

**DESARROLLO DE NUEVOS  
ELECTRODOS BASADOS EN  
NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS DE  
ÓXIDOS METÁLICOS  
SEMICONDUCTORES PARA  
APLICACIONES ENERGÉTICAS Y  
MEDIOAMBIENTALES**

Instituto Universitario de Seguridad Industrial,  
Radiofísica y Medioambiental  
Departamento de Ingeniería Química y Nuclear



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

**Tesis Doctoral**

**Pedro José Navarro Gázquez**

**Dirigida por:**

**Dra. María José Muñoz Portero**

**Dra. Marién Blasco Tamarit**

**Valencia, febrero 2023**



**Universitat Politècnica de València**

**Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental**

**Departamento de Ingeniería Química y Nuclear**

---



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**



**Desarrollo de nuevos electrodos basados en  
nanoestructuras híbridas de óxidos metálicos  
semiconductores para aplicaciones energéticas y  
medioambientales**

**Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial**

**Tesis Doctoral**

**Pedro José Navarro Gázquez**

Dirigida por:

**Dra. María José Muñoz Portero**

**Dra. Marién Blasco Tamarit**

Valencia, febrero 2023



# AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, como no podía ser de otro modo, quiero agradecer a mis directoras María José Muñoz Portero y Marien Blasco Tamarit y a mi tutor académico José García Antón por haberme dado la oportunidad de poder desarrollar la presente Tesis Doctoral y por generar y transmitir los conocimientos que constituyen la presente investigación. Además, he de agradecer en particular a María José y Marien la capacidad para guiar, apoyo, atención y confianza que me han proporcionado durante todo el desarrollo de la presente investigación. Sin su dedicación esta Tesis Doctoral no habría tenido lugar.

En segundo lugar, me gustaría agradecer a Rita Sánchez Tovar su colaboración y disposición a ayudar en todo momento, su experiencia y conocimientos en el campo de la electroquímica también han contribuido al desarrollo de la presente Tesis Doctoral. Además, también agradezco a Dionisio García su cooperación en el desarrollo de esta investigación y al resto de profesores del Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental el buen trato que siempre me han mostrado.

También agradezco al Ministerio de Ciencia e Innovación la concesión de la subvención proporcionada por el Sistema Nacional de Garantía Juvenil (PEJ2018-003596-A-AR), al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad la concesión del proyecto CTQ2016-79203-R y al Ministerio de Ciencia e Innovación/Agencia Estatal de Investigación la concesión del proyecto PID2019-105844RB-I00/MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033, en los cuales he podido participar durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

A continuación, quería agradecer a mis compañeros de barracón y laboratorio con los que compartí mi primera etapa del doctorado (Ramón, Julia, Jordi, César y Patri) por hacerme sentir como uno más desde el primer momento de mi llegada. En especial a Patri, quién fue mi compañera de barracón durante esta primera etapa y a la que espero que le vaya genial en su nueva etapa de la vida. Posteriormente, el tiempo fue avanzando y las personas con las que compartí mis primeros almuerzos

## AGRADECIMIENTOS

---

emprendieron nuevos caminos y comenzó la etapa del doctorado en la que sin duda disfruté más. Llegaron Lorena, Carlos y Adele con los que compartí grandes momentos y con quién formamos un gran grupo. Al hablar de “con quién formamos un gran grupo” incluyo a las dos personas más especiales que me han acompañado durante la realización de mi Tesis Doctoral, sin ninguna duda hablo de Gemma y Mireia con las que he compartido momentos y viajes inolvidables. En especial recuerdo la tarta que me enviasteis el día de mi cumpleaños estando yo en cuarentena que sin ninguna duda cambió mi estado de ánimo por completo, la tarjeta que me escribisteis de despedida que siempre conservaré y por supuesto los “viajes de doctorado” que pudimos hacer.

Gemma, tú y yo hicimos la carrera y el máster juntos pero creo que las veces que hablamos durante esos 6 años se pueden contar con los dedos de una mano. El doctorado unió nuestros caminos y nos proporcionó la oportunidad de conocernos y compartir buenos momentos. Eres la única persona con la que realmente he compartido toda la realización de mi doctorado y has sido un gran apoyo.

Y Mireia, llegaste al grupo sin querer quedarte a comer a solas conmigo y al final te convertiste en la mejor amiga que he tenido nunca. Las salidas a correr se convirtieron en cervezas que derivaron en risas, escapadas, viajes, algún concierto y, aunque en alguna ocasión nos ganáramos, y con razón, el apodo de los Pepa y Avelino del laboratorio, has sido una amiga con la que siempre he podido contar.

A continuación, quiero agradecer a Andrés y Segarra, quien son mis dos mejores amigos en Valencia, por estar ahí siempre, apoyarme y aguantarme, y a Inma quién ha sido mi mayor apoyo en mi etapa final del doctorado que es cuando más lo he necesitado.

Por último, solo me falta por agradecer a toda mi familia el cariño que siempre me han mostrado, pero en especial a mi padre y a mi madre quiénes me han apoyado y animado no solo durante la realización de este doctorado sino a lo largo de toda mi vida, y a mi hermana Irene y mi prima Loles por estar ahí siempre cuando las necesito.



D<sup>a</sup>. MARÍA JOSÉ MUÑOZ PORTERO y D<sup>a</sup>. ENCARNA BLASCO TAMARIT,  
Profesoras Titulares de Universidad del Departamento de Ingeniería Química y  
Nuclear de la Universitat Politècnica de València.

CERTIFICAN:

Que el Ingeniero Químico D. PEDRO JOSÉ NAVARRO GÁZQUEZ ha realizado  
en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la  
Universitat Politècnica de València y bajo nuestra dirección el siguiente trabajo para  
optar al título de Doctor por la Universitat Politècnica de València en el Programa  
de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial: “Desarrollo de nuevos  
electrodos basados en nanoestructuras híbridas de óxidos metálicos semiconductores  
para aplicaciones energéticas y medioambientales.”

Y para que así conste firman la presente en Valencia a 17 de enero de 2023.

Fdo. Dra. D<sup>a</sup>. María José Muñoz Portero

Fdo. Dra. D<sup>a</sup>. Encarna Blasco Tamarit



# 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  $\text{ZnO}$  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  $\text{ZnO}$  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  $\text{ZnO}$  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  $\text{ZnO}$  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

## RESUMEN

---

definir y nanoláminas, estudiando la influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , temperatura y tiempo durante el proceso de electrodeposición de ZnO sobre su comportamiento como fotoelectrocatalizadores. Las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  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 fotoelectrocatalisis 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  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  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  $\text{TiO}_2$ ), baja resistencia a la transferencia de carga y elevada densidad de portadores de carga, en comparación con las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .

Por último, las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  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  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  sintetizadas en la presente Tesis Doctoral como fotoánodos durante el proceso de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis. Por otro lado, se evaluó la utilización de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M durante 24 horas aplicando un potencial de  $0.6\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  (KCl 3M).

# ABSTRACT

This Doctoral Thesis focuses on synthesizing TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures to be used as photoelectrocatalysts in energy and environmental applications, particularly hydrogen production from water splitting by photoelectrocatalysis and photoelectrocatalytic degradation of pesticides. In recent years, TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures have attracted the scientific community's interest due to their excellent photoelectrochemical properties. The main advantage of TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures over other photocatalysts based on semiconductor materials is their ability to form heterojunctions in which the valence and conduction bands of both semiconductors are intercalated. This phenomenon produces a decrease in the band gap of the nanostructures, the recombination processes of the photogenerated electron-hole pairs, and an increase in the light absorption range, which improves their properties as photoelectrocatalysts.

The TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures formed in this Doctoral Thesis were synthesized by electrodeposition of ZnO on TiO<sub>2</sub> nanosponges. First, TiO<sub>2</sub> nanosponges were formed by electrochemical anodization of titanium under hydrodynamic conditions (3000 rpm) and, subsequently, ZnO was electrodeposited on the surface of the TiO<sub>2</sub> nanosponges by modifying the precursor concentration (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.5 – 60 mM), the temperature (25 – 75 °C) and the electrodeposition time (15 – 60 min). In addition, the influence of performing the ZnO electrodeposition on amorphous TiO<sub>2</sub> nanosponges (before the thermal treatment) or crystalline TiO<sub>2</sub> nanosponges (after the thermal treatment) was studied, showing a significant improvement in the photoelectrocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures by carrying out the ZnO electrodeposition process on crystalline TiO<sub>2</sub> nanosponges.

In this Doctoral Thesis, TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures with morphologies of nanosponges, hexagonal nanorods, undefined nanorods, and nanosheets were synthesized by studying the influence of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> concentration, temperature and time during the ZnO electrodeposition process. In addition, the performance of TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures as photoelectrocatalysts was studied. The

## ABSTRACT

---

synthesized TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures were characterized morphologically, photoelectrochemically, and electrochemically. On the one hand, they were morphologically characterized by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), Transmission Electron Microscopy (TEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Diffraction X-Ray (XRD), UV-Visible Spectroscopy and band gap measurements. On the other hand, they were characterized photoelectrochemically by water splitting and stability against photocorrosion tests and electrochemically by Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy (PEIS) and Mott-Schottky tests.

The results showed that TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures electrodeposited on crystalline TiO<sub>2</sub> at 75 °C for 15 minutes with a Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> concentration of 30 mM were the most favourable for carrying out photoelectrochemical applications because they offered good stability against photocorrosion, high photoelectrochemical response (177 % higher than that of TiO<sub>2</sub> nanosponges), low resistance to charge transfer and high density of charge carriers, compared to TiO<sub>2</sub> nanosponges.

Finally, the optimal TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures were used as photoelectrocatalysts in energy and environmental applications. On the one hand, the theoretical hydrogen production obtained with the TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures synthesized in this Doctoral Thesis during the water splitting tests was evaluated. On the other hand, the use of the optimal TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures as photoelectrocatalysts in the photoelectrocatalytic degradation of pesticides (Imazalil) in water was evaluated, obtaining a degradation percentage of 99.6 % carrying out the photoelectrocatalytic degradation of 10 ppm of Imazalil in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M for 24 hours applying a potential of 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub> (3M KCl).

# RESUM

La present tesi doctoral se centra en la síntesi de nanoestructures híbrides de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  per a utilitzar-les com a fotoelectrocatalitzadors en aplicacions energètiques i mediambientals, en particular, producció d'hidrogen a partir del trencament de la molècula d'aigua mitjançant fotoelectrocatalisi i degradació fotoelectrocatalítica de pesticides. En els últims anys, les nanoestructures híbrides de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  han atret l'interès de la comunitat científica a causa de les excel·lents propietats fotoelectroquímiques que tenen. El principal avantatge de les nanoestructures híbrides de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  enfront d'altres fotocatalitzadors basats en materials semiconductors radica en la seua capacitat per a formar heterojuncions en les quals s'intercalen les bandes de valència i conducció de tots dos semiconductors. Aquest fenomen produeix una disminució de l'ample de banda del fotoelectrocatalitzador i dels processos de recombinació dels parells electró-forat fotogenerats, i un augment del rang d'absorció de la llum, la qual cosa millora les seues propietats com a fotoelectrocatalitzadors.

Les nanoestructures híbrides de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  formades en la present tesi doctoral es van sintetitzar mitjançant electrodeposició de  $\text{ZnO}$  sobre nanosponges de  $\text{TiO}_2$ . En primer lloc, es van formar nanosponges de  $\text{TiO}_2$  mitjançant anodització electroquímica de titani en condicions hidrodinàmiques (3000 rpm) i, posteriorment, es va electrodepositar  $\text{ZnO}$  sobre la superfície de les nanosponges de  $\text{TiO}_2$  modificant la concentració del precursor ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0.5 – 60 mM), la temperatura (25 – 75 °C) i el temps d'electrodeposició (15 – 60 min). A més, es va estudiar la influència d'electrodepositar  $\text{ZnO}$  sobre nanosponges de  $\text{TiO}_2$  amorf (abans de realitzar un tractament tèrmic) o nanosponges de  $\text{TiO}_2$  cristal·lí (després de realitzar un tractament tèrmic), i es va observar una millora significativa de l'activitat fotoelectrocatalítica de les nanoestructures híbrides de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  en dur a terme el procés d'electrodeposició de  $\text{ZnO}$  sobre nanosponges de  $\text{TiO}_2$  cristal·lí.

En la present tesi doctoral es van sintetitzar nanoestructures híbrides de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  amb morfologia en forma de nanosponges, nanobarres hexagonals, nanobarres sense definir i nanolàmines, i es va estudiar la influència de la concentració de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,

## RESUM

---

la temperatura i el temps durant el procés d'electrodeposició de ZnO sobre el seu comportament com a fotoelectrocatalitzadors. Les nanoestructures híbrides de TiO<sub>2</sub>/ZnO sintetitzades es van caracteritzar morfològicament, fotoelectroquímicament i electroquímicament. D'una banda, es van caracteritzar morfològicament mitjançant microscòpia electrònica d'escombratge d'emissió de camp (FE-SEM), espectroscòpia de raigs X per dispersió d'energia (EDX), microscòpia electrònica de transmissió (TEM), microscòpia de força atòmica (AFM), difracció de raigs X (DRX), espectroscòpia UV visible i mesuraments de la banda prohibida. D'altra banda, es van caracteritzar fotoelectroquímicament mitjançant assajos de trencament de la molècula d'aigua mitjançant fotoelectrocatalisi i estabilitat enfront de la fotocorrosió, i electroquímicament mitjançant espectroscòpia d'impedància fotoelectroquímica (PEIS) i assajos de Mott-Schottky.

