a la acumulación de fotoelectrones [19], siendo más negativo para las TNFs que para los TNTs, sugiriendo una mayor cantidad de electrones fotogenerados en las nanofibras, atribuyéndose este comportamiento a una mayor área superficial en contacto con el electrolito, como fue indicado por el estudio voltamperométrico (Fig. 6.1).

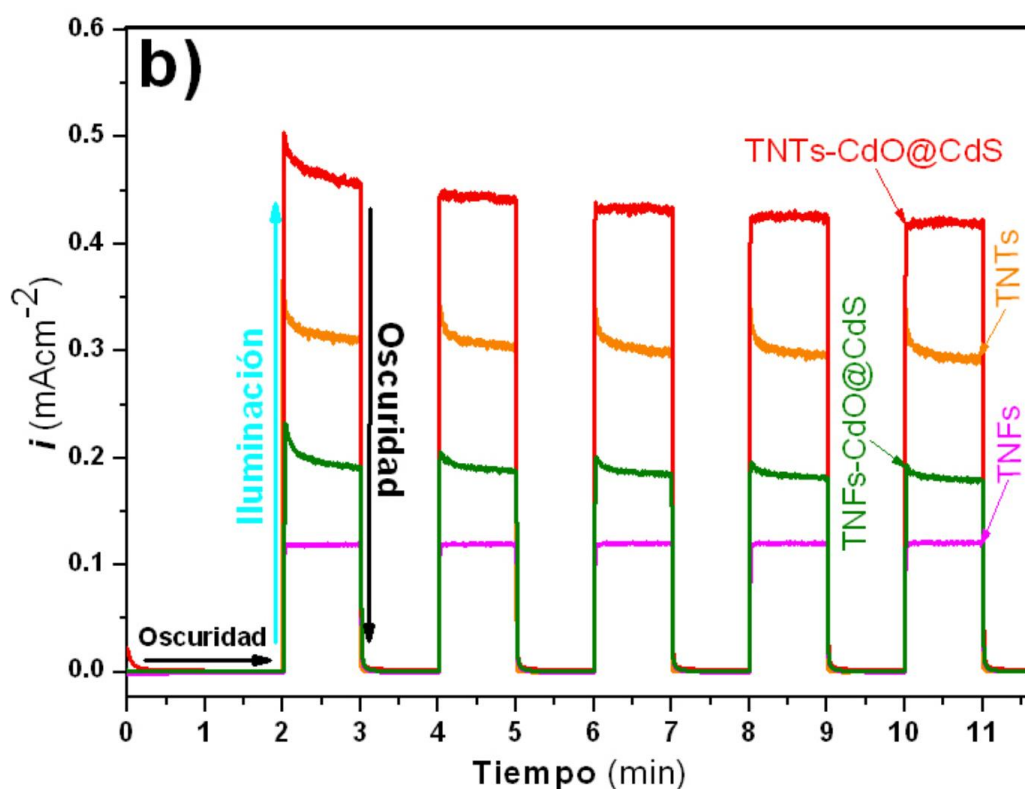
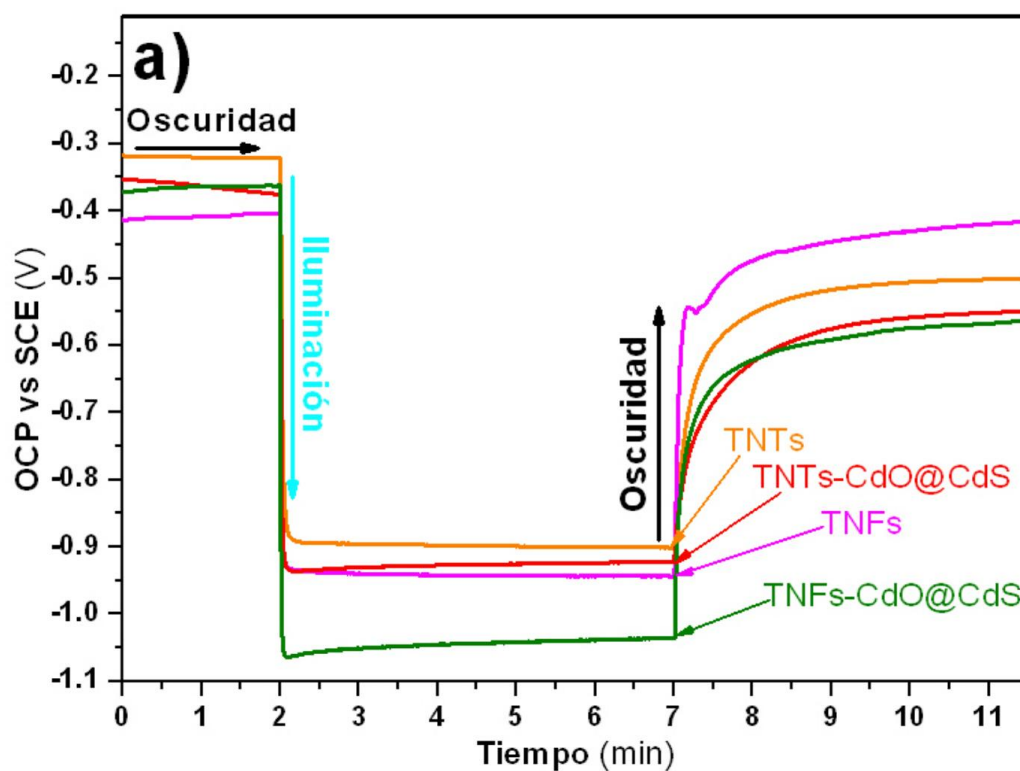


Figura 6.6. a) Curvas OCP vs t , b) transitorios de corriente a $E=-0.25\text{V}$ vs SCE; obtenidos en la oscuridad y bajo iluminación (AM 1.5, $100\text{ mW}/\text{cm}^2$), empleando como electrolito una solución $0.2\text{ M Na}_2\text{S} + 0.3\text{ M Na}_2\text{SO}_3$, para los electrodos indicados en la figura.

Cuando los nanotubos son acoplados con las partículas de CdO@CdS, el OCP bajo iluminación varía ligeramente hacia un valor más negativo, comparado con el notable incremento negativo que exhiben las nanofibras al ser sensibilizadas con CdO@CdS (Fig. 6.6(a)), evidenciando una cantidad mayor de estos dos semiconductores sobre las nanofibras y, por lo tanto, un aumento en la proporción de electrones fotogenerados. Sin embargo, la fotocorriente mostrada por las TNFs-CdO@CdS a -0.25V vs SCE , no sobrepasa los 0.5 mA/cm^2 (Fig. 6.6(b)), a pesar de haber mostrado la mayor densidad de electrones fotogenerados. Aunque la fotocorriente obtenida por esta muestra, es mayor que la alcanzada por las TNFs (Fig. 6.6(b)), no supera a las obtenidas por los electrodos basados en nanotubos, siendo aproximadamente 0.1 y 0.25 mA/cm^2 menor con respecto a los TNTs y los TNTs-CdO@CdS, respectivamente. Esta tendencia indica que aunque hay mayor generación de fotoelectrones en los electrodos basados en nanofibras (Fig. 6.6(a)), también podría existir en esta nanoestructura una recombinación alta de los portadores de carga fotogenerados, como sugiere la recuperación rápida en los primeros segundos de oscuridad que presentan las TNFs y las TNFs-CdO@CdS, después de que fueron iluminadas por 300 s en la evaluación del OCP (Fig. 6.6(a)). Este fenómeno podría ser ocasionado por el camino aleatorio que ofrecen las nanofibras a los portadores de carga, comparado con la capacidad de los nanotubos para transportar unidireccionalmente a los electrones, debido a su arquitectura vertical [20, 21], por lo que en una matriz soporte basada en nanofibras, existe una mayor probabilidad de recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados y, por lo tanto, un menor desempeño fotoelectroquímico.

Asimismo, la resistencia al transporte de carga, que está asociada a procesos como la recombinación, podría ser mayor en sustratos aleatorios que en sustratos altamente ordenados. Para elucidar la influencia de los sustratos en las propiedades eléctricas de los electrodos, se llevó a cabo su caracterización mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), que es un método muy útil en el estudio de procesos de transferencia de carga [99].

Las mediciones de EIS fueron llevadas a cabo en la oscuridad, utilizando el mismo electrolito empleado en la caracterización fotoelectroquímica, aplicando un potencial de 0 V vs. SCE , con una amplitud de perturbación de $\pm 10\text{ mV vs. SCE}$, en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 1 Hz .

Los diagramas de Nyquist y Bode-módulo obtenidos para los electrodos estudiados, son mostrados en las Figs. 6.7 y 6.8, respectivamente. Debido a que en los diagramas de Nyquist la frecuencia se encuentra implícita, es complicado elucidar a que valores de frecuencia se presentan los cambios observados. Asimismo, En los diagramas de Bode-módulo sólo son detectadas modificaciones a bajas frecuencias, donde los valores de impedancia absoluta sugieren que las resistencias asociadas al transporte y/o transferencia de carga, son mayores para los electrodos basados en nanofibras que para los basados en nanotubos. Los diagramas de Bode-fase, en los que se aprecia con mayor claridad diferencias y procesos llevados a cabo en los electrodos, en todo el intervalo de frecuencias analizado, son mostrados en la Fig. 6.9. En estos diagramas se observa un comportamiento similar en el intervalo de altas a bajas frecuencias (10^5 - 10^2 Hz), entre los diagramas de la nanoestructura libre de partículas y su contraparte acoplada con CdO@CdS, presentándose una marcada diferencia en el intervalo de bajas frecuencias, asociadas a la modificación en las propiedades eléctricas de los TNTs y TNFs, al ser decorados con partículas de CdO@CdS.

