

## RESUMEN

La presente Tesis Doctoral se centra en la síntesis de nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  para su utilización como fotoelectrocatalizadores en aplicaciones energéticas y medioambientales, en particular, producción de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis y degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas. En los últimos años, las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  han atraído el interés de la comunidad científica debido a sus excelentes propiedades fotoelectroquímicas. La principal ventaja de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  frente a otros fotocatalizadores basados en materiales semiconductores radica en su capacidad para formar heterouniones en las que se intercalan las bandas de valencia y conducción de ambos semiconductores. Este fenómeno produce una disminución del ancho de banda del fotoelectrocatalizador y de los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados y un aumento del rango de absorción de la luz, lo que mejora sus propiedades como fotoelectrocatalizadores.

Las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  obtenidas en la presente Tesis Doctoral se sintetizaron mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . En primer lugar, se formaron nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  mediante anodizado electroquímico de titanio en condiciones hidrodinámicas (3000 rpm) y, posteriormente, se electrodepositó ZnO sobre la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  modificando la concentración de precursor ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0.5 – 60 mM), la temperatura (25 – 75 °C) y el tiempo de electrodeposición (15 – 60 min). Además, se estudió la influencia de electrodepositar ZnO sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  amorfo (antes de realizar un tratamiento térmico) o nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino (después de realizar un tratamiento térmico), observándose una mejora significativa de la actividad fotoelectrocatalítica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  al llevar a cabo el proceso de electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino.

En la presente Tesis Doctoral se sintetizaron nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  con morfología en forma de nanoesponjas, nanobarras hexagonales, nanobarras sin definir y nanoláminas, estudiando la influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,

## RESUMEN

---

temperatura y tiempo durante el proceso de electrodeposición de ZnO sobre su comportamiento como fotoelectrocatalizadores. Las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO sintetizadas se caracterizaron morfológicamente, fotoelectroquímicamente y electroquímicamente. Por un lado, se caracterizaron morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía UV-Visible y mediciones de la banda prohibida. Por otro lado, se caracterizaron fotoelectroquímicamente mediante ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocátalisis y estabilidad frente a la fotocorrosión y electroquímicamente mediante Espectroscopía de Impedancia Fotoelectroquímica (PEIS) y ensayos de Mott-Schottky.

Los resultados evidenciaron que las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 30 mM fueron las más favorables para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas debido a que ofrecieron buena estabilidad frente a la fotocorrosión, elevada respuesta fotoelectroquímica (177 % superior a la de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>), baja resistencia a la transferencia de carga y elevada densidad de portadores de carga, en comparación con las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>.

Por último, las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO óptimas se emplearon como fotoelectrocatalizadores en aplicaciones energéticas y medioambientales. Por un lado, se evaluó la producción teórica de hidrógeno que se obtendría al utilizar las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO sintetizadas en la presente Tesis Doctoral como fotoánodos durante el proceso de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocátalisis. Por otro lado, se evaluó la utilización de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO óptimas en la degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas (Imazalil) en agua, obteniéndose un porcentaje de degradación del 99.6 % llevando a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M durante 24 horas aplicando un potencial de 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub> (KCl 3M).