Els resultats van evidenciar que les nanoestructures híbrides de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositades sobre TiO<sub>2</sub> cristal·lí a 75 °C durant 15 minuts amb una concentració de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 30 mm van ser les més favorables per a dur a terme aplicacions fotoelectroquímiques, pel fet que van oferir bona estabilitat enfront de la fotocorrosió, elevada resposta fotoelectroquímica (un 177 % superior a la de les nanosponges de TiO<sub>2</sub>), baixa resistència a la transferència de càrrega i elevada densitat de portadors de càrrega, en comparació amb les nanosponges de TiO<sub>2</sub>.

Finalment, les nanoestructures híbrides de TiO<sub>2</sub>/ZnO òptimes es van emprar com a fotoelectrocatalitzadors en aplicacions energètiques i mediambientals. D'una banda, es va avaluar la producció teòrica d'hidrogen que s'obtidria en utilitzar les nanoestructures híbrides de TiO<sub>2</sub>/ZnO sintetitzades en la present tesi doctoral com a fotoànodes durant el procés de trencament de la molècula d'aigua mitjançant fotoelectrocatalisi. D'altra banda, es va avaluar la utilització de les nanoestructures híbrides de TiO<sub>2</sub>/ZnO òptimes en la degradació fotoelectrocatalítica de pesticides (Imazalil) en aigua, i es va obtenir un percentatge de degradació del 99.6 % duent a terme la degradació fotoelectrocatalítica de 10 ppm d'Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M durant 24 hores aplicant un potencial de 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub> (KCl 3M).

# LISTA DE PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL

## *Artículos científicos*

1. **Navarro-Gázquez, P.J.**; Muñoz-Portero, M.J.; Blasco-Tamarit, E.; Sánchez-Tovar, R.; Fernández-Domene, R.M.; García-Antón, J. Original Approach to Synthesize TiO<sub>2</sub>/ZnO Hybrid Nanosponges Used as Photoanodes for Photoelectrochemical Applications. *Materials*. 14 (2021) 6441. <https://doi.org/10.3390/ma14216441>.
2. **P.J. Navarro-Gázquez**, E. Blasco-Tamarit, M.J. Muñoz-Portero, B. Solsona, R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón, Influence of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> concentration during the ZnO electrodeposition on TiO<sub>2</sub> nanosponges used in photoelectrochemical applications, *Ceram. Int.* 48 (2022) 14460–14472. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.339>.
3. **P.J. Navarro-Gázquez**, M.J. Muñoz-Portero, E. Blasco-Tamarit, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón, Synthesis and applications of TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures by ZnO deposition on TiO<sub>2</sub> nanotubes using electrochemical processes, *Rev. Chem. Eng.* (2022) 1–34. <https://doi.org/10.1515/revce-2021-0105>.

# LISTA DE PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL

---

## *Congresos*

1. **P.J. Navarro-Gázquez**, M.J. Muñoz-Portero, E. Blasco-Tamarit, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón. New Method to Synthesize TiO<sub>2</sub>/ZnO Hybrid Nanosponges. 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 2021), 29 August - 3 September 2021, Jeju Island, Korea.
2. **P.J. Navarro-Gázquez**, M. Cifre-Herrando, G. Roselló-Márquez, M.J. Muñoz-Portero, E. Blasco-Tamarit, J. García-Antón. Influence of Temperature during the ZnO Electrodeposition on TiO<sub>2</sub> Nanosponges. 5th International Conference on Applied Surface Science (ICASS 2022), 25-28 April 2022, Mallorca, Spain.

# PRÓLOGO

En la presente Tesis Doctoral se estudia la síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  formadas mediante anodizado electroquímico de Ti y electrodeposición de ZnO para su utilización como fotoánodos en aplicaciones energéticas y medioambientales. La Tesis Doctoral se ha estructurado en cinco capítulos cuyo contenido se detalla a continuación:

El **Capítulo 1** corresponde con la introducción a la Tesis Doctoral. En él se exponen dos de los grandes problemas medioambientales a los que se enfrenta la sociedad actual: el uso excesivo de combustibles fósiles y la contaminación de aguas superficiales por el uso desmedido de pesticidas. Además, también se explican los conceptos teóricos en los que se basa la presente Tesis Doctoral y se expone un resumen del estado del arte en relación con la síntesis de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

En el **Capítulo 2** se exponen los objetivos en los que se ha basado la presente investigación y se muestra el plan de trabajo desarrollado durante la Tesis Doctoral.

En el **Capítulo 3** se exponen los procedimientos y técnicas experimentales llevadas a cabo durante la presente Tesis Doctoral para alcanzar los objetivos propuestos. Este capítulo se ha estructura en 4 subapartados. En primer lugar, se detalla el proceso de síntesis de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . En segundo lugar, se describen las técnicas empleadas para realizar la caracterización morfológica, química y estructural. En tercer lugar, se exponen los procesos y condiciones utilizadas para llevar a cabo la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica. Por último, se describe la metodología empleada para llevar a cabo las aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

En el **Capítulo 4** se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos durante la presente Tesis Doctoral. A su vez, el este capítulo se ha dividido en cuatro subapartados principales:

## PRÓLOGO

---

- El subapartado **4.1** se centra en la síntesis y caracterización de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  formadas mediante anodizado electroquímico de titanio.
- El subapartado **4.2** se basa en la síntesis, caracterización y optimización de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  obtenidas mediante electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre nanoesponjas de  **$\text{TiO}_2$  amorfo**, llevando a cabo un estudio sobre la influencia del tiempo, temperatura y concentración de nitrato de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) durante el proceso de electrodeposición de  $\text{ZnO}$ .
- El subapartado **4.3** se centra en la síntesis, caracterización y optimización de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  obtenidas mediante electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre nanoesponjas de  **$\text{TiO}_2$  cristalino**, llevando a cabo un estudio sobre la influencia del tiempo, temperatura y concentración de nitrato de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) durante el proceso de electrodeposición de  $\text{ZnO}$ .
- El subapartado **4.4** se centra en el uso de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  óptimas para llevar a cabo aplicaciones energéticas y medioambientales, concretamente la producción teórica de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis y la degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas.

Por último, el **Capítulo 5** muestra las principales conclusiones que se han obtenido durante la realización de la presente Tesis Doctoral.

# ÍNDICE

RESUMEN.....	VII
ABSTRACT .....	IX
RESUM .....	XI
LISTA DE PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL .....	XIII
PRÓLOGO .....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XXIII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XXXVII

<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Problemática energética y medioambiental.....	3
1.1.1. El hidrógeno como vector energético.....	7
1.1.2. Técnicas de producción de hidrógeno .....	9
1.1.2.1. Reformado con vapor .....	10
1.1.2.2. Gasificación.....	11
1.1.2.3. Producción biológica.....	11
1.1.2.4. Electrólisis del agua.....	12
1.1.2.5. Foelectrocatalisis del agua.....	14
1.1.3. Producción de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante foelectrocatalisis .....	15
1.1.3.1. Principios de la foelectrocatalisis .....	15
1.1.3.2. Importancia de la energía solar para la foelectrocatalisis .....	21
1.2. Problemática derivada por el uso excesivo de pesticidas.....	24

# ÍNDICE

---

1.2.1. Pesticidas y su clasificación .....	27
1.2.2. Propiedades y características del Imazalil .....	33
1.2.3. Técnicas de descontaminación de pesticidas en agua .....	36
1.2.3.1. Ozonización.....	38
1.2.3.2. Fenton/Electro-Fenton.....	39
1.2.3.3. Electrooxidación.....	42
1.2.3.4. Fotocatálisis.....	43
1.2.3.5. Foelectrocatalisis.....	46
1.2.4. Degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas en agua .....	47
1.3. Nanoestructuras empleadas como fotocatalizadores .....	52
1.3.1. Nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> .....	53
1.3.1.1. Anodizado electroquímico de Ti .....	55
1.3.2. Nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO .....	62
1.3.2.1. Métodos de síntesis de nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO .....	66
1.4. Bibliografía .....	71
<b>Capítulo 2. Objetivos y plan de trabajo.....</b>	<b>85</b>
<b>Capítulo 3. Metodología experimental.....</b>	<b>91</b>
3.1. Síntesis de nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO.....	93
3.1.1. Síntesis de nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> .....	94
3.1.1.1. Acondicionamiento de la superficie .....	94
3.1.1.2. Anodizado electroquímico.....	95
3.1.1.3. Post-anodizado .....	98

3.1.2. Electrodeposición de ZnO .....	101
3.2. Caracterización morfológica, química y estructural.....	109
3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) .....	109
3.2.2. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) .....	112
3.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	112
3.2.4. Espectroscopía Láser Confocal Raman .....	114
3.2.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) .....	117
3.2.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	118
3.2.7. Difracción de Rayos X (DRX) .....	121
3.2.8. Espectroscopía UV-Visible y mediciones de la banda prohibida..	123
3.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica .....	126
3.3.1. Ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.....	126
3.3.2. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión .....	130
3.3.3. Espectroscopía de Impedancia Fotoelectroquímica (PEIS).....	131
3.3.4. Análisis de Mott-Schottky.....	138
3.4. Aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO.....	140
3.4.1. Producción teórica de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.....	140
3.4.2. Degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas .....	141
3.4.2.1. Ensayos de degradación fotoelectrocatalítica con el simulador solar .....	142
3.4.2.2. Seguimiento de la degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas .....	143

3.4.2.3. Determinación de las cinéticas de degradación .....	146
3.5. Bibliografía .....	149

## **Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados.....159**

4.1. Síntesis y caracterización de nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> .....	162
4.1.1. Síntesis de nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> .....	162
4.1.2. Caracterización morfológica, química y estructural.....	165
4.1.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) .....	165
4.1.2.2. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) .....	167
4.1.2.3. Microscopía Láser Confocal Raman .....	168
4.1.3. Caracterización fotoelectroquímica.....	170
4.1.3.1. Rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.....	170
4.1.3.2. Estabilidad frente a la fotocorrosión.....	172
4.2. Síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO obtenidas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> amorfo.....	174
4.2.1. Influencia de la concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	175
4.2.1.1. Electrodeposición de ZnO .....	175
4.2.1.2. Caracterización morfológica, química y estructural ....	177
4.2.1.3. Caracterización fotoelectroquímica.....	179
4.2.2. Influencia de la temperatura de electrodeposición .....	182
4.2.2.1. Electrodeposición de ZnO .....	183

4.2.2.2.	Caracterización morfológica, química y estructural ....	185
4.2.2.3.	Caracterización fotoelectroquímica.....	187
4.2.3.	Influencia del tiempo de electrodeposición.....	188
4.2.3.1.	Electrodeposición de ZnO.....	189
4.2.3.2.	Caracterización morfológica, química y estructural ....	190
4.2.3.3.	Caracterización fotoelectroquímica.....	191
4.3.	Síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO obtenidas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> cristalino .....	195
4.3.1.	Influencia del tiempo de electrodeposición.....	195
4.3.1.1.	Electrodeposición de ZnO.....	196
4.3.1.2.	Caracterización morfológica, química y estructural ....	197
4.3.1.3.	Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica .	199
4.3.2.	Influencia de la temperatura de electrodeposición y de la concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	201
4.3.2.1.	Electrodeposición de ZnO.....	202
4.3.2.2.	Caracterización morfológica, química y estructural ....	206
4.3.2.3.	Caracterización fotoelectroquímica.....	221
4.3.2.4.	Análisis estadístico.....	227
4.3.3.	Optimización de la concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	232
4.3.3.1.	Electrodeposición de ZnO.....	234
4.3.3.2.	Caracterización morfológica, química y estructural ....	237
4.3.3.3.	Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica .	263
4.4.	Aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO.....	280

4.4.1. Producción teórica de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.....	280
4.4.2. Degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil .....	283
4.4.2.1. Degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en medio básico (NaOH 0.1 M) .....	283
4.4.2.2. Determinación del medio óptimo para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil .....	301
4.4.2.3. Degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en el medio óptimo (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M) .....	309
4.4.2.4. Rutas de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M (pH 6.2).....	321
4.5. Bibliografía .....	342
<b>Capítulo 5. Conclusiones finales.....</b>	<b>353</b>
5.1. Conclusiones de la síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO obtenidas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> amorfo .....	355
5.2. Conclusiones de la síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO obtenidas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> cristalino .....	356
5.3. Conclusiones de las aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO .....	357

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	1
<b>Figura 1.1.</b> Emisiones mundiales de CO <sub>2</sub> a lo largo de los años de acuerdo con diferentes escenarios futuros .....	4
<b>Figura 1.2.</b> Esquema de la formación de pares electrón-hueco .....	16
<b>Figura 1.3.</b> Esquema de una celda fotoelectroquímica de rotura de la molécula de agua.....	17
<b>Figura 1.4.</b> Esquema de celda fotoelectroquímica a escala de laboratorio.....	18
<b>Figura 1.5.</b> Diagrama de (a) nanoestructura híbrida de TiO <sub>2</sub> /ZnO y (b) intercalación de las bandas de valencia y conducción del TiO <sub>2</sub> y del ZnO .....	20
<b>Figura 1.6.</b> Insolación anual en el continente europeo .....	21
<b>Figura 1.7.</b> Insolación anual en España.....	22
<b>Figura 1.8.</b> Uso de pesticidas por hectárea en España.....	26
<b>Figura 1.9.</b> Esquema de la clasificación de los pesticidas según su composición química. ....	29
<b>Figura 1.10.</b> Estructura química del Imazalil. ....	33
<b>Figura 1.11.</b> Principales técnicas utilizadas para llevar a cabo la descontaminación de aguas. ....	37
<b>Figura 1.12.</b> Mecanismo de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en aguas con semiconductores .....	44
<b>Figura 1.13.</b> Posiciones de energía de las bandas de conducción y valencia a pH 0.0 de algunos semiconductores utilizados en fotoelectrocatalisis.....	49
<b>Figura 1.14.</b> Fotoluminiscencia de las nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> en función de la temperatura del tratamiento térmico.....	56