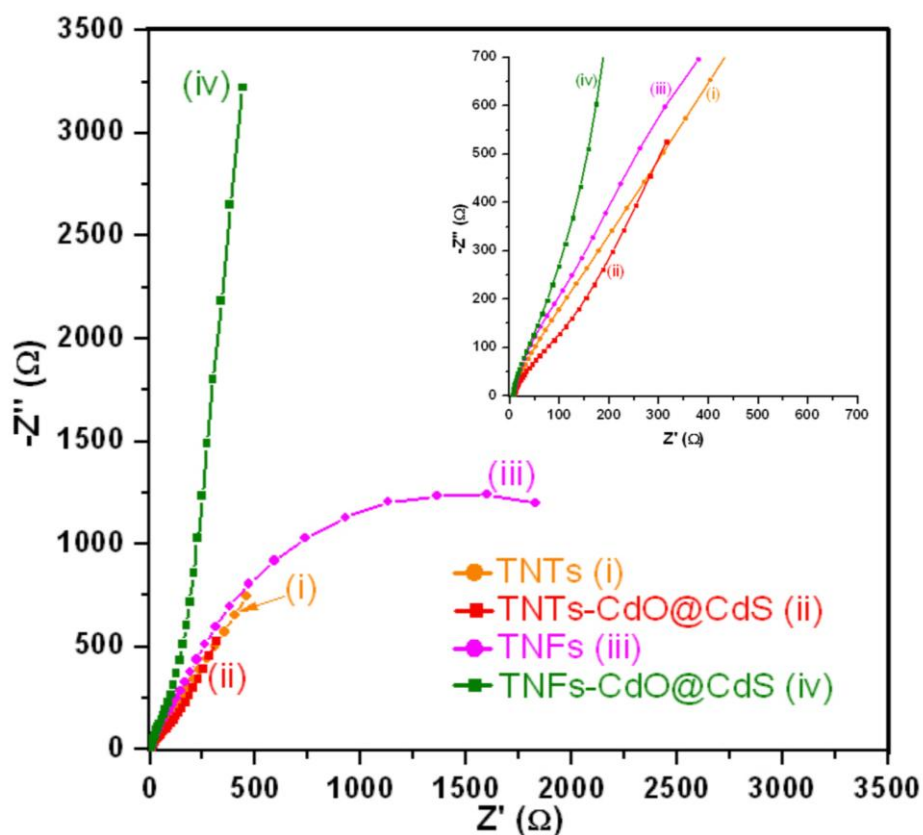


Fig. 6.7. Diagramas de Nyquist, obtenidos en la oscuridad a un potencial de 0 V vs SCE, a una amplitud de perturbación de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 1 Hz, empleando como electrolito 0.2 M Na_2S + 0.3 M Na_2SO_3 en solución acuosa, para los TNTs y TNFs sin y con acoplamiento de partículas de CdO@CdS.

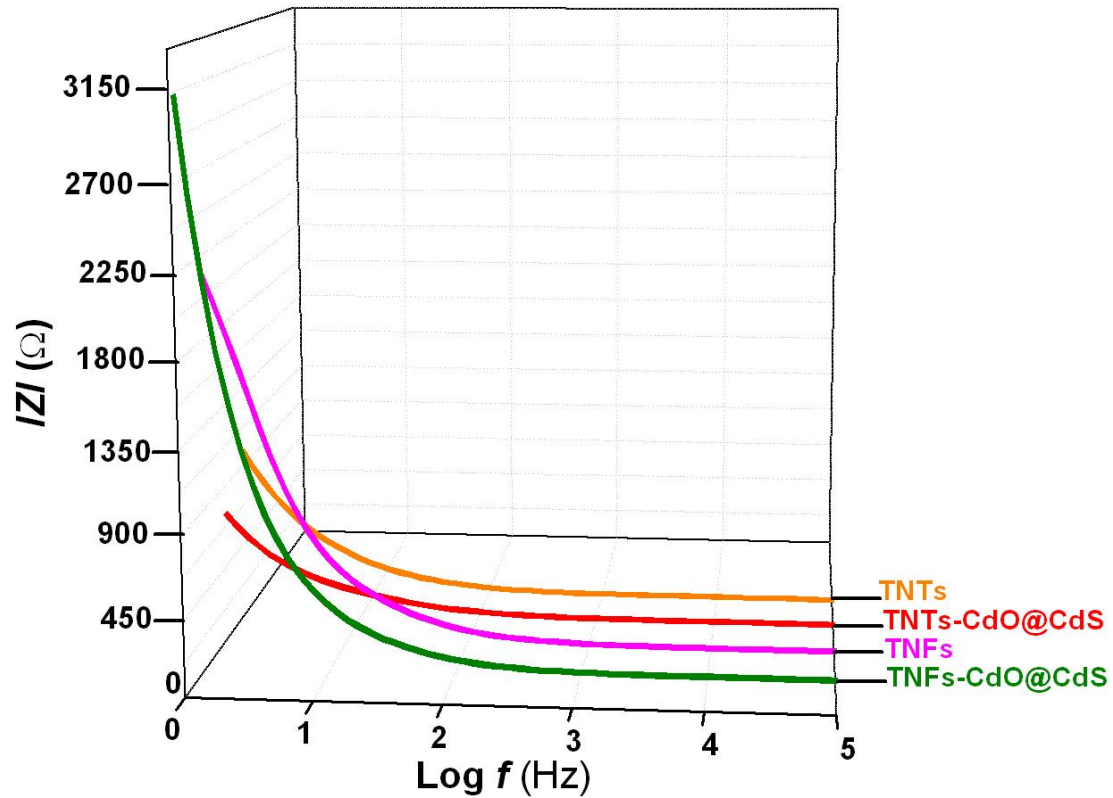


Fig. 6.8. Diagramas de Bode-módulo, obtenidos en la oscuridad a un potencial de 0 V vs SCE, a una amplitud de perturbación de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 1 Hz, empleando como electrolito 0.2 M Na_2S + 0.3 M Na_2SO_3 en solución acuosa, para los TNTs y TNFs sin y con acoplamiento de partículas de CdO@CdS.

Los datos experimentales de impedancia fueron ajustados y analizados utilizando el programa ZView, empleando el circuito eléctrico equivalente (*eec*) insertado en la Fig. 6.9 [98-100], donde R_s es la resistencia del electrolito, R_f la resistencia al transporte de carga en el electrodo de trabajo, R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga entre el electrodo de trabajo y el electrolito, Q_{sc} y Q_{dl} son elementos de fase constante (CPE), asociados a la capacitancia del espacio carga y a la capacitancia de la doble capa, respectivamente.

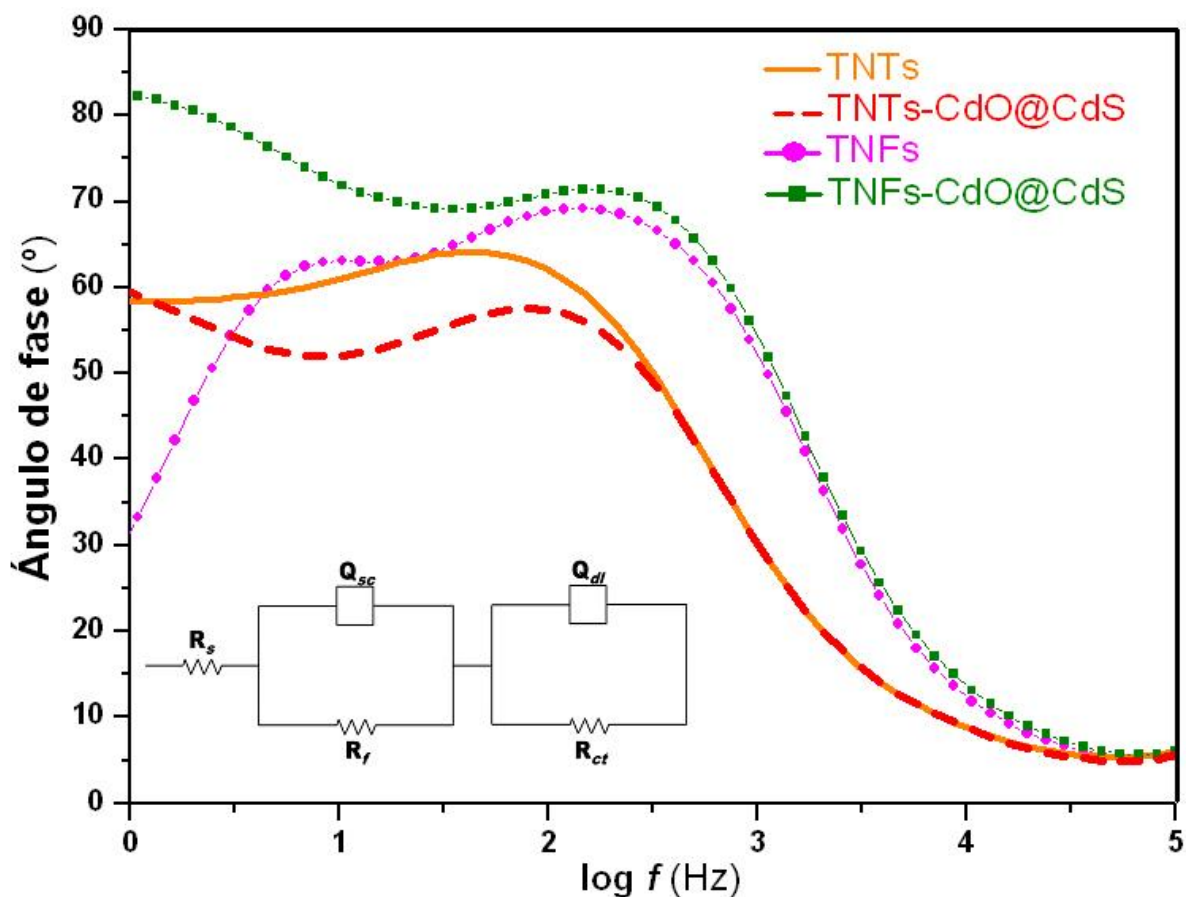


Fig. 6.9. Diagramas de Bode-fase, obtenidos en la oscuridad a un potencial de 0 V vs SCE, a una amplitud de perturbación de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 1 Hz, empleando como electrolito 0.2 M Na_2S + 0.3 M Na_2SO_3 en solución acuosa, para los TNTs y TNFs sin y con acoplamiento de partículas de CdO@CdS. La imagen insertada en la figura, representa el modelo del circuito equivalente eléctrico (*eec*) utilizado en el análisis y ajuste de los datos experimentales.