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.15.</b> Etapas del proceso de anodizado electroquímico de Ti utilizando electrolitos compuestos por fluoruros .....	58
<b>Figura 1.16.</b> Esquema de la formación de nanotubos, nanoesponjas o capas compactas de TiO <sub>2</sub> en función de la concentración de NH <sub>4</sub> F, las revoluciones por minuto (RPM) del electrodo de trabajo y el potencial aplicado .....	59
<b>Figura 1.17.</b> Diagrama de los niveles energéticos en heterouniones de TiO <sub>2</sub> /ZnO .....	63
<b>Capítulo 2. Objetivos y plan de trabajo</b> .....	85
<b>Figura 2.1.</b> Esquema del plan de trabajo de la presente Tesis Doctoral .....	90
<b>Capítulo 3. Metodología experimental</b> .....	91
<b>Figura 3.1.</b> Esquema de una capa compacta (izquierda) y una capa porosa (derecha) de óxido de titanio .....	96
<b>Figura 3.2.</b> Esquema de la celda electroquímica durante el anodizado electroquímico de Ti metálico.....	97
<b>Figura 3.3.</b> Montaje utilizado durante el proceso de anodizado electroquímico de Ti .....	98
<b>Figura 3.4.</b> Esquema del proceso experimental seguido desde el acondicionamiento de la superficie hasta el corte de las muestras de TiO <sub>2</sub> anodizadas .....	99
<b>Figura 3.5.</b> Horno tubular utilizado durante el tratamiento térmico de las nanoestructuras.....	101
<b>Figura 3.6.</b> Esquema del mecanismo de crecimiento del TiO <sub>2</sub> y del ZnO .....	103
<b>Figura 3.7.</b> Montaje de la celda electroquímica utilizada durante la electrodeposición de ZnO sobre (a) TiO <sub>2</sub> amorfo y (b) TiO <sub>2</sub> cristalino .....	105

<b>Figura 3.8.</b> Esquema del electrodo de trabajo empleado para electrodeponer ZnO sobre TiO <sub>2</sub> cristalino .....	107
<b>Figura 3.9.</b> Esquema de la celda electroquímica empleada para llevar a cabo la electrodeposición de ZnO sobre las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> .....	107
<b>Figura 3.10.</b> Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo ZEISS ULTRA 55.....	111
<b>Figura 3.11.</b> Esquema del diagrama de rayos para TEM convencional .....	114
<b>Figura 3.12.</b> Microscopio Láser Confocal Raman.....	115
<b>Figura 3.13.</b> Diagrama de las formas de dispersión de la luz al incidir sobre la materia.....	117
<b>Figura 3.14.</b> Esquema del equipo utilizado durante el análisis XPS de las nanoestructuras .....	119
<b>Figura 3.15.</b> Representación del procedimiento para obtener la banda prohibida de las muestras a partir de los resultados de la Espectroscopía UV-Visible ...	125
<b>Figura 3.16.</b> Esquema de la celda electroquímica de tres electrodos con identificación de sus componentes .....	127
<b>Figura 3.17.</b> Montaje de la celda electroquímica utilizada durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis .....	128
<b>Figura 3.18.</b> Diagrama de la densidad de corriente frente al potencial aplicado en condiciones de luz/oscuridad.....	129
<b>Figura 3.19.</b> Esquema del montaje empleado durante los ensayos PEIS. ....	131
<b>Figura 3.20.</b> Representación de la respuesta sinusoidal de un sistema frente al tiempo.....	133
<b>Figura 3.21.</b> Representación del gráfico de Nyquist. R <sub>s</sub> representa la resistencia del electrolito y R <sub>t</sub> la resistencia total del sistema.....	135
<b>Figura 3.22.</b> Diagrama de Nyquist con circuito eléctrico equivalente .....	136
<b>Figura 3.23.</b> Diagramas de (a) Bode-módulo y (b) Bode-fase .....	137

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 3.24.</b> Montaje de la celda electroquímica utilizada durante los ensayos PEIS.....	137
<b>Figura 3.25.</b> Representación del gráfico de Mott-Schottky para semiconductores de tipo n y tipo p.....	139
<b>Figura 3.26.</b> Esquema del equipo UHPLC-MS-QTOF utilizado para la detección y cuantificación del Imazalil .....	145
<b>Figura 3.27.</b> Imagen del equipo UHPLC-MS-QTOF utilizado durante las mediciones de las muestras obtenidas durante la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil.....	146
<b>Capítulo 4. Análisis de resultados</b> .....	159
<b>Figura 4.1.</b> Transitorio de densidad de corriente durante el anodizado electroquímico de titanio para formar nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> .....	163
<b>Figura 4.2.</b> Imágenes FE-SEM de alta resolución de la superficie de las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> tras realizar el tratamiento térmico a 450 °C durante 1 hora .....	166
<b>Figura 4.3.</b> Espectro EDX de las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> tras realizar el tratamiento térmico a 450 °C durante 1 hora.....	167
<b>Figura 4.4.</b> Espectros Raman de las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> antes y después de realizar un tratamiento térmico a 450 °C durante 1 h.....	169
<b>Figura 4.5.</b> Respuesta fotoelectroquímica de las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis ...	171
<b>Figura 4.6.</b> Respuesta fotoelectroquímica durante los ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión para las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> .....	172
<b>Figura 4.7.</b> Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de ZnO sobre TiO <sub>2</sub> amorfo durante 60 minutos a 25 °C utilizando diferentes concentraciones de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , con una ampliación de los primeros 100 segundos.....	176

- Figura 4.8.** Imágenes FE-SEM de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (a) y (b) 1 mM y (c) y (d) 10 mM..... 178
- Figura 4.9.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM..... 179
- Figura 4.10.** Efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. .... 180
- Figura 4.11.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo utilizando diferentes temperaturas de electrodeposición con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos, con una ampliación de los primeros 100 segundos. .... 184
- Figura 4.12.** Imágenes FE-SEM a 10000 X de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos a una temperatura de electrodeposición de (a)  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $65\text{ }^\circ\text{C}$  y (c)  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ..... 185
- Figura 4.13.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos. .... 186
- Figura 4.14.** Efecto de la temperatura de electrodeposición sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos ..... 187
- Figura 4.15.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM utilizando diferentes tiempos de electrodeposición, con una ampliación de los primeros 100 segundos ..... 189

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

- Figura 4.16.** Imágenes FE-SEM a 10000 X de la superficie de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> amorfo a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante (a) 15 minutos y (b) 60 minutos ..... 190
- Figura 4.17.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> amorfo a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 15 minutos ..... 191
- Figura 4.18.** Efecto del tiempo de electrodeposición sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> amorfo a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM..... 192
- Figura 4.19.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de ZnO sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM utilizando diferentes tiempos de electrodeposición, con una ampliación de los primeros 100 segundos ..... 196
- Figura 4.20.** Imágenes FE-SEM de la superficie de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 15 minutos: (a) 10000 X y (b) 20000 X ..... 198
- Figura 4.21.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 15 minutos ..... 199
- Figura 4.22.** Efecto del tiempo de electrodeposición sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM . 200
- Figura 4.23.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de ZnO sobre TiO<sub>2</sub> cristalino utilizando diferentes temperaturas de electrodeposición con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 15 minutos, con una ampliación de los primeros 100 segundos..... 203

<b>Figura 4.24.</b> Transitorios de densidad de corriente obtenidos durante la electrodeposición de ZnO sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos utilizando diferentes concentraciones de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , con una ampliación de los primeros 100 segundos .....	205
<b>Figura 4.25.</b> Imágenes FE-SEM de alta resolución de las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de 10 mM durante 15 min .....	207
<b>Figura 4.26.</b> Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos .....	208
<b>Figura 4.27.</b> Espectros XPS de las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 min con diferentes concentraciones de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	211
<b>Figura 4.28.</b> Espectros XPS de alta resolución del Ti2p para las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos. ....	213
<b>Figura 4.29.</b> Espectros XPS de alta resolución del Zn2p para las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos. ....	215
<b>Figura 4.30.</b> Espectros XPS de alta resolución del O1s para (a) las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y (b) las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos. ....	216
<b>Figura 4.31.</b> Espectros XPS de alta resolución del O1s para las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos. ....	217

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

- Figura 4.32.** Patrón DRX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM durante 15 minutos ..... 220
- Figura 4.33.** Efecto de la temperatura de electrodeposición sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 min con diferentes concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . ..... 222
- Figura 4.34.** Efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos ..... 225
- Figura 4.35.** Diagrama de Pareto de efecto estandarizado para la densidad de corriente obtenida utilizando como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 minutos a diferentes temperaturas ( $25, 65$  y  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ) y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ( $0.5, 1, 3, 5$  y  $10\text{ mM}$ ) ..... 228
- Figura 4.36.** Gráfico de efectos principales para la densidad de corriente obtenida utilizando como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 minutos a diferentes temperaturas ( $25, 65$  y  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ) y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ( $0.5, 1, 3, 5$  y  $10\text{ mM}$ ) ..... 229
- Figura 4.37.** Gráfico de interacción para la densidad de corriente obtenida utilizando como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 minutos a diferentes temperaturas ( $25, 65$  y  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ) y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ( $0.5, 1, 3, 5$  y  $10\text{ mM}$ ) ..... 230
- Figura 4.38.** (a) Transitorios de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos utilizando diferentes concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , (b) con una ampliación de los primeros 100 segundos ..... 235

**Figura 4.39** (continuación). Imágenes FE-SEM a dos aumentos (10000 X y 50000 X) de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 y (f) 60 mM ..... 239

**Figura 4.40.** Imágenes FE-SEM de las nanobarras de  $\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre el  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 40 mM: (a) medidas de la longitud y (b) medidas de la longitud y del diámetro..... 241

**Figura 4.41.** Espectros EDX de (a) las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (b) 30, (c) 40 y (d) 60 mM..... 243

**Figura 4.42.** Mapas EDX de la superficie de (a) las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50 y (g) 60 mM. .... 246

**Figura 4.43.** Imágenes TEM de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (a) 10 mM, (b) 30 mM y (c) 60 mM..... 247

**Figura 4.44.** Imagen TEM de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM..... 248

**Figura 4.45.** Imagen TEM de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM..... 249

**Figura 4.46.** Imagen TEM de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 60 mM..... 250

- Figura 4.47.** Espectros EDX-TEM de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (a) 10 mM, (b) 30 mM y (c) 60 mM..... 251
- Figura 4.48.** Imágenes AFM de la topografía de (a) las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (b) 30, (c) 40 y (d) 60 mM ..... 252
- Figura 4.49.** Patrones DRX de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM ..... 255
- Figura 4.50.** Patrón DRX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM..... 256
- Figura 4.51.** Espectros de absorbancia UV-Visible de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM, con una ampliación de la región comprendida entre 200 y 400 nm..... 259
- Figura 4.52.** Esquema del mecanismo de intercalación entre las bandas de valencia y conducción del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{ZnO}$  en la interfaz  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ..... 260
- Figura 4.53.** Determinación de la banda prohibida de (a) las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y (b) las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM ..... 261
- Figura 4.54.** Efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos..... 264
- Figura 4.55.** Efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre los ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión a un potencial de  $0.6\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para las

nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos.....	267
<b>Figura 4.56.</b> Gráfico de Nyquist obtenido a un potencial de $0.6\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en condiciones de oscuridad e iluminación para las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con una concentración de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de 30 mM, con una ampliación de la zona de altas frecuencias .....	271
<b>Figura 4.57.</b> Gráficos de Bode (a) módulo y (b) fase, obtenidos a $0.6\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en condiciones de oscuridad e iluminación para las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con una concentración de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de 30 mM ....	273
<b>Figura 4.58.</b> Gráfico de Mott-Schottky obtenido a 10 kHz en condiciones de iluminación y oscuridad para las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con una concentración de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de 30 mM.....	276
<b>Figura 4.59.</b> Cromatogramas TIC obtenidos mediante UHPLC-MS-QTOF al analizar una muestra de referencia con NaOH 0.1 M (blanco) y una muestra de 10 ppm de Imazalil en NaOH 0.1 M: (a) cromatograma TIC completo y (b) ampliación del cromatograma TIC.....	285
<b>Figura 4.60.</b> Espectros de masas para un tiempo de 13.9 minutos de los cromatogramas TIC de las muestras de (a) blanco e (b) Imazalil de 10 ppm en NaOH 0.1 M.....	286
<b>Figura 4.61.</b> Cromatogramas EIC para un $m/z$ de 297.06 de las muestras de blanco e Imazalil de 10 ppm en NaOH 0.1 M.....	287
<b>Figura 4.62.</b> Cromatogramas EIC de los patrones de Imazalil en NaOH 0.1 M, con una ampliación de los picos asociados al compuesto .....	288
<b>Figura 4.63.</b> Recta de calibrado para el Imazalil obtenida mediante UHPLC-MS-QTOF utilizando patrones de 1, 5, 8 y 10 ppm de Imazalil en NaOH 0.1 M..	289
<b>Figura 4.64.</b> Ampliación de los cromatogramas EIC de los picos asociados al Imazalil obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto en	