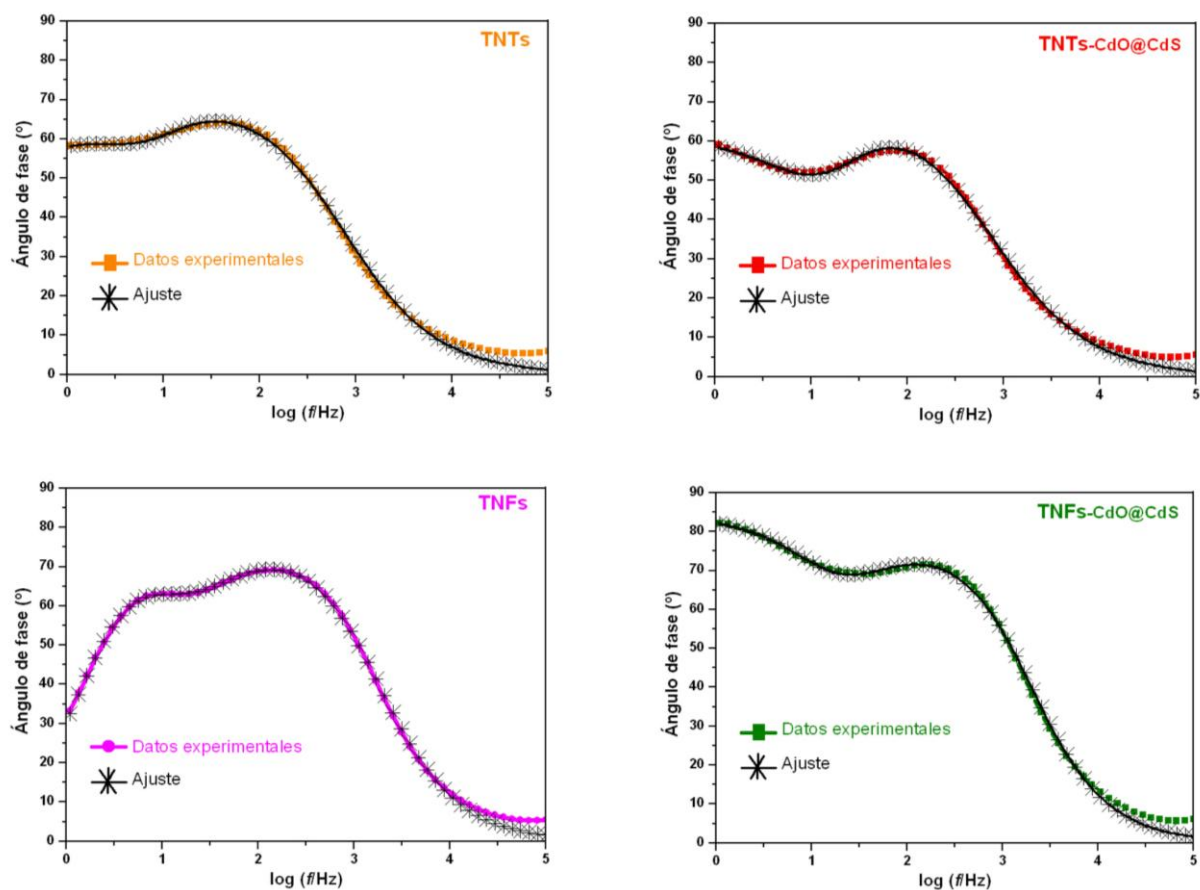


Fig. 6.10. Diagramas de Bode-fase y su respectiva curva de ajuste, obtenida al emplear el circuito equivalente eléctrico (*eec*) insertado en la Fig. 5.7, correspondientes a los electrodos indicados en cada figura.

Tabla 6.2. Valores obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales adquiridos por EIS, para cada uno de los electrodos indicados en la tabla, utilizando el circuito eléctrico equivalente insertado en la Fig. 6.7.

Electrodo	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{sc} ($\text{mho s}^n \text{ cm}^{-2}$) (10^{-5})	n	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{dl} ($\text{mho s}^n \text{ cm}^{-2}$) (10^{-5})	n	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2 (10^{-3})
TNTs	22	8.67	0.95	257	8.26	0.76	26×10^3	2.15
TNTs-CdO@CdS	22	5.29	0.96	169	13.49	0.71	1×10^6	1.34
TNFs	23	2.22	0.86	560	1.38	0.96	8×10^3	0.89
TNFs-CdO@CdS	18	2.99	0.87	404	1.57	0.94	2×10^6	1.75

El circuito eléctrico equivalente propuesto (Fig. 6.9), que ha sido ampliamente utilizado en el análisis cuantitativo de espectros de impedancia, obtenidos para TNTs y otras nanoestructuras basadas en TiO_2 [98-100], permitió llevar a cabo un buen ajuste en todo el intervalo de frecuencias analizadas (Fig. 6.10 y Tabla 5.2). Los valores obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales, son mostrados en la Tabla 6.2, donde los valores reportados para Q_{sc} y Q_{dl} son muy similares para las TNFs y las TNFs-CdO@CdS, presentando una mayor diferencia en el caso de los TNTs y los TNTs-CdO@CdS, ya que Q_{dl} decrece y Q_{sc} incrementa para estos últimos, con respecto a los TNTs. Esta diferencia es asociada con la morfología de las nanoestructuras soporte empleadas, debido a que el espesor de las paredes de los nanotubos es mucho menor que el diámetro de las nanofibras, lo que podría causar que la capacitancia de la doble capa y del espacio carga de los nanotubos, sean afectadas por la presencia de las partículas de CdO@CdS sobre su superficie. Por otra parte, los valores de R_f son mayores para los electrodos basados en nanofibras que para los basados en nanotubos (Tabla 6.2), confirmando que la arquitectura aleatoria de las nanofibras incrementa la resistencia al transporte de carga, como fue sugerido por los resultados obtenidos en las mediciones fotoelectroquímicas. Asimismo, la presencia de las partículas de CdO@CdS aumenta la conductividad en ambas nanoestructuras, ya que cuando son acopladas, R_f decrece alrededor de un 34 % y 28 % para los TNTs y TNFs, respectivamente. Además, también incrementan el valor de R_{ct} en dos y tres órdenes de magnitud para los nanotubos y nanofibras, respectivamente, lo que indica una buena estabilidad de estas partículas tipo “core@shell”, al menos dentro de las condiciones en las que fueron analizadas.

El cambio en el último paso de la ruta electroquímica/térmica/química, empleada previamente en la síntesis de CdS, que consistió en llevar a cabo una sulfuración parcial de las partículas de CdO, permitió obtener partículas de CdO@CdS tipo “core@shell”, soportadas sobre nanofibras y nanotubos de TiO_2 . Los resultados obtenidos por XRD mostraron la presencia de CdO y CdS, siendo sólo este último detectado en el análisis por XPS, confirmando que las nanopartículas de CdO fueron recubiertas con una capa de CdS. La sinergia entre el núcleo de CdO y la coraza de CdS, extendió la absorción de fotones en la región visible, incrementado la fotorespuesta de los TNTs y TNFs. Además, la morfología de la nanoestructura sobre la que fueron soportadas las partículas, influyó drásticamente en la fotorespuesta del electrodo sintetizado, ya que los

fotodios basados en nanofibras mostraron mayor densidad de electrones fotogenerados, es decir, un OCP bajo iluminación más negativo, pero los fotodios basados en nanotubos obtuvieron una mayor respuesta en fotocorriente, indicando que en esta última nanoestructura existe menor recombinación de los portadores de carga fotogenerados, debido a que la resistencia de esta película altamente ordenada es menor, en comparación con la resistencia de la película de nanofibras, como fue confirmado en la caracterización por EIS.

CAPÍTULO

VII

NANOTUBOS ACOPLADOS CON PARTÍCULAS DE CdS, Sb₂S₃ Y CdS@Sb₂S₃, EMPLEANDO UNA RUTA ELECTROQUÍMICA /TÉRMICA/QUÍMICA.

En los capítulos anteriores se demostró que la estrategia híbrida propuesta en este trabajo de tesis, puede ser utilizada para acoplar partículas de CdS o CdO@CdS sobre nanoestructuras de TiO₂, formadas a partir de las partículas de cadmio electrodepositadas sobre la matriz soporte. Por lo tanto, si en el primer paso de esta ruta son electrodepositadas partículas de otro elemento metálico, podrían sintetizarse por este método híbrido otros calcogenuros o, si se lleva a cabo un segundo proceso de electrodeposición, empleando una solución conteniendo un ión metálico diferente al ya depositado, sería más favorable la electroreducción de las especies electroactivas sobre las partículas metálicas primeramente electrodepositadas, dando la posibilidad de sintetizar partículas tipo “core@shell” de dos calcogenuros diferentes. Por esta razón, en el primer paso de la ruta electroquímica/térmica/química propuesta, se llevó a cabo la electrodeposición de partículas de Sb sobre los TNTs, con el fin de sintetizar un calcogenuro basado en este elemento, como el Sb₂S₃, un candidato muy conveniente para ser utilizado en aplicaciones fotoelectroquímicas bajo luz visible, debido a su bajo valor de band gap (1.7 eV [110]). Asimismo, se realizó la primera aproximación para obtener partículas tipo “core@shell” de CdS@Sb₂S₃, mediante una electrodeposición en serie de las partículas precursoras de los calcogenuros. Debido a que el objetivo principal de este estudio es enfocado al acoplamiento de nanotubos con calcogenuros, mediante la estrategia híbrida propuesta, se electrodepositó una cantidad considerable de partículas metálicas sobre el óxido soporte, que permitiera elucidar más claramente las propiedades y comportamiento de los calcogenuros sintetizados, por lo que en la sección de fotoestabilidad y desempeño fotoelectroquímico, sólo fueron analizados los TNTs con partículas acopladas.

7.1 Electrodeposición, oxidación y sulfuración de las partículas precursoras, para la síntesis de CdS, Sb₂S₃ y CdS@Sb₂S₃ sobre los TNTs.

Las partículas metálicas fueron acopladas sobre los TNTs empleando la electrodeposición pulsada, bajo los parámetros previamente utilizados ($E_{on} = -3$ V vs. SCE, $t_{on} = 0.005$ s, $E_{off} =$ OCP, $t_{off} = 1$ s), variando el número de ciclos y, para el caso de las partículas de Sb, la composición del electrolito. La deposición de cadmio sobre los TNTs se llevó a cabo empleando 8000 ciclos, aplicando el mismo número de ciclos en la deposición de Sb sobre esta misma nanoestructura, donde una solución de agua:etanol (70:30, %v) con pH=2, conteniendo 0.002 M Sb₂Cl₃, 0.03 M Na₃C₆H₅O₇·H₂O y 0.06 M C₆H₈O₇·H₂O [111], fue utilizada como electrolito. Para la obtención del electrodo basado en TNTs-CdS@Sb₂S₃, se depositaron primeramente las partículas de cadmio sobre los TNTs durante 4000 ciclos, posteriormente el electrodo fue enjuagado vigorosamente con una solución de agua:etanol (70:30, %v), e inmediatamente sumergido en el electrolito conteniendo iones Sb(III), que fueron electrorreducidos a las condiciones anteriormente descritas, por 4000 ciclos. Una vez electrodepositadas, las partículas metálicas precursoras de los calcogenuros fueron oxidadas térmicamente a 400 °C por 1 h, en una mufla conteniendo aire atmosférico. Finalmente, las muestras fueron expuestas a una mezcla gaseosa de 15 % H₂S/H₂, a un flujo de 1 mL/s, en un reactor de vidrio calentado hasta 350 °C, manteniendo esta temperatura por 30 minutos, para llevar a cabo la sulfuración de los óxidos de cadmio y antimonio. Los semiconductores sintetizados fueron caracterizados por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), evaluando su fotoestabilidad en un electrolito libre de sulfuros, así como su desempeño fotoelectroquímico en la producción de hidrógeno.