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

NaOH 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos .....	291
<b>Figura 4.65.</b> Ajuste de la cinética de pseudo-primer orden para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en NaOH 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos.....	294
<b>Figura 4.66.</b> Ampliación de los cromatogramas EIC de los picos asociados al Imazalil obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto en NaOH 0.1 M utilizando nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> cristalino como fotoánodos...	295
<b>Figura 4.67.</b> Porcentaje de degradación del Imazalil en NaOH 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando como fotoánodos nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos.....	298
<b>Figura 4.68.</b> Ajuste de la cinética de pseudo-primer orden para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en NaOH 0.1 M utilizando nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> cristalino como fotoánodos .....	300
<b>Figura 4.69.</b> Influencia del pH sobre el porcentaje de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil después de 6 horas de ensayo utilizando nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos.....	305
<b>Figura 4.70.</b> Ampliación de los cromatogramas EIC de los picos asociados al Imazalil obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M (pH = 6.2) utilizando nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos .....	310
<b>Figura 4.71.</b> Ajuste de la cinética de pseudo-primer orden para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos.....	312
<b>Figura 4.72.</b> Ampliación de los cromatogramas EIC de los picos asociados al Imazalil obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M utilizando nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> cristalino como fotoánodos.	314
<b>Figura 4.73.</b> Porcentaje de degradación del Imazalil en NaOH 0.1 M y en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando como fotoánodos nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos.....	317

**Figura 4.74.** Ajuste de la cinética de pseudo-primer orden para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino como fotoánodos..... 319

**Figura 4.75.** (a) Cromatograma EIC para  $m/z = 246.05$  (intermedio 1) y (b) espectro de masas para un tiempo de 12.6 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 324

**Figura 4.76.** (a) Cromatograma EIC para  $m/z = 257.02$  (intermedio 2) y (b) espectro de masas para un tiempo de 9.6 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 326

**Figura 4.77.** (a) Cromatograma EIC para  $m/z = 273.06$  (intermedio 3) y (b) espectro de masas para un tiempo de 13.2 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 328

**Figura 4.78.** Cromatograma EIC para  $m/z = 311.04$  (intermedio 4) y (b) espectro de masas para un tiempo de 12.6 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 330

**Figura 4.79.** Cromatograma EIC para  $m/z = 313.03$  (intermedio 5) y (b) espectro de masas para un tiempo de 12.6 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 331

**Figura 4.80.** Cromatograma EIC para  $m/z = 329.04$  (intermedio 6) y (b) espectro de masas para un tiempo de 9.8 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 333

**Figura 4.81.** Cromatograma EIC para  $m/z = 331.06$  (intermedio 7) y (b) espectro de masas para un tiempo de 9.8 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 334

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

**Figura 4.82.** (a) Evolución de la concentración de los intermedios a lo largo del tiempo identificados durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos y (b) una ampliación de las 10 primeras horas. .... 336

**Figura 4.83.** Ruta de degradación propuesta durante la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M en condiciones de iluminación (AM 1.5) a un potencial de 0.6  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 339

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	1
<b>Tabla 1.1.</b> Comportamiento medioambiental de los pesticidas en función de sus características fisicoquímicas .....	28
<b>Tabla 1.2.</b> Clasificación de los pesticidas según su toxicidad de acuerdo a parámetros fijados por la OMS.....	31
<b>Tabla 1.3.</b> Clasificación de los pesticidas según su vida media ( $DT_{50}$ ).....	32
<b>Tabla 1.4.</b> Propiedades fisicoquímicas del Imazalil .....	34
<b>Capítulo 3. Metodología experimental</b> .....	91
<b>Tabla 3.1.</b> Parámetros variables durante la electrodeposición de ZnO.....	108
<b>Capítulo 4. Análisis de resultados</b> .....	159
<b>Tabla 4.1.</b> Resultados EDX de las nanoesponjas de $TiO_2$ y las nanoestructuras híbridas de $TiO_2/ZnO$ electrodepositadas sobre $TiO_2$ cristalino a diferentes temperaturas y concentraciones de $Zn(NO_3)_2$ .....	209
<b>Tabla 4.2.</b> Porcentajes atómicos de O1s (O1s_a, O1s_b y O1s_c), $Ti^{+4}$ y $Zn^{+2}$ para las nanoesponjas de $TiO_2$ y las nanoestructuras híbridas de $TiO_2/ZnO$ electrodepositadas sobre $TiO_2$ cristalino a 75 °C con distintas concentraciones de $Zn(NO_3)_2$ durante 15 minutos.....	218
<b>Tabla 4.3.</b> Respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de $TiO_2/ZnO$ electrodepositadas sobre $TiO_2$ cristalino durante 15 minutos en condiciones de iluminación ( $i_{max}$ ), incremento entre condiciones de iluminación y oscuridad ( $\Delta i$ ) y porcentaje de mejora respecto de las nanoesponjas de $TiO_2$ (%mejora).....	226

<b>Tabla 4.4.</b> Análisis de la varianza para la densidad de corriente ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) de los factores individuales de concentración de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y temperatura de electrodeposición, la interacción entre ellos y sus efectos cuadráticos. ....	231
<b>Tabla 4.5.</b> Resultados EDX de las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mM .....	244
<b>Tabla 4.6.</b> Relaciones atómicas (at./at.) de las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y de las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mM .....	245
<b>Tabla 4.7.</b> Altura media aritmética ( $S_a$ ) y raíz cuadrada media ( $S_q$ ) obtenidas mediante AFM para las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con distintas concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . ....	253
<b>Tabla 4.8.</b> Tamaño medio de los cristales de la fase wurtzita del $\text{ZnO}$ para las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ comprendidas entre 10 y 60 mM .....	258
<b>Tabla 4.9.</b> Valores de la banda prohibida obtenidos a partir de la representación de Tauc para las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ comprendidas entre 10 y 60 mM .....	262
<b>Tabla 4.10.</b> Respuesta fotoelectroquímica a un potencial de $0.6\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ de las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino durante 15 minutos a $75\text{ }^\circ\text{C}$ con diferentes concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ en condiciones de iluminación ( $i_{\text{max}}$ ), incremento entre condiciones de iluminación y oscuridad ( $\Delta i$ ), porcentaje de mejora respecto de las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ ( $\%_{\text{mejora}}$ ) y estabilidad frente a la fotocorrosión .....	269
<b>Tabla 4.11.</b> Densidad de portadores de carga en condiciones de oscuridad e iluminación de las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y 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..... 277

**Tabla 4.12.** Producción teórica de hidrógeno obtenida a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> comprendidas entre 10 y 60 mM ..... 281

**Tabla 4.13.** Áreas obtenidas mediante UHPLC-MS-QTOF para las concentraciones de 1, 5, 8 y 10 ppm de Imazalil en NaOH 0.1 M..... 289

**Tabla 4.14.** Resultados de las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en NaOH 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO como fotoánodos, donde “C” es la concentración de la muestra problema, “C<sub>Deg</sub>” es la concentración degradada y “% Deg” es el porcentaje de degradación ..... 292

**Tabla 4.15.** Resultados de las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en NaOH 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino como fotoánodos, donde “C” es la concentración de la muestra problema, “C<sub>Deg</sub>” es la concentración degradada y “% Deg” es el porcentaje de degradación. .. 296

**Tabla 4.16.** Resultados de las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO como fotoánodos, donde “C” es la concentración de la muestra problema, “C<sub>Deg</sub>” es la concentración degradada y “% Deg” es el porcentaje de degradación ..... 311

**Tabla 4.17.** Resultados de las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino como fotoánodos, donde “C” es la concentración de la muestra problema, “C<sub>Deg</sub>” es la concentración degradada y “% Deg” es el porcentaje de degradación ... 315

**Tabla 4.18.** Porcentajes de degradación tras 24 horas (%<sub>Deg</sub>) y constantes de velocidad (k’) obtenidos durante las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en NaOH 0.1 M y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M ..... 320

## ÍNDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 4.19.</b> Intermedios de reacción obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos.....	322
--	-----

# Capítulo 1

---

Introducción



# Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se aborda una reflexión sobre dos de los grandes problemas medioambientales a los que se enfrenta la sociedad actual: el uso excesivo de combustibles fósiles y la contaminación de aguas superficiales por el uso desmedido de pesticidas. Además, también se explican los conceptos teóricos en los que se basa la presente Tesis Doctoral y se expone un resumen del estado del arte en relación con la síntesis de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

## 1.1. Problemática energética y medioambiental

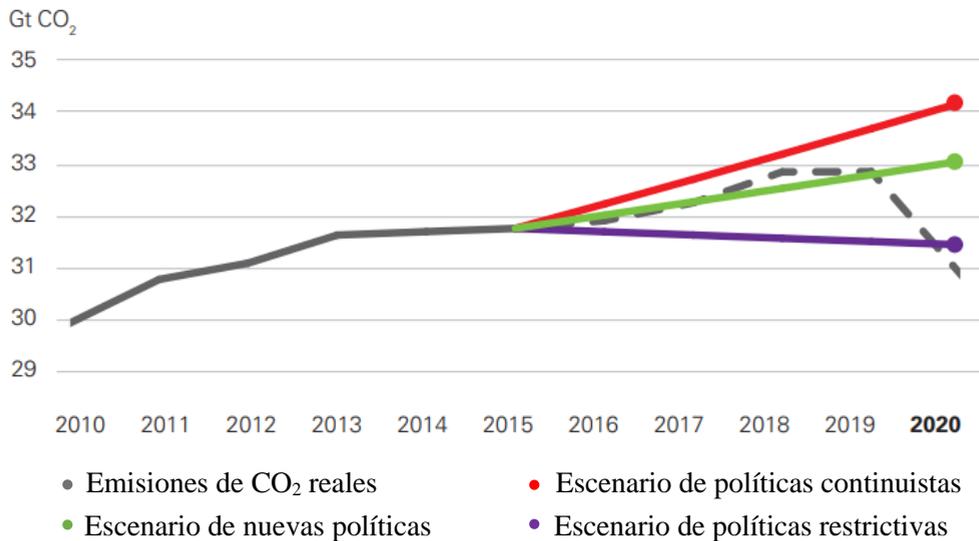
La sociedad actual está atravesando una crisis energética y medioambiental relacionada con el consumo de combustibles fósiles. Hoy en día, es prácticamente imposible producir, transportar o consumir energía sin realizar un impacto ambiental significativo. Los principales problemas ambientales derivados de la producción y el consumo de energía son la contaminación del aire y el cambio climático.

Actualmente, el 83 % del consumo de energía primaria mundial procede del uso de combustibles fósiles, los cuales están generando un desequilibrio en los niveles de gases de efecto invernadero de la atmósfera, produciendo el calentamiento global de la tierra y eventos climáticos extremos como, por ejemplo, olas de calor, sequías, inundaciones, etc. Además, la demanda energética mundial tiende a aumentar año tras año por lo que las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) también aumentan a lo largo del tiempo. Esta situación acentúa la necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía renovables que puedan sustituir el uso de los combustibles fósiles. La **Figura 1.1** muestra las emisiones de  $\text{CO}_2$  comprendidas entre el año 2010 y 2020 de acuerdo con tres posibles escenarios publicados por la Agencia Internacional de Energía (IEA) en el informe “World Energy Outlook” del año 2015. En dicho informe se estimaron las emisiones mundiales de  $\text{CO}_2$  en función de las posibles políticas climáticas llevadas a cabo por los gobiernos. Esta publicación fue previa a

## Introducción

---

la conferencia de las naciones unidas sobre el cambio climático de París de 2015 donde se estableció el objetivo de limitar el calentamiento global por debajo de 2 °C, en comparación con los niveles preindustriales[1,2].



**Figura 1.1.** Emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> a lo largo de los años de acuerdo con diferentes escenarios futuros [2].

La línea de tendencia gris que se muestra en la **Figura 1.1** corresponde con las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> medidas en el periodo de tiempo comprendido entre 2010 y 2020, mientras que las líneas de tendencia roja, verde y violeta corresponden con los escenarios publicados por la IEA en el año 2015. A pesar de que en el año 2020 se observó una bajada brusca de las emisiones de CO<sub>2</sub> mundiales (un 6.3 % inferior), la tendencia general es al alza. La disminución que se observó en el año 2020 fue provocada por un descenso sustancial de la actividad industrial mundial como consecuencia de la crisis sanitaria provocada por el COVID-19. En cuanto a los tres posibles escenarios publicados por la IEA en el año 2015 que se muestran en la **Figura 1.1**, la línea de tendencia roja corresponde con una estimación de las emisiones de CO<sub>2</sub> que se habrían emitido a la atmósfera en caso de continuar con las mismas políticas climáticas que se estaban realizando hasta el año 2015. Para esta situación se puede observar que las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera se habrían disparado aumentando la temperatura mundial entre 3 y 5 °C para el año 2050, en

comparación con los niveles preindustriales. Por otro lado, la línea de tendencia verde corresponde con el escenario en el que se adoptarían las medidas climáticas que los gobiernos se habían comprometido a implantar hasta el momento. Por último, la línea de tendencia violeta estableció las condiciones mediante las cuales la temperatura global no aumentaría más de 2 °C [2]. Tras este informe, en la cumbre del cambio climático de París de 2015 se desarrollaron una serie de políticas y restricciones medioambientales jurídicamente vinculantes con el objetivo de que el calentamiento global no exceda los 2 °C, en comparación con los niveles preindustriales. Sin embargo, tal y como se muestra en la **Figura 1.1** el objetivo de alcanzar una reducción en las emisiones de CO<sub>2</sub> globales que resulte en un calentamiento mundial inferior a 2 °C en comparación con los niveles preindustriales está muy alejado de la realidad.

Durante la última cumbre celebrada contra el cambio climático (COP26, Glasgow 2021) se reconoció la necesidad de aumentar los esfuerzos para no incrementar la temperatura media mundial en 2 °C por encima del nivel preindustrial, haciendo hincapié en esforzarse para no superar 1.5 °C. Además, se puso de manifiesto que las actividades humanas han provocado ya una subida de 1.1 °C en la temperatura media del planeta, lo que está repercutiendo en algunas regiones. Como solución se propusieron una serie de medidas como son cumplir con la financiación para la acción climática acordada en la cumbre de París, detener y revertir la pérdida de bosques, reforzar la red de coches de cero emisiones, limitar las emisiones de metano y reducir el consumo de combustibles fósiles. Precisamente ésta última medida fue la más controvertida, ya que los países acordaron reducir de manera drástica el uso del carbón como fuente de energía, así como la eliminación de gran parte de los subsidios a los combustibles fósiles, dos aspectos que nunca antes se habían mencionado explícitamente [3].

Por tanto, en el actual panorama mundial surge más que nunca la necesidad de sustituir los combustibles fósiles por otras fuentes de energía renovables que no generen gases de efecto invernadero como, por ejemplo, la energía solar, eólica o hidroeléctrica, para alcanzar los objetivos marcados durante la cumbre de París de 2015. Además de mitigar los efectos del cambio climático, el uso de energías renovables se ve impulsado por la preocupación de conservar la calidad del aire y la

## Introducción

---

seguridad energética. Las fuentes de energía libres de emisiones son una gran oportunidad para reducir los problemas de salud derivados de la contaminación del aire que se produce principalmente por la dependencia de los combustibles fósiles en el sector del transporte, la energía y la industria. Sin embargo, dada la intermitencia de la generación de energía a partir de fuentes renovables en función de las horas del día y de las estaciones del año surge la necesidad de emplear vectores energéticos que solucionen dicho problema. Es ahí donde aparece el hidrógeno ( $H_2$ ), el cual puede emplearse como vector energético que solucionaría tanto la variabilidad en la demanda energética como la intermitencia en la generación de energía a partir de otras fuentes de energía renovables.

El uso del hidrógeno como vector energético tiene una amplia gama de aplicaciones que incluyen su uso como combustible (por ejemplo, en medios de transporte) y el almacenamiento de energía. Cuando el hidrógeno se emplea para almacenar energía ofrece la posibilidad de ser una interfaz entre las redes de energía eléctrica, química y térmica, lo que puede ayudar a equilibrar el suministro de energía renovable intermitente con la demanda energética. Ejemplo de ello es la planta de generación de hidrógeno de Puertollano (Ciudad Real) inaugurada en el año 2022, la cual está integrada dentro de una planta solar fotovoltaica con capacidad de 100 MW. Esta planta posee un sistema de producción de hidrógeno mediante electrólisis con capacidad de 20 MW que utiliza el exceso de producción de energía fotovoltaica obtenida durante las horas punta para producir hidrógeno verde que permitirá evitar unas 48000 tCO<sub>2</sub>/año. Además, en línea con esta tendencia creciente del uso del hidrógeno como energía renovable se ha anunciado la puesta en marcha de una planta de generación de hidrógeno situada en Tarragona para el año 2025. El hidrógeno será producido mediante electrólisis utilizando energía eléctrica procedente de fuentes de energías renovables. La planta contará una capacidad de producción inicial de 150 MW, incrementándose a partir del año 2027 hasta alcanzar una capacidad de producción de 1 GW.

## 1.1.1. El hidrógeno como vector energético

El hidrógeno es el elemento más ligero conocido y el gas más abundante en el universo (alrededor del 90 % del universo conocido). El origen de la energía que llega a la tierra procedente del sol o las estrellas procede de la fusión del hidrógeno. Se estima que el suministro de hidrógeno del sol es suficiente para sostener la reacción de fusión durante otros cinco mil millones de años [4].

Se habla del hidrógeno (H<sub>2</sub>) como vector energético debido a que es una sustancia con elevada energía específica que facilita el almacenamiento de energía para utilizarla en distinto lugar y/o tiempo del sitio de producción primaria. El hidrógeno puede crear conexiones entre puntos de suministro y demanda centralizados y descentralizados.

El hidrógeno es conocido como un vector energético limpio y sostenible utilizado en aplicaciones que van desde el suministro de pequeña energía a pequeña escala hasta exportaciones de energía química a gran escala. Cuando el hidrógeno se combina con el oxígeno (Ec. 1.1) libera la energía almacenada en el enlace H-H produciendo únicamente como producto agua, por lo que no se emiten sustancias contaminantes para el medio ambiente:



Además, el hidrógeno es un gas no tóxico con la energía específica por unidad de peso más alta de todos los combustibles (120 kJ/g). Por ejemplo, la energía específica por unidad de peso de la gasolina es aproximadamente tres veces inferior (36.4 kJ/g). Sin embargo, la baja densidad volumétrica que posee el hidrógeno (10.7 – 12.7 MJ/m<sup>3</sup>) crea grandes desafíos en relación con su almacenamiento y transporte. Para almacenarlo y transportarlo de forma que resulte económicamente viable es necesario aumentar su densidad energética por volumen, es decir, almacenarlo en forma de gas a presión o en estado líquido [4,5].

Los principales impulsores del hidrógeno como vector energético son el exceso de energía renovable producida en intervalos localizados del día, las preocupaciones sobre el cambio climático y la seguridad energética y un interés renovado en la

## Introducción

---

tecnología de separación del agua. Esta tendencia puede haberse visto forzada por las tecnologías emergentes que avanzan rápidamente más allá de la electrólisis, como la generación de hidrógeno solar térmica o la separación fotoelectroquímica del agua empleando energía solar [6,7].

Aunque actualmente, la economía de la energía basada en el hidrógeno resulta costosa y se encuentra en una etapa emergente, el avance tecnológico y la necesidad de encontrar un suministro de energía limpio y almacenable capaz de solucionar los problemas de la generación de energía eléctrica intermitente a través de otras energías renovables, hacen del hidrógeno un vector energético ideal tanto para la red eléctrica como para áreas fuera de la red que requieren suministro de energía [4].

El escenario de aumentar la temperatura del planeta para el año 2050 en un máximo de 2 °C dibujado por la Agencia Internacional de Energía (IEA) proyecta más de 300 Gt de emisiones de CO<sub>2</sub> evitadas, de las cuales la mayor parte requiere la contribución de la industria (unas 150 Gt) y el transporte (unas 140 Gt). El hidrógeno podría desempeñar un papel clave debido a sus cero emisiones netas y a su flexibilidad para actuar como combustible y como almacenamiento de energía [8]. Recientemente, muchos países se han interesado en introducir hidrógeno renovable para mejorar el escenario general de energía sostenible. Por ejemplo, a finales de 2018 se habían instalado alrededor de 376 estaciones de servicio de hidrógeno en todo el mundo. Actualmente, marcas como Toyota, Hyundai, Honda, BMW y Lexus ya han lanzado al mercado vehículos equipados con celdas de combustible de hidrógeno. Los expertos estiman que para finales del año 2032 habrá alrededor de 5000 estaciones de servicio de hidrógeno en todo el mundo, siendo la capacidad de hidrógeno de alrededor de 3 millones de toneladas por día [4].

Las ventajas de implementar el hidrógeno como combustible incluyen: 1) la ausencia de emisiones contaminantes para el medio ambiente cuando se quema, 2) la diversidad a la hora de obtener fuentes de energía renovables para impulsar procesos industriales y 3) una elevada flexibilidad para el uso de energía final, incluida la generación central y local de energía eléctrica, el transporte tanto terrestre como marítimo y la generación combinada de calor y energía [9,10].

Como desventajas, además de los problemas de almacenamiento mencionados anteriormente, posee una baja energía de activación, por lo que entra fácilmente en combustión, y una elevada volatilidad, lo que implica ciertas medidas de seguridad a la hora de manipularlo en espacios cerrados [5]. Además, a pesar de que el hidrógeno es el elemento más común sobre la tierra, éste no se encuentra en estado libre sino que se combina principalmente con carbono y oxígeno, por lo que es necesario producirlo a través de procesos como la separación del agua, la conversión termoquímica de los combustibles fósiles o los procesos biológicos. La vía más directa es a través de la división el agua. Sin embargo, este proceso no se ha visto favorecido debido a la alta demanda de energía que se necesita para llevarlo a cabo. Actualmente, las principales vías de producción de hidrógeno son a través de la gasificación y el reformado de hidrocarburos [4].

### **1.1.2. Técnicas de producción de hidrógeno**

El principal reto para la utilización del hidrógeno como vector energético es encontrar un sistema de producción viable y sostenible que no genere emisiones de CO<sub>2</sub>. Actualmente, alrededor del 96 % del hidrógeno se genera a partir de combustibles fósiles, un 49 % a partir de gas natural, un 29 % a partir de hidrocarburos líquidos y un 18 % a partir del carbón. Solamente un 4 % se produce a partir de la electrólisis del agua y otras fuentes que generan como subproductos hidrógeno [4]. Este hecho se debe a que los procesos de electrólisis del agua requieren una gran cantidad de energía para llevarse a cabo.

Los principales problemas de la producción de hidrógeno a través de los hidrocarburos son que el hidrógeno no se obtiene completamente puro sino que contiene impurezas como monóxido de carbono (CO), y que se continúa dependiendo de los combustibles fósiles, los cuáles son fuentes de energía no renovable. Por tanto, la sociedad actual está volcando sus esfuerzos en optimizar y encontrar nuevas vías de producción de hidrógeno a través del agua. A continuación, se expondrán los principales procesos de producción de hidrógeno que se han desarrollado a lo largo de los años.

### 1.1.2.1. Reformado con vapor

El proceso de reformado con vapor es la tecnología más avanzada y el proceso más común para la producción de hidrógeno. Es el proceso catalítico endotérmico más completo para la generación de gas de síntesis rico en hidrógeno a partir de hidrocarburos ligeros. En la mayoría de las ocasiones, la alimentación es gas natural y el proceso se denomina reformado de metano con vapor. Durante este proceso, el metano ( $\text{CH}_4$ ) se convierte en hidrógeno mediante ciertas técnicas de reformado. El proceso de reformado con vapor consta de tres pasos [11,12]:

- 1) Reformado o generación de gas de síntesis. La alimentación de gas natural con vapor se convierte endotérmicamente en gas de síntesis rico en hidrógeno (Ec. 1.2), con una relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  superior a 3. El proceso se lleva a cabo a elevadas temperaturas ( $700\text{ }^\circ\text{C} - 900\text{ }^\circ\text{C}$ ) para favorecer la reacción:



- 2) Aumento de la concentración de hidrógeno. A continuación, el gas de síntesis se somete a una reacción de desplazamiento agua-gas para aumentar el contenido en hidrógeno, es decir, la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ . En esta etapa, la mezcla de gases se transfiere a un sistema de recuperación de calor y luego se alimenta un reactor de intercambio agua-gas donde el vapor y el CO se convierten en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  (Ec. 1.3):



- 3) Separación/purificación del gas. Finalmente, la corriente de gas resultante (rica en  $\text{H}_2$ ) se somete a una separación/purificación mediante procesos de adsorción por oscilación de presión, unidades de eliminación de  $\text{CO}_2$  o procesos de metanización, obteniéndose un determinado nivel de pureza según el uso final del hidrógeno.

## 1.1.2.2. Gasificación

La gasificación es un proceso mediante el cual los combustibles sólidos o líquidos densos, incluidos el carbón, los desechos de petróleo y la biomasa, se oxidan parcialmente con oxígeno y vapor a alta temperatura y presión en un reactor gasificador para formar gas de síntesis (compuesto principalmente de CO y H<sub>2</sub>) [4].

La gasificación es un proceso que involucra diferentes pasos. El primero consiste en la eliminación de la humedad (secado) y posteriormente se realiza una descomposición química por calentamiento en ausencia de oxígeno (pirólisis) para liberar compuestos volátiles (principalmente CH<sub>4</sub>, CO y H<sub>2</sub>). En la siguiente etapa, se suministra al sistema un ambiente controlado por oxígeno para la combustión de la materia volátil, lo que ayuda a aumentar la temperatura del proceso y proporciona el medio para la operación posterior. A continuación, se producen reacciones entre el combustible sólido y una fase gaseosa compuesta por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), agua (H<sub>2</sub>O) y oxígeno (O<sub>2</sub>) bajo temperaturas comprendidas entre 800 y 1300 °C. Finalmente, dependiendo del uso final del hidrógeno producido, el gas de síntesis se somete a procesos de purificación y/o reacciones de cambio agua-gas [13,14].