7.2 Propiedades ópticas de los TNTs acoplados con calcogenuros mediante la estrategia híbrida.

Los espectros de absorbancia obtenidos para los TNTs, TNTs-CdS, TNTs-Sb₂S₃ y TNTs-CdS@Sb₂S₃, son mostrados en la Fig. 7.1, donde el espectro de los primeros (Figura 7.1,i) presenta el comportamiento observado previamente para los nanotubos, con un pico ancho en la región visible asociada al dopado con carbono [90] y, una transición máxima en el ultravioleta, característica de la fase anatasa del TiO₂ [91]. Estas transiciones no son observadas en los nanotubos acoplados con los diferentes

semiconductores, indicando que los TNTs se encuentran totalmente cubiertos, debido al exceso de las partículas metálicas electrodepositadas, detectándose sólo una transición máxima aproximadamente a 550 nm y 750 nm, para los TNTs-CdS y TNTs-Sb₂S₃, (Fig. 7.1,ii, iii) respectivamente. Esta última transición es la única identificada en el espectro obtenido para los TNTs-CdS@Sb₂S₃ (Fig. 7.1,iv), sugiriendo la presencia de una capa espesa de Sb₂S₃ sobre las partículas sintetizadas de CdS. Para confirmar la síntesis de los calcogenuros propuestos a partir de su band gap, estos valores fueron extraídos de los espectros de absorbancia (Fig. 7.1), utilizando el método propuesto por Chakrabarti et al. [92]. Los valores encontrados para cada electrodo son mostrados en la Tabla 7.1, siendo comparados con los valores reportados en la literatura para el TiO₂, CdS y Sb₂S₃. Un valor cercano a los presentados en análisis anteriores por los nanotubos (3.2 eV [23]) y el CdS (2.4 eV [19]), fueron obtenidos para los TNTs y TNTs-CdS, respectivamente. En el caso de los TNTs-Sb₂S₃ y TNTs-CdS@Sb₂S₃, el único valor de band gap obtenido es cercano al reportado para el Sb₂S₃ (1.7 eV [110]), confirmando la síntesis del sulfuro de antimonio (III) en estos dos electrodos. Una vez sintetizados los calcogenuros deseados mediante la ruta electroquímica/térmica/química, su fotoestabilidad y desempeño fotoelectroquímico en la producción de hidrógeno, fueron evaluados en un electrolito libre de sulfuros, ya que el Sb₂S₃ tiende a solubilizarse en estas soluciones [112].

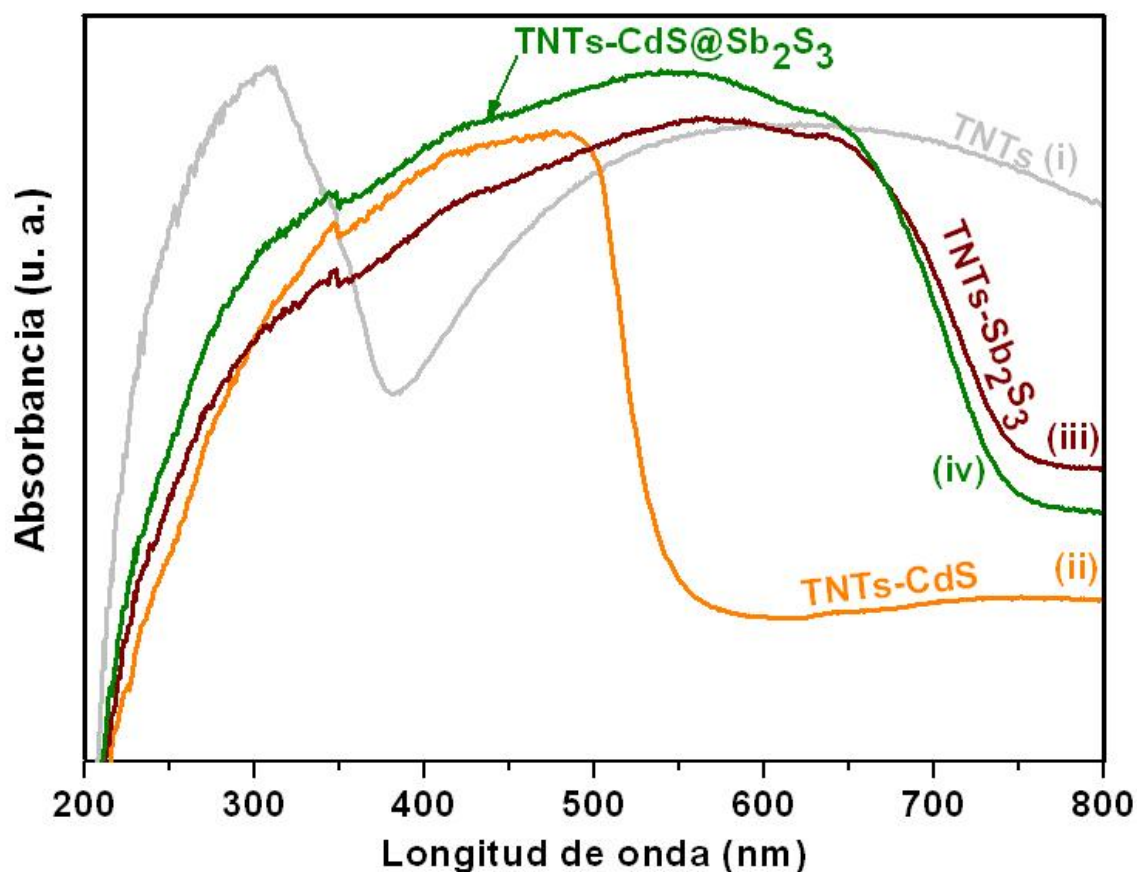


Fig. 7.1. Espectros de absorción obtenidos para: TNTs libres de calcogenuros (i) y; TNTs acoplados con uno, (ii) y (iii), o dos calcogenuros (iv), empleando la ruta electroquímica/térmica/química propuesta en este trabajo de tesis.

Tabla 7.1. Valores de band gap extraídos de los gráficos mostrados en la Fig. 7.1, empleando el método propuesto por Chakrabarti et al. [92]. Asimismo, son anexados los valores reportados en la literatura para los semiconductores estudiados.

Electrodo	Valores de band gap calculados (eV)	Valores de band gap reportados en la literatura (eV)		
		TiO ₂	CdS	Sb ₂ S ₃
TNTs	3.18	3.20 [23]		
TNTs-CdS	2.21		2.4 [19]	
TNTs-Sb ₂ S ₃	1.65			1.7 [110]
TNTs-CdS@Sb ₂ S ₃	1.66			

7.3 Fotoestabilidad en una solución libre de sulfuros y, desempeño fotoelectroquímico en la producción de hidrógeno, de los calcogenuros sintetizados mediante la ruta electroquímica/térmica/química.

Las mediciones de fotorepuesta y desempeño como fotoánodos en la generación de hidrógeno, de los electrodos sintetizados, fueron evaluadas bajo una configuración de tres electrodos, utilizando una celda fotoelectroquímica tipo H, iluminada a una densidad de potencia de 100 mW/cm^2 (ver metodología experimental, capítulo II), empleando un electrolito conteniendo $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ y $0.1 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, (ácido cítrico) siendo adicionado este último como donador de electrones (agente de sacrificio [113]), en sustitución de los sulfuros.

Bajo las condiciones anteriormente descritas y, aplicando un potencial de $0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl (3 M KCl)}$ en ausencia de iluminación, la respuesta en corriente para todas las muestras caracterizadas es cercana a cero (Fig. 7.2), incrementando considerablemente cuando estos fotoelectrodos son iluminados, debido a la fotogeneración de los pares e^-/h^+ , siendo los electrones transportados hacia el contraelectrodo para llevar a cabo la producción de hidrógeno a partir de la reducción de los protones (H^+); mientras que los huecos deberían de oxidar al agente de sacrificio (donador de electrones) presente en el electrolito. Es importante mencionar que las perturbaciones que aparecen en los transitorios de fotocorriente (indicados en la figura como ppe) están asociados a la extracción mediante el gas de arrastre (N_2), del $\text{H}_{2(\text{g})}$ fotogenerado.

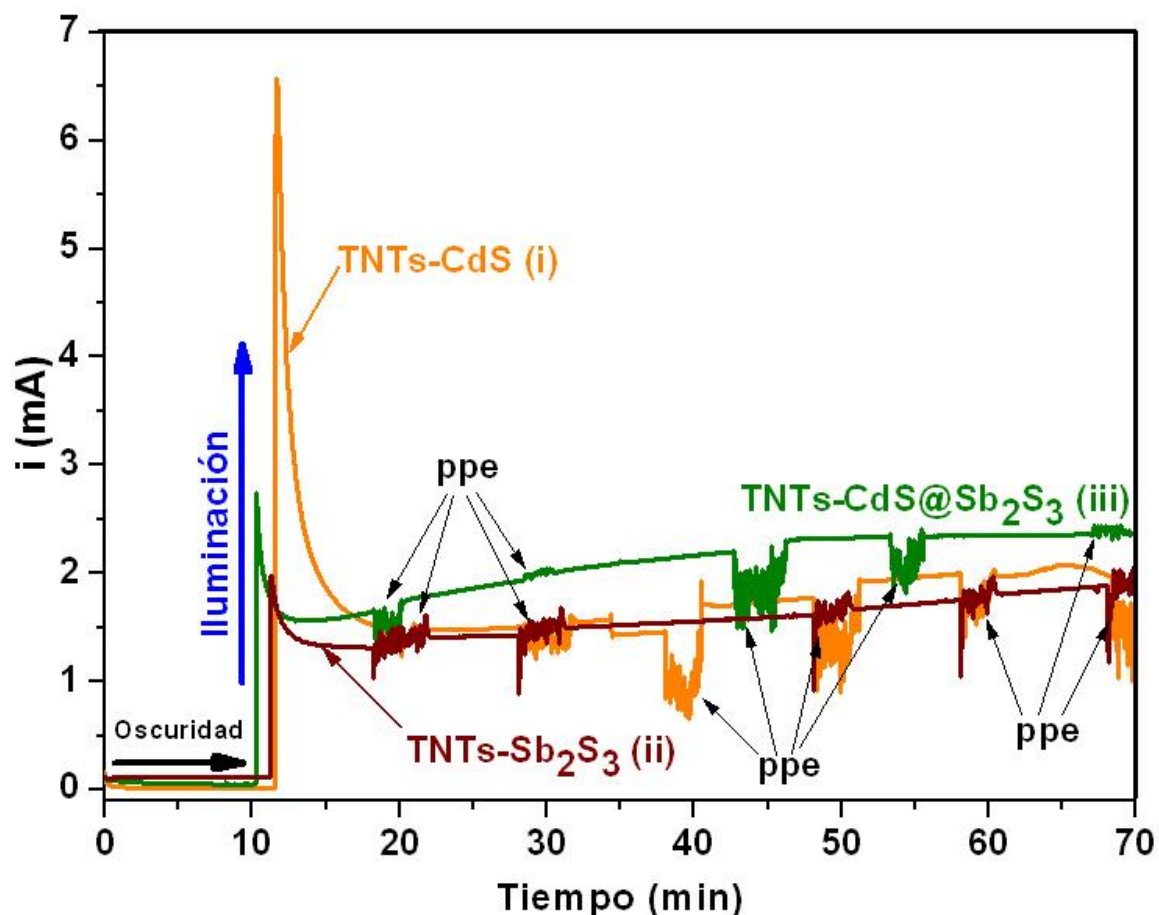


Fig. 7.2. Transitorios de corriente obtenidos al imponer un potencial de 0.5 V vs Ag/AgCl (3 M KCl), durante 10 minutos en la oscuridad y posteriormente por 60 minutos bajo iluminación (100 mW/cm^2), empleando un electrolito conteniendo 0.5 M Na_2SO_4 + 0.1 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, para la evaluación de la fotoestabilidad y desempeño fotoelectroquímico en la generación de H_2 , de los fotoelectrodos indicados en la figura. Las perturbaciones que aparecen en los transitorios de fotocorriente (indicados en la figura como ppe) están asociados a la extracción mediante el gas de arrastre (N_2), del $\text{H}_{2(\text{g})}$ fotogenerado.

La respuesta en corriente de los TNTs-CdS al ser iluminados (Fig. 7.2,i), muestra un súbito incremento hasta aproximadamente 7 mA, decayendo posteriormente a un valor cercano a 1.5 mA, indicando que el CdS también está siendo oxidado por los huecos fotogenerados, debido a que el ácido cítrico no es tan eficiente como los iones sulfuro para reaccionar con los huecos generados por la iluminación. Asimismo, en el transitorio de corriente obtenido para los TNTs-Sb₂S₃ (Fig. 7.2ii), el cambio en la respuesta de corriente en los primeros minutos de iluminación es menor, pero la fotocorriente tiende a incrementar lentamente con el tiempo. Respecto a la fotorespuesta de los TNTs-CdS@Sb₂S₃ (Fig. 7.2iii), no presentan el cambio repentino de fotocorriente observado en los TNTs-CdS, siendo su comportamiento similar al mostrado por los TNTs-Sb₂S₃, sugiriendo que el CdS es protegido de la fotooxidación, debido a que se

encuentra cubierto por una coraza de Sb_2S_3 , como lo indican los resultados obtenidos mediante espectroscopía de reflectancia difusa (Fig. 7.1,iv). Además, después de 35 minutos bajo iluminación, la fotocorriente comienza a estabilizarse, tendencia no mostrada por los TNTs- Sb_2S_3 , por lo que este comportamiento es asociado con la presencia de CdS, que podría estar actuando como una capa amortiguadora [104], favoreciendo la separación de cargas y disminuyendo la fotodegradación del Sb_2S_3 , estabilizando e incrementando la fotorespuesta, como se muestra en la Fig. 7.2,iii, donde los TNTs-CdS@ Sb_2S_3 lograron la mayor respuesta en fotocorriente. Por otra parte, aunque los TNTs-CdS mostraron una alta fotodegradación, la fotoestabilidad lograda por los electrodos conteniendo Sb_2S_3 , sugiere que el electrolito propuesto podría ser una alternativa a los electrolitos basados en sulfuros, teniendo ventajas sobre estos últimos como, baja toxicidad y la posibilidad de incrementar el potencial anódico, si se encuentra la composición y parámetros adecuados que permitan inhibir la fotooxidación de los calcogenuros, como: pH, agente de sacrificio y su concentración, por lo que un estudio a profundidad de este tipo de electrolitos debe ser considerado para investigaciones futuras.

Tabla 7.2. Cantidad de hidrógeno generado durante 60 minutos en el contraelectrodo, al utilizar como fotoánodos los electrodos indicados en la tabla, imponiendo un potencial sobre éstos de 0.5 V vs Ag/AgCl (3 M KCl), en una celda tipo H, bajo iluminación (100 mW/cm^2) y empleando un electrolito conteniendo $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Electrodo	H_2 (μmol) (Calculado a partir de las curvas i vs t mostradas en la Fig. 7.2)	H_2 (μmol) (Calculado mediante el análisis por GC)
TNTs-CdS@ Sb_2S_3	38.34	10.23
TNTs-CdS	31.45	6.54
TNTs- Sb_2S_3	28.96	2.26

La cantidad de hidrógeno generado en la celda fotoelectroquímica tipo H, utilizando como fotoelectrodo los TNTs acoplados con los diferentes semiconductores, y como contraelectrodo una lámina de Pt, fue calculada a partir de los transitorios de corriente mostrados en la Fig. 7.2, así como del análisis realizado mediante cromatografía de gases (GC), cuyos resultados son mostrados en la Tabla 7.2, donde es evidente una marcada diferencia entre la cantidad de hidrógeno que debió ser generado (la calculada utilizando los gráficos I vs t) y la obtenida (la analizada por GC), debida posiblemente a

la presencia de reacciones electroquímicas parásitas, o a una baja eficiencia en la recolección del hidrógeno producido. Por otra parte, aunque no existe una proporción entre los valores calculados a partir de la corriente fotogenerada y mediante GC, en ambos resultados es observada la misma tendencia; con los TNTs-CdS@Sb₂S₃ se obtiene una mayor cantidad de hidrógeno generado, evidenciando una notable mejora en el desempeño fotoelectroquímico y fotoestabilidad de los electrodos, cuando el CdS y el Sb₂S₃ se encuentran acoplados en una estructura tipo “core@shell”, comparada con la obtenida por los electrodos conteniendo estos semiconductores por separado.

En conclusión, la ruta híbrida propuesta en este trabajo de tesis para el acoplamiento de CdS sobre los TNTs, fue empleada para sintetizar otro calcogenuro sobre esta nanoestructura, y utilizada en un primer intento de síntesis de estructuras tipo “core@shell” formadas por CdS y Sb₂S₃, a partir de una modificación en el primer paso de esta ruta, consistiendo en la electrodeposición en serie de las partículas de Cd y Sb, que fueron posteriormente oxidadas y sulfuradas, para la obtención de los calcogenuros. La caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa, del electrodo donde sólo fueron acopladas partículas de Sb, confirmó la síntesis de Sb₂S₃ sobre los nanotubos, validando la utilización de la ruta electroquímica/térmica/química en la síntesis de CdS, Sb₂S₃ y otros calcogenuros. Asimismo, el espectro de absorbancia del electrodo, donde se llevó a cabo la electrodeposición pulsada en serie de las partículas precursoras, sugiere que las partículas de cadmio fueron cubiertas totalmente con Sb, ya que sólo fue identificada la transición asociada al Sb₂S₃, indicando que mediante esta estrategia, también es posible obtener estructuras tipo “core@shell” basadas en calcogenuros, que presentan un mayor desempeño fotoelectroquímico al mostrado por cada calcogenuro por separado, atribuido a que el semiconductor formando la cubierta (shell), en este caso el Sb₂S₃, es el responsable de la absorción de fotones, mientras que el CdS, semiconductor cubierto por la coraza (core), actúa como una capa buffer, disminuyendo la recombinación de los portadores de carga fotogenerados en el Sb₂S₃. Por otra parte, la respuesta en fotocorriente mostrada por los TNTs-CdS@Sb₂S₃ en esta primera aproximación, podría ser incrementada si se aprovecha la alta área superficial que ofrecen los nanotubos, encontrando los parámetros convenientes, en el proceso de electrodeposición, para obtener nanopartículas tipo “core@shell” con un espesor menor de la coraza, permitiendo al núcleo interactuar con la luz, para extender el intervalo de absorción en la región visible y, por lo tanto, aumentar la cantidad de electrones

fotogenerados, dando como resultado un fotoánodo más eficiente para aplicaciones fotoelectroquímicas, como la generación de hidrógeno utilizando energía solar.

CAPÍTULO

VIII

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.

Los métodos más empleados para el acoplamiento de CdS sobre nanotubos de TiO₂, como el método de SILAR y la electroreducción, son basados en la síntesis de CdS mediante la reacción química de iones Cd²⁺ y S²⁻, causando un contacto débil entre el calcogenuro y el óxido soporte, así como la tendencia a formar grandes aglomerados sobre la superficie externa de los nanotubos, debido a la dificultad de controlar la distribución y tamaño de las partículas de CdS, en el caso del método de SILAR, o a la aplicación de parámetros no adecuados, en el caso de la electroreducción. Por esta razón, en este trabajo de tesis se propuso una ruta electroquímica/térmica/química, que además de asegurar un buen contacto eléctrico entre el calcogenuro y el óxido soporte, debido a que las partículas de cadmio son electrodepositadas sobre los nanotubos, permite controlar la cantidad y tamaño, así como obtener una buena distribución del CdS acoplado. Estas características se lograron seleccionando las condiciones y parámetros como: las características de la nanoestructura soporte, la composición del electrolito y las variables operacionales empleadas en los tres pasos de esta estrategia. Por esta razón, fue necesario llevar a cabo estudios sobre la modificación morfológica de los nanotubos a partir de las condiciones utilizadas en su síntesis, el efecto de la composición del electrolito en la electrodeposición de cadmio y, la influencia de las variables operacionales en la electrodeposición pulsada de cadmio, como el número de ciclos.