Esta vía de producción de hidrógeno es más contaminante que el resto debido al elevado contenido de carbono que posee el carbón, emitiéndose una cantidad significativa de CO<sub>2</sub> y otros contaminantes a la atmósfera. Por lo general, la generación de hidrógeno a base de carbón tiene un costo de producción más alto que el reformado de gas natural [15].

## 1.1.2.3. Producción biológica

La biomasa puede considerarse una fuente potencial de combustible alternativo que puede ayudar a satisfacer las futuras demandas de energía. La biomasa se puede encontrar en una amplia gama de fuentes, como cultivos y residuos de cultivos, residuos forestales, residuos industriales, pasto, desechos animales, desechos sólidos municipales, plantas acuáticas y algas, papel usado, etc. A diferencia de los combustibles fósiles, las emisiones de CO<sub>2</sub> de la biomasa ofrecen una producción de hidrógeno neutral en carbono, debido a la fotosíntesis llevada a cabo por las plantas

## Introducción

---

utilizadas. Los principales métodos basados en procesos biológicos para producir hidrógeno son la fermentación oscura y la biofotólisis, tanto directa como indirecta [16].

En la fermentación oscura, el proceso lo realiza una bacteria anaerobia que actúa sobre la materia orgánica para producir una corriente de gas compuesta por  $H_2$  y  $CO_2$ . Las principales ventajas de este proceso son la posibilidad de utilizar una amplia variedad de desechos como materia prima y su tecnología de reactor simple, lo que hace que incluso las condiciones no estériles y las impurezas sean aceptables sin un efecto negativo en el rendimiento del proceso. Sin embargo, la restricción del proceso debido a la acumulación de subproductos en el reactor y las dificultades de purificación del hidrógeno producido son algunos de los inconvenientes que deben estudiarse más a fondo [17,18].

Por otro lado, la biofotólisis es similar a la fotosíntesis de plantas y algas y se utiliza para generar hidrógeno. En la biofotólisis directa, una molécula de agua se divide en oxígeno e iones de hidrógeno a través de la fotosíntesis de las algas verdes. Estos iones de hidrógeno reaccionan con enzimas hidrogenasa generando hidrógeno. El mayor problema de este método radica en la producción simultánea de oxígeno, el cual inhibe a la enzima hidrogenasa. Por otro lado, la biofotólisis indirecta consiste en la formación de carbohidratos mediante un proceso de fotosíntesis, los cuales son utilizados para producir hidrógeno mediante fermentación oscura en condiciones limitantes de oxígeno [19].

### **1.1.2.4. Electrólisis del agua**

La electrólisis del agua es una tecnología que consiste en la separación del agua en oxígeno e hidrógeno (Ec. 1.4) mediante el uso de una corriente eléctrica continua. El electrolizador está compuesto por un cátodo, un ánodo y un electrolito que actúa como medio para el transporte de iones. El proceso se basa en la transferencia de electrones a través de un circuito eléctrico y de especies iónicas a través del electrolito, desde el ánodo (oxidación) al cátodo (reducción). La corriente eléctrica pasa a través del ánodo y el cátodo produciendo hidrógeno sobre la superficie del cátodo y oxígeno sobre la superficie del ánodo [4,20,21]. Dada la abundancia del

agua sobre la tierra (alrededor del 70 %), este proceso es totalmente sostenible si la energía eléctrica necesaria para llevar a cabo la separación del agua se suministra mediante otras fuentes de energía renovables:



La pureza del hidrógeno obtenido mediante esta tecnología es muy alta, alrededor del 99.99 % en volumen, una vez secada la corriente de producto y separado las impurezas de oxígeno. Esto permite que el hidrógeno producido sea utilizado directamente en celdas de combustible de baja temperatura, las cuales son sensibles a las impurezas presentes en la corriente de hidrógeno, a diferencia de lo que ocurre con el hidrógeno obtenido a partir de biomasa o combustibles fósiles, cuyo nivel de impurezas no permite utilizar directamente el hidrógeno producido en este tipo de celdas [20,21].

Actualmente, existen tres tecnologías principales de electrólisis: alcalina, membrana de electrolito de polímero (PEM) y celda de electrolizador de óxido sólido (SOEC), que difieren en el material del electrolito, la eficiencia y las condiciones operativas [16]:

- Los electrolizadores alcalinos son la tecnología más desarrollada. Utilizan una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) o potasio (KOH) (20 – 40 % en peso) como electrolito y trabajan a temperaturas comprendidas entre 60 y 90 °C con una eficiencia del 70 – 80 % [16].
- Los dispositivos PEM utilizan un electrolito ácido y sólido y un catalizador a base de platino. Estos electrolizadores tienen eficiencias del 65 al 80 % y operan a temperaturas comprendidas entre 25 y 80 °C. Algunas ventajas de la tecnología PEM son su mayor densidad de potencia y pureza de hidrógeno, un menor tiempo de respuesta y su capacidad para operar en un rango de carga más amplio y a presiones más elevadas con respecto a los electrolizadores alcalinos. Sin embargo, están limitados por la vida útil de la membrana y el elevado coste del catalizador [16,22].
- Los electrolizadores SOEC utilizan un electrolito cerámico sólido. Se consideran unidades de electrólisis de alta temperatura, ya que la reacción se lleva a cabo entre 700 y 900 °C, lo que permite alcanzar eficiencias de

## Introducción

---

hasta el 90 %. Hoy en día, a pesar del potencial prometedor de este tipo de electrolizador, es la tecnología menos desarrollada [16,22,23].

El principal problema que poseen todos los electrolizadores es la gran cantidad de energía necesaria para llevar a cabo el proceso, lo cual eleva considerablemente los costes de operación entre dos y cinco veces en comparación con el coste de producir hidrógeno mediante el reformado de gas natural con vapor.

La comunidad científica aún tiene grandes desafíos para poder desarrollar un método de producción de hidrógeno capaz de ser sostenible, respetuoso con el medio ambiente y económicamente viable. Como alternativa a este proceso, también se han desarrollado otras técnicas de producción de hidrógeno a partir de la separación del agua como la termoelectrólisis, la termólisis, la separación termoquímica del agua y la fotoelectrocatalisis. En esta investigación se ha propuesto la fotoelectrocatalisis como el método de producción de hidrógeno más prometedor porque permitiría reducir los costes de operación del proceso de electrólisis mediante el aprovechamiento de la luz solar utilizando fotoelectrodos semiconductores, reduciendo así el potencial necesario para llevar a cabo la separación del agua. A pesar de que esta tecnología aún se encuentra en etapa experimental, ya ha mostrado eficiencias y costes de producción de hidrógeno prometedores [24].

### **1.1.2.5. Fotoelectrocatalisis del agua**

Este método se basa en la utilización de la radiación solar que llega a la tierra y de energía eléctrica para formar hidrógeno a partir del agua. La separación fotoelectroquímica del agua tiene el potencial para ser una forma eficiente y rentable de producción de hidrógeno. Fujishima y Honda introdujeron la separación fotoelectroquímica del agua con una elevada eficiencia y bajo coste utilizando un material semiconductor como fotoelectrodo [25]. Se trata de un método para producir hidrógeno ( $H_2$ ) que combina la electrólisis del agua y la fotocatalisis en un solo elemento. Cuando la energía eléctrica necesaria para llevar a cabo el proceso se obtiene de fuentes de energía renovables se considera un método totalmente sostenible por la abundancia de los recursos necesarios (agua y luz solar), y un método respetuoso con el medio ambiente con cero emisiones netas de carbono [26].

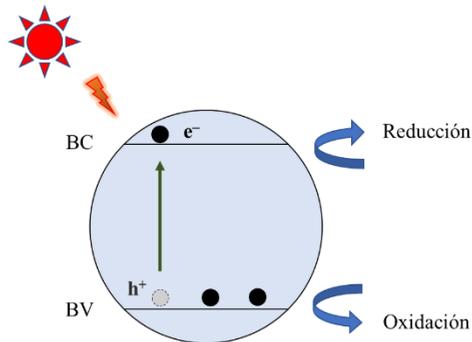
Este es el método que va a emplearse en la presente Tesis Doctoral, por lo que va a explicarse con más detalle a continuación.

## **1.1.3. Producción de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis**

### **1.1.3.1. Principios de la fotoelectrocatalisis**

El principio básico de la fotoelectrocatalisis se basa en la conversión de energía solar en hidrógeno mediante la aplicación de una polarización externa a dos electrodos sumergidos en un electrolito, estando compuesto al menos uno de ellos por un material semiconductor expuesto a la luz y capaz de absorber fotones con una determinada longitud de onda (fotoelectrodo). Los fotocatalizadores juegan un papel vital en la activación del proceso de oxidación y reducción química en presencia de luz. Los fotoelectrodos son capaces de absorber luz que proporcionan la energía y el potencial adicional requerido para llevar a cabo la reacción de separación del agua a un potencial inferior al empleado durante la electrólisis del agua. La polarización externa se encarga de proporcionar suficiente potencial para que la celda fotoelectroquímica lleve a cabo la reacción a la velocidad/densidad de corriente deseada [27,28].

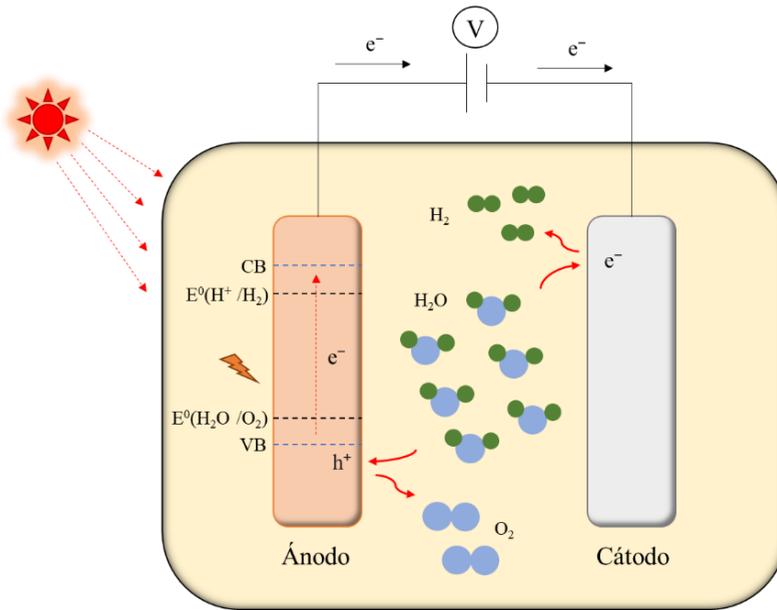
Las reacciones implicadas en el proceso tienen lugar cuando un fotocatalizador (semiconductor) absorbe un fotón de energía igual o superior que su ancho de banda. En ese momento los electrones de la banda de valencia (BV) pueden excitarse hasta la banda de conducción (BC) generando pares electrón-hueco. De esa manera los electrones fotoexcitados de la banda de conducción podrán llevar a cabo reacciones de reducción, mientras que los huecos fotogenerados podrán llevar a cabo reacciones de oxidación (**Figura 1.2**).



**Figura 1.2.** Esquema de la formación de pares electrón-hueco.

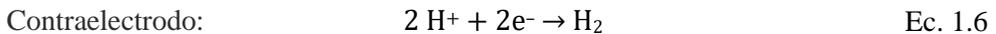
Las reacciones fotoelectrocatalíticas que se llevan a cabo durante la separación del agua dependerán del tipo de fotocatalizador empleado, es decir, de si se utiliza un semiconductor de tipo n o p. Los semiconductores de tipo n se basan en la oxidación de los compuestos a través de los huecos fotogenerados en su banda de valencia, mientras que los semiconductores de tipo p se basan en la reducción de los compuestos a través de los electrones fotogenerados en su banda de conducción. Por tanto, en sistemas fotoelectrocatalíticos al utilizar semiconductores de tipo n, la producción de hidrógeno se dará en el contraelectrodo, mientras que al utilizar semiconductores de tipo p la producción de hidrógeno se dará en el fotocatalizador [6,29,30]. Puesto que en la presente Tesis Doctoral se utilizan semiconductores de tipo n, a continuación se expondrán los principales mecanismos de reacción que se dan al utilizar como fotocatalizadores este tipo de semiconductores.

Al emplear semiconductores de tipo n como el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$ , la producción de hidrógeno mediante fotoelectrocatalisis consiste, en primer lugar, en la generación de pares electrón-hueco como consecuencia de la irradiación de luz sobre la superficie del fotoánodo (electrodo de trabajo). A continuación, los electrones fotoexcitados de la banda de conducción se desplazarán hacia el cátodo por medio de un circuito eléctrico externo, mientras que los huecos fotogenerados oxidarán a las moléculas de agua produciendo  $\text{O}_2$  y  $\text{H}^+$  sobre la superficie del fotoánodo. Finalmente, los electrones transferidos hasta el cátodo llevarán a cabo la reducción de los iones  $\text{H}^+$  presentes en el electrolito formando  $\text{H}_2$  sobre la superficie del cátodo (contraelectrodo) (**Figura 1.3**).