El estudio del efecto de parámetros como potencial aplicado, tiempo de anodizado y composición del electrolito, en las características morfológicas de los nanotubos de TiO₂ (TNTs), permitió obtener nanotubos de diámetro y longitud convenientes, que fueron utilizados como sustratos para soportar partículas de CdS y otros semiconductores sintetizados mediante la estrategia híbrida propuesta en este trabajo de tesis. Esta estrategia consistió en la electrodeposición de las partículas precursoras sobre los TNTs, su posterior oxidación térmica y subsecuente sulfuración, siendo el primer paso de esta ruta el más crítico, ya que el tamaño, distribución y cantidad de los cristales de CdS, pueden ser modificados variando los parámetros utilizados en la electrodeposición pulsada de las partículas de cadmio, como la composición del electrolito empleado en este proceso. El estudio de la tensión superficial del electrolito evidenció un fuerte efecto de este parámetro en la distribución del cadmio depositado,

ya que al disminuir este parámetro mediante la adición de etanol, se promovió la electrodeposición de cadmio hacia el interior de los nanotubos, a diferencia del resultado obtenido sin agregar etanol, donde el cadmio sólo fue depositado sobre la superficie externa de los TNTs, asociando este fenómeno a que el electrolito no ingresó al interior de los nanotubos debido a su alta tensión superficial. Por otra parte, una vez obtenido el electrolito adecuado, se evaluó el efecto de los parámetros utilizados en la electrodeposición pulsada de cadmio, como el número de ciclos, con el que se controló la cantidad y tamaño de las partículas de cadmio depositadas. Asimismo, los difractogramas de las muestras obtenidos después de cada proceso realizado en esta ruta híbrida, confirmaron las transformaciones de cadmio a óxido de cadmio y, de óxido de cadmio a sulfuro de cadmio, mostrando una transformación completa a las condiciones seleccionadas, al menos dentro del límite de detección del XRD. El acoplamiento de CdS modificó las propiedades ópticas y de fotorespuesta de los TNTs, mientras que las propiedades eléctricas de éstos fueron cambiadas en el proceso de sulfuración, que aunado a una mejor cristalinidad, distribución y contacto eléctrico con el sustrato, de las partículas del calcogenuro acoplado, incrementó considerablemente el desempeño fotoelectroquímico de los TNTs-CdS sintetizados mediante la ruta electroquímica/térmica/química, comparado con el obtenido empleando un método convencional como el SILAR.

Por otra parte, la estrategia híbrida propuesta no queda limitada sólo a la síntesis de partículas de CdS, ya que realizando algunas modificaciones en los pasos que la componen, como llevar a cabo el último proceso empleando una solución de Na_2S , permitió sintetizar partículas tipo “core@shell” de CdO@CdS . Además, al cambiar la especie electroactiva en el electrolito utilizado en el proceso de electrodeposición, se obtienen otros calcogenuros como el Sb_2S_3 , que también puede ser acoplado junto con el CdS en forma de estructuras tipo “core@shell”, cuando en el primer paso se realiza una electrodeposición en serie de las partículas precursoras, quedando abierta esta posibilidad de estructura para otros calcogenuros.

Dentro de las perspectivas a considerar, después del análisis y discusión de los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo de tesis, se pueden citar las siguientes: i) Investigar el efecto de la adición de otros surfactantes al electrolito, en la distribución, tamaño y morfología de las partículas precursoras electrodepositadas; ii) Sintonizar el tiempo “off” (t_{off}) más conveniente, para lograr una mejor dispersión de

las partículas de cadmio hacia el interior de los nanotubos; iii) Incrementar la temperatura en el proceso de sulfuración con $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, y evaluar su efecto en la cristalinidad de los calcogenuros, así como en las propiedades de los sustratos soporte; iv) Continuar con el estudio de la composición de electrolitos libres de sulfuros, que permitan mejorar la fotoestabilidad de los calcogenuros y, vi) Evaluar las condiciones y parámetros adecuados que permitan obtener nanopartículas de $\text{CdS@Sb}_2\text{S}_3$ sobre los TNTs.

REFERENCIAS

- [1] S. Romero-Hernández, B.D. Rodríguez-Granada, O. Romero-Hernández, D. Wood, Solar Energy Potential in Mexico's Northern Border States, Woodrow Wilson International Center for Scholars, 2012.
- [2] O. Vigil, L. Hernández, G. Santana, Fotovoltaicos: fundamentos y aplicaciones, IPN, (2011).
- [3] A.O.T. Patrocínio, N.Y.M. Iha, Toward sustainability: solar cells sensitized by natural extracts, *Quim. Nova*, 33 (2010) 574-578.
- [4] W.A. Badawy, A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and quantum dots, *Journal of Advanced Research*, 6 (2015) 123-132.
- [5] J. Gong, J. Liang, K. Sumathy, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 5848-5860.
- [6] N.M. Vuong, J.L. Reynolds, E. Conte, Y.-I. Lee, H:ZnO Nanorod-Based photoanode sensitized by CdS and carbon quantum dots for photoelectrochemical water splitting, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 24323-24331.
- [7] S. Chaguetmi, F. Mammeri, M. Pasut, S. Nowak, H. Lecoq, P. Decorse, C. Costentin, S. Achour, S. Ammar, Synergetic effect of CdS quantum dots and TiO₂ nanofibers for photoelectrochemical hydrogen generation, *Journal of Nanoparticle Research*, 15 (2013).
- [8] Y. Li, H. Yu, C. Zhang, W. Song, G. Li, Z. Shao, B. Yi, Effect of water and annealing temperature of anodized TiO₂ nanotubes on hydrogen production in photoelectrochemical cell, *Electrochimica Acta*, 107 (2013) 313-319.
- [9] U. Shaislamov, B.L. Yang, Single crystalline TiO₂ nanorods with enhanced visible light activity for solar hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 14180-14188.
- [10] E.H. Umukoro, M.G. Peleyeju, J.C. Ngila, O.A. Arotiba, Photoelectrochemical degradation of orange II dye in wastewater at a silver-zinc oxide/reduced graphene oxide nanocomposite photoanode, *RSC Advances*, 6 (2016) 52868-52877.
- [11] P. Acevedo-Peña, J.E. Carrera-Crespo, F. González, I. González, Effect of heat treatment on the crystal phase composition, semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO₂ nanotubes arrays, *Electrochimica Acta*, 140 (2014) 564-571.
- [12] G.G. Bessegato, J.C. Cardoso, B.F.d. Silva, M.V.B. Zanoni, Enhanced photoabsorption properties of composites of Ti/TiO₂ nanotubes decorated by Sb₂S₃ and improvement of degradation of hair dye, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 276 (2014) 96-103.

- [13] Y. Wang, B. AlOtaibi, F.A. Chowdhury, S. Fan, M.G. Kibria, L. Li, C.-J. Li, Z. Mi, Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide using Ge doped GaN nanowire photoanodes, *APL Materials*, 3 (2015) 116106.
- [14] J. Cheng, M. Zhang, G. Wu, X. Wang, J. Zhou, K. Cen, Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ into chemicals using Pt-Modified reduced graphene oxide combined with Pt-modified TiO₂ nanotubes, *Environmental Science & Technology*, 48 (2014) 7076-7084.
- [15] E.E. Barton, D.M. Rampulla, A.B. Bocarsly, Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 6342-6344.
- [16] D. Wei, A. Gehan, Photoelectrochemical cell and its applications in optoelectronics, *International Journal of Electrochemical Science*, 2 (2007) 897-912.
- [17] M. Gratzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414 (2001) 338-344.
- [18] L. Jiangtian, W. Nianqiang, Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 1360-1384.
- [19] M. Qorbani, N. Naseri, O. Moradlou, R. Azimirad, A.Z. Moshfegh, How CdS nanoparticles can influence TiO₂ nanotube arrays in solar energy applications?, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162 (2015) 210-216.
- [20] X. Liu, Z. Liu, J. Lu, X. Wu, W. Chu, Silver sulfide nanoparticles sensitized titanium dioxide nanotube arrays synthesized by in situ sulfurization for photocatalytic hydrogen production, *Journal of Colloid and Interface Science*, 413 (2014) 17-23.
- [21] J. Zhang, S. Li, H. Ding, Q. Li, B. Wang, X. Wang, H. Wang, Transfer and assembly of large area TiO₂ nanotube arrays onto conductive glass for dye sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 247 (2014) 807-812.
- [22] D. Li, N. Pan, J. Liao, X. Cao, S. Lin, Effects of surface modification of nanotube arrays on the performance of CdS quantum-dot-sensitized solar cells, *International Journal of Photoenergy*, 2013 (2013) 1-10.
- [23] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials Science*, 46 (2010) 855-874.
- [24] U. Shaislamov, B.L. Yang, CdS-sensitized single-crystalline TiO₂ nanorods and polycrystalline nanotubes for solar hydrogen generation, *Journal of Materials Research*, 28 (2012) 418-423.
- [25] H. Li, Z. Xia, J. Chen, L. Lei, J. Xing, Constructing ternary CdS/reduced graphene oxide/TiO₂ nanotube arrays hybrids for enhanced visible-light-driven photoelectrochemical and photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 168-169 (2015) 105-113.