**Figura 1.3.** Esquema de una celda fotoelectroquímica de rotura de la molécula de agua.

A continuación, se muestran las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso descrito anteriormente:



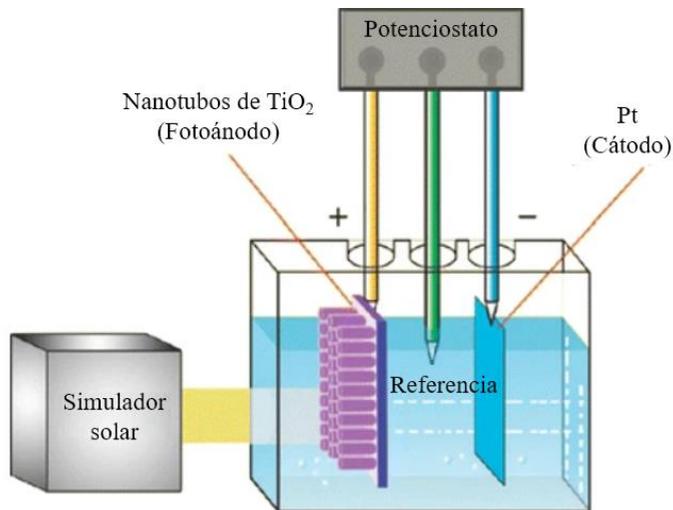
En el caso de la producción fotocatalítica de hidrógeno, la formación de hidrógeno se llevará a cabo siempre y cuando el nivel energético de la banda de conducción del fotocatalizador sea más negativo que el potencial de reducción del agua (formación de  $\text{H}_2$ ) y el nivel energético de la banda de valencia del fotocatalizador sea más positivo que el potencial de oxidación del agua (formación de  $\text{O}_2$ ). De lo contrario, las reacciones de oxidación y reducción no se podrán llevar a cabo. Sin embargo, durante la producción fotoelectrocatalítica de hidrógeno basta con que el nivel energético de la banda de valencia del fotocatalizador sea más positivo que el potencial de oxidación del agua (formación  $\text{O}_2$ ), en el caso de utilizar semiconductores de tipo n, ya que la reacción de reducción (formación de  $\text{H}_2$ ) se llevará a cabo sobre el contraelectrodo.

## Introducción

---

Existen diferentes tipos de fotorreactores para probar los materiales fotoactivos que forman los fotoelectrodos con numerosas variaciones en las configuraciones de celda. Las celdas fotoelectroquímicas utilizadas van desde recipientes simples hasta ensamblajes más complicados. La geometría del fotorreactor debe permitir una buena exposición a la luz, de modo que permita al fotoelectrodo absorber el mayor número de fotones posible. En la mayoría de las configuraciones la irradiación de la fuente de luz es perpendicular a la superficie del fotoelectrodo para maximizar la absorción de luz [30].

La **Figura 1.4** muestra un esquema de una celda fotoelectroquímica a escala de laboratorio utilizando nanotubos de  $\text{TiO}_2$  como fotoánodo y una placa de platino como cátodo.



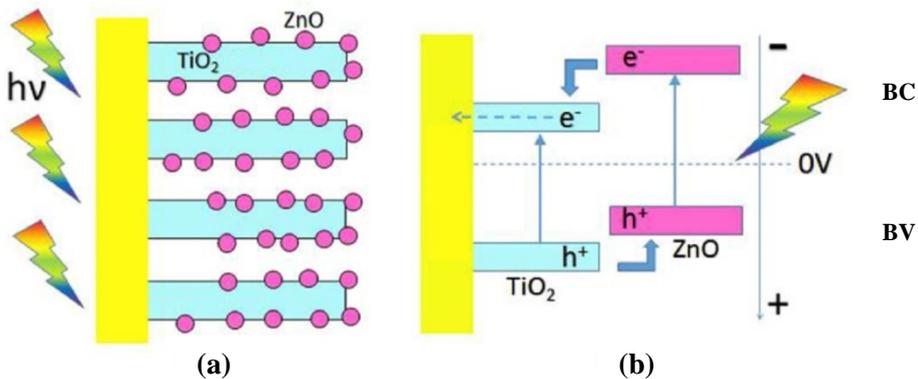
**Figura 1.4.** Esquema de celda fotoelectroquímica a escala de laboratorio [28].

En una situación de prueba en laboratorio se suele utilizar también un electrodo de referencia, que permite medir la conversión de energía eléctrica en energía química. Este sistema se conoce comúnmente como celda de tres electrodos (**Figura 1.4**). Sin embargo, en la práctica, y para conocer la eficiencia real de conversión solar en hidrógeno, se utiliza una celda fotoelectroquímica de dos electrodos compuesta comúnmente por un material semiconductor fotoánodo y un electrodo de platino como cátodo [31]. La configuración básica de una celda fotoelectroquímica consta

de dos electrodos sumergidos en un electrolito acuoso dentro de un recipiente. El recipiente que contiene el electrolito debe ser transparente o estar equipado con una ventana óptica que permita que la luz llegue al fotoelectrodo. La separación fotoelectroquímica del agua se producirá cuando se supere el potencial práctico, el cual es la suma del potencial mínimo requerido para que la reacción se lleve a cabo (1.23 eV) más el sobrepotencial junto con otras pérdidas del sistema. Durante la separación del agua mediante fotoelectrocatalisis el potencial práctico estará compuesto por la suma energética de la energía eléctrica suministrada y la contribución de la energía solar [29].

Hoy en día, el principal reto para poder utilizar celdas fotoelectroquímicas de separación del agua sigue siendo aumentar la eficiencia y la estabilidad de los materiales fotoactivos para lograr el objetivo requerido del 10 % que sería viable para su comercialización. Por el momento, los materiales estables de fotoelectrodos basados en óxidos metálicos poseen una eficiencia bastante baja, mientras que los materiales de alta eficiencia basados en semiconductores pueden alcanzar eficiencias superiores al 10 %, pero se degradan en poco tiempo [31].

Por otro lado, una de las principales limitaciones de la fotoelectrocatalisis son los procesos de recombinación. Cuando los pares electrón-hueco no se separan de manera eficiente, los electrones y huecos fotogenerados se recombinan instantáneamente sin llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción. Por esta razón, la separación de cargas es un factor crucial en la actividad fotocatalítica de los semiconductores. En este contexto, durante los últimos años se ha estudiado la inserción de metales nobles/iones dentro de la estructura del material semiconductor y la síntesis de nanoestructuras híbridas para mejorar el rendimiento fotoelectrocatalítico de los fotoelectrodos. Por ejemplo, en la presente Tesis Doctoral se utilizan nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  que además de presentar una alta actividad fotoelectrocatalítica, al combinar ambos semiconductores sus bandas de valencia y conducción se intercalan, lo que permite el movimiento de electrones y huecos, reduciendo así los procesos de recombinación (**Figura 1.5**) [32].



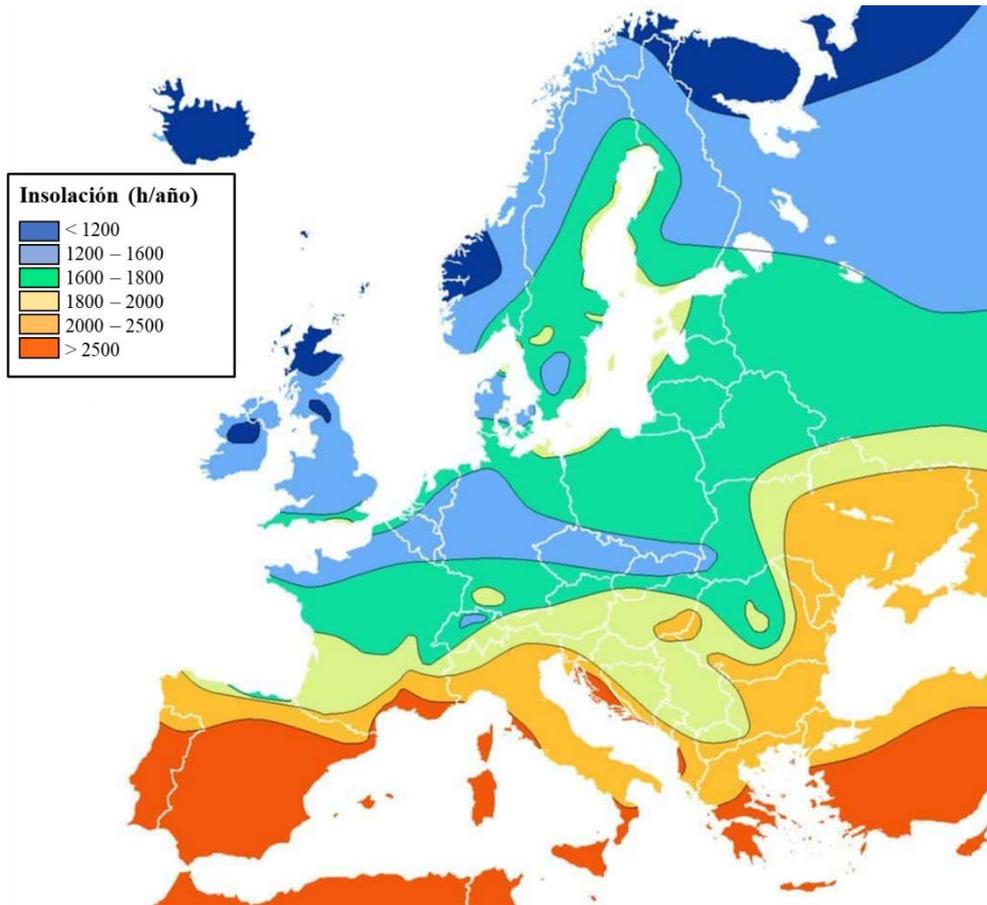
**Figura 1.5.** Diagrama de (a) nanoestructura híbrida de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  y (b) intercalación de las bandas de valencia y conducción del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{ZnO}$ .

Se ha demostrado que realizar un recubrimiento adecuado de  $\text{ZnO}$  sobre las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  proporciona una elevada área de contacto con el electrolito, mayor dispersión y absorción de luz y un aumento en la transferencia de portadores de carga fotogenerados, observándose que la morfología, cristalinidad y propiedades ópticas de los fotoelectrodos dependen en gran medida del espesor de la capa de  $\text{ZnO}$  depositada sobre las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ . La mayor actividad fotocatalítica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  en comparación con las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  está relacionada con un aumento en la eficiencia de recolección de los portadores de carga, una mayor separación de cargas y un aumento en el área superficial [32–34]. Además, también se ha observado que el aumento de la concentración de  $\text{ZnO}$  en las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  puede producir un aumento del rango de absorción de luz y una disminución del ancho de banda, lo cual es beneficioso para llevar a cabo aplicaciones fotoelectrocatalíticas [35].

En la presente Tesis Doctoral se propuso llevar a cabo la producción de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis debido a que es un método de producción energética limpio y sostenible. Además, se seleccionó a las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como una de las más prometedoras debido a las propiedades expuestas anteriormente.

### 1.1.3.2. Importancia de la energía solar para la fotoelectrocatalisis

Para llevar a cabo este proceso de forma sostenible es indispensable la utilización de energía solar. La insolación anual varía en función de la latitud y de los fenómenos climáticos. La **Figura 1.6** muestra un mapa que resume el número de horas anuales de sol que recibe el continente europeo.



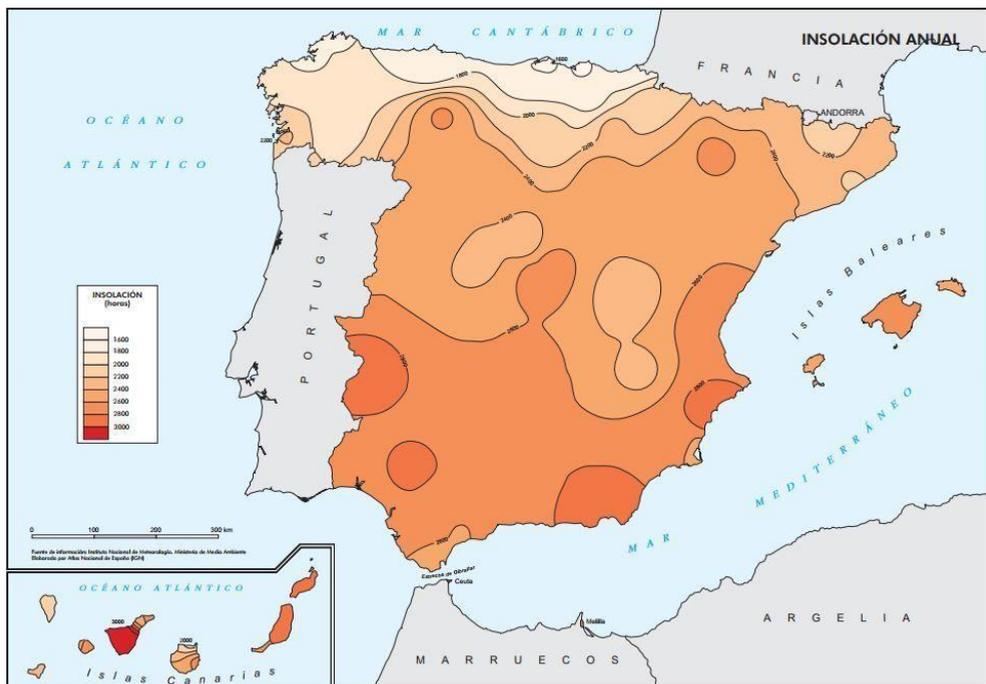
**Figura 1.6.** Insolación anual en el continente europeo [36].

En la **Figura 1.6** se observa que la insolación anual del continente europeo aumenta de norte a sur, siendo las regiones de España, Portugal, sur de Italia, Cerdeña, sur de Grecia, sur de Francia y costa de Croacia las regiones que más horas de sol reciben

## Introducción

al año. Estas regiones reciben entre 2500 y 3000 horas de sol anuales, lo que supone una media de más de 6.8 horas de sol diarias. Esta situación sitúa a España en un panorama competitivo de gran importancia con respecto a la mayoría de los países europeos para el aprovechamiento de la energía solar como recurso.