- [26] F.-X. Xiao, J. Miao, H.-Y. Wang, B. Liu, Self-assembly of hierarchically ordered CdS quantum dots–TiO₂ nanotube array heterostructures as efficient visible light photocatalysts for photoredox applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 12229.
- [27] B. Sarma, Y.R. Smith, S.K. Mohanty, M. Misra, Electrochemical deposition of CdO on anodized TiO₂ nanotube arrays for enhanced photoelectrochemical properties, *Materials Letters*, 85 (2012) 33-36.
- [28] G. Li, L. Wu, F. Li, P. Xu, D. Zhang, H. Li, Photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants via a CdS quantum dots enhanced TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation, *Nanoscale*, 5 (2013) 2118-2125.
- [29] X. Ma, Y. Shen, G. Wu, Q. Wu, B. Pei, M. Cao, F. Gu, Sonication-assisted sequential chemical bath deposition of CdS nanoparticles into TiO₂ nanotube arrays for application in solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 538 (2012) 61-65.
- [30] Y. Liu, H. Zhou, B. Zhou, J. Li, H. Chen, J. Wang, J. Bai, W. Shangguan, W. Cai, Highly stable CdS-modified short TiO₂ nanotube array electrode for efficient visible-light hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 167-174.
- [31] L. Sang, H. Tan, X. Zhang, Y. Wu, C. Ma, C. Burda, Effect of quantum dot deposition on the interfacial flatband potential, depletion layer in TiO₂ nanotube electrodes, and resulting H₂ generation rates, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 18633-18640.
- [32] X. Cheng, G. Pan, X. Yu, Visible light responsive photoassisted electrocatalytic system based on CdS NCs decorated TiO₂ nano-tube photoanode and activated carbon containing cathode for wastewater treatment, *Electrochimica Acta*, 156 (2015) 94-101.
- [33] J. Liu, C. Meng, Z. Liu, Fabrication of heterogeneous TiO₂-CdS nanotubular arrays on transparent conductive substrate and their photoelectrochemical properties, *Nanomaterials and Nanotechnology*, (2015) 1.
- [34] K. Xie, Z. Wu, M. Wang, J. Yu, C. Gong, L. Sun, C. Lin, Room temperature synthesis of CdS nanoparticle-decorated TiO₂ nanotube arrays by electrodeposition with improved visible-light photoelectrochemical properties, *Electrochemistry Communications*, 63 (2016) 56-59.
- [35] C.T. Wang, W.K. Zhang, H. Huang, J.M. Wu, Y.P. Gan, X.Y. Tao, Optimization of CdS/TiO₂ nanotube-array composite photocatalysts prepared by electrodeposition, *Asian Journal of Chemistry*, 26 (2014) 5591-5594.
- [36] J. Li, C.-J. Lin, J.-T. Li, Z.-Q. Lin, A photoelectrochemical study of CdS modified TiO₂ nanotube arrays as photoanodes for cathodic protection of stainless steel, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 5494-5502.

- [37] C.-L. Wang, S. Lan, Y. Hong, L. Jing, Y.-K. Lai, C.-J. Lin, A sonoelectrochemical synthesis of nanosized CdS on the TiO₂ nanotubes array for highly enhancing photoelectrochemical reactivity, *NSTI-Nanotech*, 2 (2009) 407-410.
- [38] C. Wang, L. Sun, K. Xie, C. Lin, Controllable incorporation of CdS nanoparticles into TiO₂ nanotubes for highly enhancing the photocatalytic response to visible light, *Science in China Series B: Chemistry*, 52 (2009) 2148-2155.
- [39] B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande, Deposition of CdS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Materials Research Bulletin*, 35 (2000) 177-184.
- [40] K. Shankar, J.I. Basham, N.K. Allam, O.K. Varghese, G.K. Mor, X. Feng, M. Paulose, J.A. Seabold, C. Kyoung-Shin, C.A. Grimes, Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 6327–6359.
- [41] Z. Wen, L. Xi, L. Huiqiong, T. Dali, Y. Junyou, P. Jiangying, Coaxial heterogeneous structure of TiO₂ nanotube arrays with CdS as a superthin coating synthesized via modified electrochemical atomic layer deposition, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 12619-12626.
- [42] R.M. Penner, Hybrid electrochemical/chemical synthesis of quantum dots, *Accounts of Chemical Research*, 33 (2000) 78-86.
- [43] J.H. Yun, Y.H. Ng, S. Huang, G. Conibeer, R. Amal, Wrapping the walls of n-TiO₂ nanotubes with p-CuInS₂ nanoparticles using pulsed-electrodeposition for improved heterojunction photoelectrodes, *Chem Commun (Camb)*, 47 (2011) 11288-11290.
- [44] J.E. Carrera-Crespo, M.E. Rincón, F. González, E. Barrera, I. González, Improving the contact properties of CdS-decorated TiO₂ nanotube arrays using an electrochemical/thermal/chemical approach, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20 (2016) 2713-2723.
- [45] Y. Wang, X. Yang, Z. Wang, X. Lv, H. Jia, J. Kong, M. Yu, CdS and SnS₂ nanoparticles co-sensitized TiO₂ nanotube arrays and the enhanced photocatalytic property, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 325 (2016) 55-61.
- [46] P. K. I.J. Sun, Y.-S. Lee, Carbon doping of TiO₂ for visible light photo catalysis - A review, *Carbon Science*, 8 (2007) 214-224.
- [47] L. Long, J. Li, L. Wu, X. Li, Enhanced photocatalytic performance of platinumized CdS/TiO₂ by optimizing calcination temperature of TiO₂ nanotubes, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26 (2014) 107-111.
- [48] J.A. Fernandes, S. Khan, F. Baum, E.C. Kohlrausch, J.A. Lucena dos Santos, D.L. Baptista, S.R. Teixeira, J. Dupont, M.J.L. Santos, Synergizing nanocomposites of CdSe/TiO₂ nanotubes for improved photoelectrochemical activity via thermal treatment, *Dalton Transactions*, 45 (2016) 9925-9931.

- [49] B. Mukherjee, W. Wilson, V.R. Subramanian, TiO₂ nanotube (T_NT) surface treatment revisited: Implications of ZnO, TiCl₄, and H₂O₂ treatment on the photoelectrochemical properties of T_NT and T_NT-CdSe, *Nanoscale*, 5 (2013) 269-274.
- [50] W. Lee, S.H. Kang, S.K. Min, Y.-E. Sung, S.-H. Han, Co-sensitization of vertically aligned TiO₂ nanotubes with two different sizes of CdSe quantum dots for broad spectrum, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1579-1582.
- [51] H.-Y. Si, Z.-H. Sun, H.-L. Zhang, Photoelectrochemical response from CdSe-sensitized anodic oxidation TiO₂ nanotubes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313-314 (2008) 604-607.
- [52] K. Du, G. Liu, X. Chen, K. Wang, PbS quantum dots sensitized TiO₂ nanotubes for photocurrent enhancement, *Journal of the Electrochemical Society*, 162 (2015) E251-E257.
- [53] F. Cai, F. Yang, Y. Zhang, C. Ke, C. Cheng, Y. Zhao, G. Yanb, PbS sensitized TiO₂ nanotube arrays with different sizes and filling degrees for enhancing photoelectrochemical properties, *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 16 (2014) 23967-23974.
- [54] Q. Kang, S. Liu, L. Yang, Q. Cai, C.A. Grimes, Fabrication of PbS nanoparticle-sensitized TiO₂ nanotube arrays and their photoelectrochemical properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 (2011) 746-749.
- [55] C. Ratanatawanate, C. Xiong, K.J. Balkus, Fabrication of PbS quantum dot doped TiO₂ nanotubes, *ACS Nano*, 2 (2008) 1682-1688.
- [56] H. Xie, W. Que, Z. He, P. Zhong, Y. Liao, G. Wang, Preparation and photocatalytic activities of Sb₂S₃/TiO₂ nanotube coaxial heterogeneous structure arrays via an ion exchange adsorption method, *Journal of Alloys and Compounds*, 550 (2013) 314-319.
- [57] Y.Q. Liang, Z.D. Cui, S.L. Zhu, X.J. Yang, SnSe nanoparticles anchored on TiO₂ nanotube arrays by pulsed electrochemical deposition, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15 (2012) D4.
- [58] X. Yang, Y. Wang, Z. Wang, X. Lv, H. Jia, J. Kong, M. Yu, Preparation of CdS/TiO₂ nanotube arrays and the enhanced photocatalytic property, *Ceramics International*, 42 (2016) 7192-7202.
- [59] Y. Xie, G. Ali, S.H. Yoo, S.O. Cho, Sonication-assisted synthesis of CdS quantum-dot-sensitized TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activity, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 (2010) 2910-2914.
- [60] G. Li, L. Wu, F. Li, P. Xu, D. Zhang, H. Li, Photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants via a CdS quantum dots enhanced TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation, *Nanoscale*, 5 (2013) 2118.

- [61] L.L. Ma, Z.D. Cui, Z.Y. Li, S.L. Zhu, Y.Q. Liang, Q.W. Yin, X.J. Yang, The fabrication of SnSe/Ag nanoparticles on TiO₂ nanotubes, *Materials Science and Engineering: B*, 178 (2013) 77-82.
- [62] Y. Lai, H. Zhuang, K. Xie, D. Gong, Y. Tang, L. Sun, C. Lin, Z. Chen, Fabrication of uniform Ag/TiO₂ nanotube array structures with enhanced photoelectrochemical performance, *New Journal of Chemistry*, 34 (2010) 1335.
- [63] S. Mahshid, S.S. Mahshid, A. Ghahremaninezhad, M. Askari, A. Dolati, L. Yang, S. Luo, Q. Cai, Catalytic activity of TiO₂ nanotubes modified with carbon and Pt nanoparticles for detection of dopamine, *ECS Transactions*, 35 (2011) 53-62.
- [64] G. S. R.M. Penner, "Multipulse" electrochemical/chemical synthesis of CdS/S Core/Shell nanocrystals exhibiting ultranarrow photoluminescence emission lines, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 5750-5753.
- [65] C. Danuş, G.G. Rusu, M. Dobromir, M. Rusu, Preparation and characterization of CdO thin films obtained by thermal oxidation of evaporated Cd thin films, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 2665-2670.
- [66] A. Brayek, M. Ghouli, A. Souissi, I. Ben Assaker, H. Lecoq, S. Nowak, S. Chaguetmi, S. Ammar, M. Oueslati, R. Chtourou, Structural and optical properties of ZnS/ZnO core/shell nanowires grown on ITO glass, *Materials Letters*, 129 (2014) 142-145.
- [67] J.-H. Jhang, W.-H. Hung, Hollow CdS nanoparticles formed through electrodeposition of Cd(OH)₂ on graphite and treatment with H₂S, *Materials Chemistry and Physics*, 129 (2011) 512-516.
- [68] C.F. Chi, S.Y. Liao, Y.L. Lee, The heat annealing effect on the performance of CdS/CdSe-sensitized TiO₂ photoelectrodes in photochemical hydrogen generation, *Nanotechnology*, 21 (2010) 025202.
- [69] S. Gorer, J.A. Ganske, J.C. Hemminger, R.G. Penner, Size-selective and epitaxial electrochemical/chemical synthesis of sulfur-passivated cadmium sulfide nanocrystals on graphite, *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998) 9584-9593.
- [70] J. Yan, F. Zhou, TiO₂ nanotubes: Structure optimization for solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 9406.
- [71] A. Haring, A. Morris, M. Hu, Controlling morphological parameters of anodized titania nanotubes for optimized solar energy applications, *Materials*, 5 (2012) 1890-1909.
- [72] S. Sreekantan, K.A. Saharudin, Z. Lockman, T.W. Tzu, Fast-rate formation of TiO₂ nanotube arrays in an organic bath and their applications in photocatalysis, *Nanotechnology*, 21 (2010) 365603.
- [73] B. Subarna, M.S. K, D.P. Prajna, M. Misra, Synthesis of coupled semiconductor by filling 1D TiO₂ nanotubes with CdS, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 6784-6791.

[74] L.C. Almeida, M.V.B. Zanoni, Decoration of Ti/TiO₂ Nanotubes with Pt Nanoparticles for Enhanced UV-Vis Light Absorption in Photoelectrocatalytic Process, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, (2014).

[75] S.B. Taieb, I.B. Assaker, A. Bardaoui, M. Gannouni, A. Souissi, S. Nowak, L. Mouton, S. Ammar, R. Chtourou, Correlation between Titanium foil substrate purity and TiO₂ NTs; physical and electrochemical properties for enhanced photoelectrochemical applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 6230-6239.

[76] P. Acevedo-Peña, Estudio del crecimiento potencioestático de películas de nanotubos de TiO₂ y su impacto en el desempeño fotoelectroquímico, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Tesis de Doctorado (2013).

[77] C.W. Lai, S. Sreekantan, Photoelectrochemical performance of smooth TiO₂ nanotube arrays: effect of anodization temperature and cleaning Methods, *International Journal of Photoenergy*, 2012 (2012) 1-11.

[78] J.E. Carrera-Crespo, P. Acevedo-Peña, M. Miranda-Hernández, I. González, Electrocrystallization of cadmium on anodically formed titanium oxide, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 (2013) 445-457.

[79] H. Zhou, Y. Zhang, Electrochemically self-doped TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 5626-5636.

[80] N. Ibl, J.C. Puipe, H. Angerer, Electrocrystallization in pulse electrolysis, *Surface Technology*, 6 (1978) 287-300.

[81] M. Sabet, M. Salavati-Niasari, O. Amiri, Using different chemical methods for deposition of CdS on TiO₂ surface and investigation of their influences on the dye-sensitized solar cell performance, *Electrochimica Acta*, 117 (2014) 504-520.

[82] ICDD PDF#00-005-0674.

[83] ICDD PDF#00-005-0640.

[84] H. Hu, S.-C. Kung, L.-M. Yang, M.E. Nicho, R.M. Penner, Photovoltaic devices based on electrochemical-chemical deposited CdS and poly3-octylthiophene thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 51-54.

[85] ICDD PDF#00-041-1049.

[86] Q. Zhang, L. Wang, J. Feng, H. Xu, W. Yan, Enhanced photoelectrochemical performance by synthesizing CdS decorated reduced TiO₂ nanotube arrays, *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 16 (2014) 23431-23439.

[87] M.N. Ghazzal, R. Wojcieszak, G. Raj, E.M. Gaigneaux, Study of mesoporous CdS-quantum-dot-sensitized TiO₂ films by using X-ray photoelectron spectroscopy and AFM, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5 (2014) 68-76.

- [88] H. Mori, T. Korenaga, N. Hosomi, T. Terui, S. Shingubara, Filling of FePt in AAO nanohole array by DC pulsed electrodeposition, *ECS Transactions*, 16 (2009) 65-71.
- [89] R.C. Sharma, Y.A. Chang, The Cd-S system (cadmium-sulfur), *Journal of Phase Equilibria*, 17 (1996) 425-431.
- [90] S. Kurian, H. Seo, H. Jeon, Significant enhancement in visible light absorption of TiO₂ nanotube arrays by surface band gap tuning, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 16811-16819.
- [91] E. Guo, L. Yin, L. Zhang, CdS quantum dot sensitized anatase TiO₂ hierarchical nanostructures for photovoltaic application, *CrystEngComm*, 16 (2014) 3403.
- [92] S. Chakrabarti, D. Das, D. Ganguli, S. Chaudhuri, Tailoring of room temperature excitonic luminescence in sol-gel zinc oxide-silica nanocomposite films, *Thin Solid Films*, 441 (2003) 228-237.
- [93] D. Ramírez-Ortega, A.M. Meléndez, P. Acevedo-Peña, I. González, R. Arroyo, Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity, *Electrochimica Acta*, 140 (2014) 541-549.
- [94] Y. Xin, H. Liu, L. Han, Y. Zhou, Comparative study of photocatalytic and photoelectrocatalytic properties of alachlor using different morphology TiO₂/Ti photoelectrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 192 (2011) 1812-1818.
- [95] H. Zhou, Y. Zhang, Electrochemically self-doped TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 5626-5636.
- [96] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures, *Small*, 8 (2012) 3073-3103.
- [97] S.W. Shin, J.Y. Lee, K.-S. Ahn, S.H. Kang, J.H. Kim, Visible light absorbing TiO₂ nanotube arrays by sulfur treatment for photoelectrochemical water splitting, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 13375-13383.
- [98] S.Y. Chae, P. Sudhagar, A. Fujishima, Y.J. Hwang, J. Oh-Shim, Improved photoelectrochemical water oxidation kinetics using a TiO₂ nanorod array photoanode decorated with graphene oxide in a neutral pH solution, *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 17 (2015) 7714-7719.
- [99] M. Sun, X. Ma, X. Chen, Y. Sun, X. Cui, Y. Lin, A nanocomposite of carbon quantum dots and TiO₂ nanotube arrays: enhancing photoelectrochemical and photocatalytic properties, *RSC Advances*, 4 (2014) 1120-1127.
- [100] M.A. Mahadik, P.S. Shinde, M. Cho, J.S. Jang, Fabrication of a ternary CdS/ZnIn₂S₄/TiO₂ heterojunction for enhancing photoelectrochemical performance: effect of cascading electron-hole transfer, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 23597-23606.

- [101] Y. Huang, S.L. Candelaria, Y. Li, Z. Li, J. Tian, L. Zhang, G. Cao, Sulfurized activated carbon for high energy density supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 252 (2014) 90-97.
- [102] P. Lv, W. Fu, Y. Mu, H. Sun, S. Su, Y. Chen, H. Yao, D. Ding, T. Liu, J. Wang, H. Yang, Photoelectrochemical property of CdS and PbS cosensitized on the TiO₂ array by novel successive ionic layer adsorption and reaction method, *Journal of Alloys and Compounds*, 621 (2015) 30-34.
- [103] P. Wang, Y. Zhang, L. Su, W. Gao, B. Zhang, H. Chu, Y. Wang, J. Zhao, W.W. Yu, Photoelectrochemical properties of CdS/CdSe sensitized TiO₂ nanocable arrays, *Electrochimica Acta*, 165 (2015) 110-115.
- [104] J. Jiao, Z.-J. Zhou, W.-H. Zhou, S.-X. Wu, CdS and PbS quantum dots co-sensitized TiO₂ nanorod arrays with improved performance for solar cells application, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 435-440.
- [105] W. Li, M. Li, S. Xie, T. Zhai, M. Yu, C. Liang, X. Ouyang, X. Lu, H. Li, Y. Tong, Improving the photoelectrochemical and photocatalytic performance of CdO nanorods with CdS decoration, *CrystEngComm*, 15 (2013) 4212.
- [106] W. Yang, Y. Liu, Y. Hu, M. Zhou, H. Qian, Microwave-assisted synthesis of porous CdO–CdS core–shell nanoboxes with enhanced visible-light-driven photocatalytic reduction of Cr(vi), *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 13895.
- [107] F.-s. Zhou, D.-m. Chen, B.-l. Cui, W.-h. Wang, Synthesis and characterization of CdS/TiO₂-montmorillonite nanocomposite with enhanced visible-light absorption, *Journal of Spectroscopy*, 2014 (2014) 1-5.
- [108] R. Peng, C.-M. Wu, J. Baltrusaitis, N.M. Dimitrijevic, T. Rajh, R.T. Koodali, Ultra-stable CdS incorporated Ti-MCM-48 mesoporous materials for efficient photocatalytic decomposition of water under visible light illumination, *Chemical Communications*, 49 (2013) 3221.
- [109] S. Chaguetmi, S. Achour, L. Mouton, P. Decorse, S. Nowak, C. Costentin, F. Mammeri, S. Ammar, TiO₂ nanofibers supported on Ti sheets prepared by hydrothermal corrosion: effect of the microstructure on their photochemical and photoelectrochemical properties, *RSC Advances*, 5 (2015) 95038-95046.
- [110] A.V. Kozytskiy, O.L. Stroyuk, M.A. Skoryk, V.M. Dzhagan, S.Y. Kuchmiy, D.R.T. Zahn, Photochemical formation and photoelectrochemical properties of TiO₂/Sb₂S₃ heterostructures, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 303-304 (2015) 8-16.
- [111] L. Li, Y. Xiao, Y. Yang, X. Huang, G. Li, L. Zhang, A facile route to fabricate single-crystalline antimony nanotube arrays, *Chemistry Letters*, 34 (2005) 930-931.
- [112] P. Raschman, E. Sminčáková, Kinetics of leaching of stibnite by mixed Na₂S and NaOH solutions, *Hydrometallurgy*, 113-114 (2012) 60-66.



[113] A.F. Alkaim, T.A. Kandiell, R. Dillert, D.W. Bahnemann, Photocatalytic hydrogen production from biomass-derived compounds: a case study of citric acid, *Environmental Technology*, 37 (2016) 2687-2693.



MODIFICACIÓN DE
NANOTUBOS DE TiO₂
MEDIANTE
ELECTRODEPÓSITOS, PARA
APLICACIONES
FOTOELECTROQUÍMICAS

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 31 del mes de marzo del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. GERKO OSKAM
- DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES
- DRA. MARIA GUADALUPE MONTES DE OCA YEMHA
- DR. JUAN MANRIQUEZ ROCHA
- DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

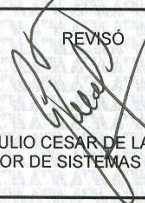
JUAN EDGAR CARRERA CRESPO
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:


DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)
DE: JUAN EDGAR CARRERA CRESPO

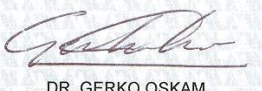
y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

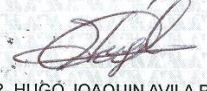
- APROBAR -

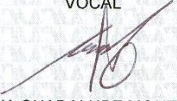
REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES


Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

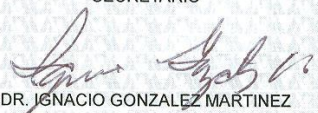
DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. GERKO OSKAM

VOCAL

DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES

VOCAL

DRA. MARIA GUADALUPE MONTES DE OCA
YEMHA

VOCAL

DR. JUAN MANRIQUEZ ROCHA

SECRETARIO

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