Por otra parte, dentro de la región española la insolación anual también se divide por zonas en las que las horas de sol varían en función de la localización. La **Figura 1.7** muestra un mapa de la distribución de las horas de sol en España realizado por el Instituto Geográfico Nacional (IGN).



**Figura 1.7.** Insolación anual en España [36].

En la **Figura 1.7** se observa que la insolación en España aumenta de forma bastante regular de norte a sur. Los valores de insolación más altos se dan en Badajoz, Sevilla, Almería y Alicante, donde las horas de sol anuales varían entre 2600 y 2800, lo que equivale a una media diaria comprendida entre 7.1 y 7.7 horas. Tomando como referencia la zona de Valencia, la insolación anual se sitúa en unas 2600 horas de sol, lo que equivale a una media de 7.1 horas de sol diarias.

El Sol emite energía en forma de radiación que es captada por los fotocatalizadores. Aproximadamente el 99 % de la radiación que llega a la Tierra se emite en forma de radiación de onda corta, principalmente como radiación ultravioleta, visible e infrarroja. La luz ultravioleta representa el 7.2 % de la energía total, la visible el 47.2 % y la infrarroja el 45.6 %. La región ultravioleta (100 – 400 nm) corresponde con longitudes de onda ( $\lambda$ ) más cortas que las de la región visible (400 – 780 nm), siendo la luz visible la radiación que puede percibir la sensibilidad del ojo humano, mientras que la radiación infrarroja corresponde con longitudes de onda más largas, estando comprendida entre 780 y 4000 nm [37–39].

La relación entre la longitud de onda de los fotones ( $\lambda$ ) y la energía que almacenan (E) está relacionada por la Ec. 1.7, siendo “ $\nu$ ” la frecuencia, “ $c$ ” la velocidad de la luz en el vacío ( $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) y “ $h$ ” la constante de Planck ( $6.26 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ):

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{Ec. 1.7}$$

El valor promedio de la radiación solar que recibe la parte externa de la atmósfera se denomina constante solar y posee un valor promedio por unidad de tiempo y superficie de  $1367 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  [40]. Este parámetro se conoce comúnmente como AM 0. Sin embargo, la atmósfera absorbe parte de la radiación del Sol, por lo que la energía que llega a la tierra es sensiblemente inferior ( $964 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ), conociéndose como AM 1.5.

Por tanto, para llevar a cabo eficazmente el proceso de producción de hidrógeno mediante fotoelectrocatalisis es necesario que los materiales empleados como fotoelectrodos sean capaces de absorber la máxima radiación posible que llega a la tierra, lo que depende del ancho de banda de los semiconductores empleados como fotoelectrodos. De esa manera, cuanto mayor sea el ancho de banda del material semiconductor mayor será la energía necesaria para fotoexcitar los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Sin embargo, tal y como se ha comentado anteriormente, se requiere que el semiconductor tenga un ancho de banda apropiado para llevar a cabo las reacciones de oxidación/reducción del agua. Teóricamente, el ancho de banda óptimo se sitúa en unos 2 eV que resultaría de sumar el potencial de reducción del agua (1.23 eV) más las pérdidas termodinámicas

(0.3 – 0.4 eV) más un potencial en exceso para obtener cinéticas de reacción aceptables (0.4 – 0.6 eV) [41]. Para este ancho de banda el semiconductor sería capaz de absorber radiación cuya longitud de onda sea igual o inferior a 586 nm (2 eV), lo que corresponde con la región ultravioleta (100 – 400 nm) más una parte de la región visible (400 – 780 nm). Sin embargo, hasta el momento no se han podido desarrollar fotoelectrocatalizadores que cumplan con estos requisitos óptimos.

### **1.2. Problemática derivada por el uso excesivo de pesticidas**

Desde la década de los años 60 la agricultura se ha desarrollado en base al uso de fertilizantes químicos y pesticidas (o plaguicidas) para mejorar la producción de los alimentos necesarios para satisfacer las necesidades de la población humana, la cual se encuentra en constante crecimiento. Los pesticidas son un grupo diverso de compuestos químicos inorgánicos y orgánicos como herbicidas, insecticidas, nematocidas, fungicidas y fumigantes de suelos que se aplican para mejorar el rendimiento y la calidad de los cultivos y maximizar los beneficios económicos mediante la prevención del ataque de plagas. Sin el uso de pesticidas las plagas agotarían la producción anual de alimentos en un promedio de un 45 %. Gracias al uso de pesticidas químicos se han podido mejorar los rendimientos agrícolas y limitado la propagación de enfermedades transmitidas por insectos (por ejemplo, malaria, dengue, encefalitis, filariasis, etc.) que afectan la salud humana [42,43].

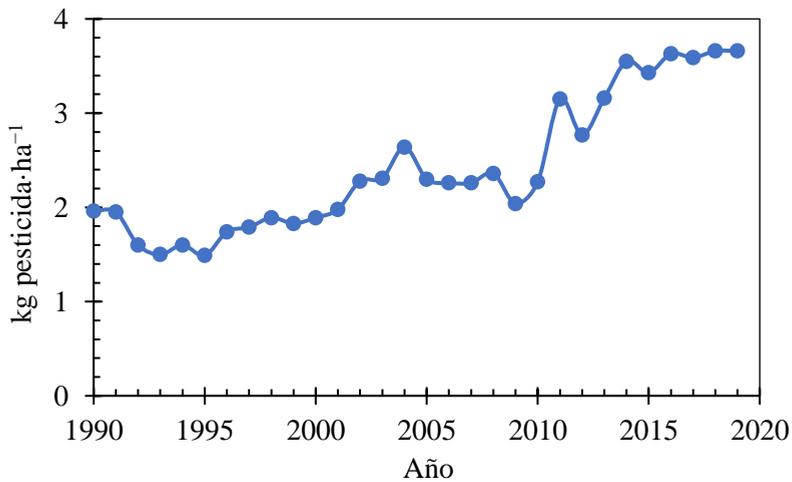
Sin embargo, estas sustancias han provocado multitud de problemas medioambientales como pérdida de fertilidad y acidificación del suelo, mayor resistencia a las especies de malezas y pérdida de biodiversidad. Los plaguicidas son sustancias bioactivas y tóxicas que influyen directa o indirectamente en la fertilidad y salud del suelo y las aguas superficiales y subterráneas. La contaminación del medio ambiente con pesticidas altera la estructura y función del ecosistema [43,44].

El aumento en la demanda de productos agrícolas y el cambio climático ha resultado en un aumento en el consumo y la tasa de aplicación de plaguicidas. El uso intenso y frecuente de estas sustancias ha llevado a su acumulación en suelo y aguas debido a su baja degradabilidad, afectando tanto a la diversidad de los ecosistemas terrestres como a la de los marinos [43,44]. La aplicación y el abuso de plaguicidas sin control

deja residuos en el medio ambiente que pueden persistir y provocar contaminación y afectar a todo el ecosistema al entrar como residuo en la cadena alimentaria. Los residuos de plaguicidas pueden encontrarse en cereales, verduras, frutas y miel. Además, dado que su eliminación es deficiente, puede afectar a organismos como peces y otras formas de vida acuáticas, polinizadores naturales (abejas y mariposas), ganado, aves y microorganismos beneficiosos para el suelo. Por ejemplo, los pesticidas organoclorados utilizados popularmente para controlar plagas y enfermedades de las plantas son muy estables y persistentes en el medio ambiente durante años [45].

Otro de los grandes problemas derivados del uso excesivo de pesticidas es que muchos organismos están generando resistencias hacia esas sustancias químicas, haciéndose menos vulnerables. Esa nueva característica es transmitida a las generaciones posteriores formando poblaciones con gran resistencia a esos pesticidas, lo que provoca que tengan que utilizarse dosis más altas aumentando así la acumulación de los pesticidas en el suelo, agua, aire y alimentos, lo cual provoca graves consecuencias para el medio ambiente.

En esta investigación se aborda el problema que está originando el uso masivo y descontrolado de pesticidas sobre las aguas, lo que provoca efectos como toxicidad aguda y crónica de los organismos acuáticos, pérdida de hábitats y biodiversidad, acumulación de contaminantes en ecosistemas y amenazas para la salud humana. En España el uso de pesticidas ha aumentado considerablemente en los últimos años originando graves problemas de contaminación de aguas. La **Figura 1.8** muestra la evolución del uso de pesticidas por hectárea utilizados en España desde el año 1990 hasta el año 2019.



**Figura 1.8.** Uso de pesticidas por hectárea en España [46].

En la **Figura 1.8** se observa que el uso de pesticidas ha aumentado considerablemente en España a lo largo de los últimos 30 años, especialmente en el periodo comprendido entre el año 1995 y el año 2016, donde se produjo un aumento de los kg de pesticida utilizados por hectárea del 146 % (desde 1.49 hasta 3.66 kg de pesticida·ha<sup>-1</sup>).

Una de las regiones más afectadas es el área del Mediterráneo, severamente afectada por la escasez de agua. En una investigación realizada por Alexander Ccancapa et al. [47] se ponen de manifiesto los niveles elevados de contaminación que aparecen en las cuencas del río Turia y Júcar producidos por el uso desmedido de los pesticidas empleados en agricultura. Los niveles más altos de contaminación aparecen relacionados con los peores parámetros de calidad del agua, mostrando las mayores concentraciones en las desembocaduras de los ríos, lo que corrobora la descarga significativa de plaguicidas al mar.

La concentración de pesticidas en ríos, mares y acuíferos está influenciada por los siguientes parámetros:

- Velocidad de degradación del pesticida.
- Flujo del río y parámetros fisicoquímicos del agua (temperatura, pH, etc.).
- Estancamiento del agua.

- Estación del año, ya que está relacionada con el uso del pesticida, el tipo de cultivo y las condiciones meteorológicas.

### 1.2.1. Pesticidas y su clasificación

La agricultura convencional se basa en el uso de muchos tipos de plaguicidas (insecticidas, fungicidas, etc.) para satisfacer las demandas de alimentos de una población en aumento. El propósito de los pesticidas es el de interactuar con las plagas objetivo para atacar sus células, provocando una alta toxicidad en ellas hasta provocar su muerte. Para conseguir una máxima eficiencia, los pesticidas presentan una formulación concreta que contiene tanto ingredientes activos como inertes [48]:

- **Ingredientes activos.** Es el componente principal del pesticida y el producto químico encargado de actuar para controlar las plagas. Un pesticida puede contener varios ingredientes activos con el fin de ampliar su rango de acción y/o maximizar su eficacia contra cierta plaga.
- **Ingredientes inertes.** Los pesticidas contienen al menos un ingrediente activo y otros ingredientes inertes agregados. Los ingredientes inertes son productos químicos, compuestos y otras sustancias, incluidos los productos alimenticios comunes (por ejemplo, ciertos aceites, especias y hierbas) y algunos materiales naturales (por ejemplo, cera de abejas y celulosa). Los ingredientes inertes juegan un papel clave en la eficacia de los pesticidas y el rendimiento del producto. Actúan como solvente para ayudar en la penetración del ingrediente activo, mejoran la facilidad de aplicación, prolongan la vida útil del producto y protegen el pesticida de la degradación por exposición solar. Sin embargo, el concepto “inerte” no significa no tóxico, por lo que la cantidad de cada ingrediente inerte está limitada en función de sus niveles de tolerancia.

En función de los ingredientes activos e inertes utilizados, cada pesticida presentará unas determinadas características fisicoquímicas que establecerán su comportamiento medioambiental. La **Tabla 1.1** resume el comportamiento ambiental esperado en función de los intervalos de valores de las características físicoquímicas que presentan los pesticidas.

## Introducción

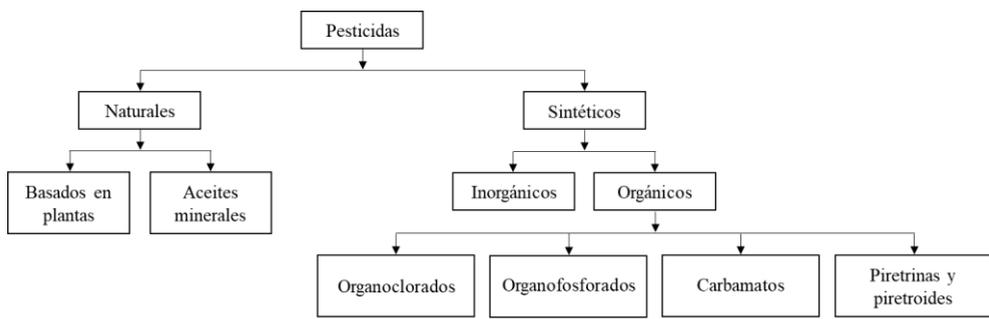
**Tabla 1.1.** Comportamiento medioambiental de los pesticidas en función de sus características fisicoquímicas [49].

Parámetro	Valores	Comportamiento
Presión de vapor	$< 1 \cdot 10^{-8}$ Pa	Bajo potencial para volatilizarse
	$> 1 \cdot 10^{-3}$ Pa	Alto potencial para volatilizarse
Solubilidad en agua	$1 - 1 \cdot 10^5$ mg·l <sup>-1</sup>	Baja solubilidad: mayor afinidad por el suelo
		Alta solubilidad: mayor afinidad por el agua
Constante de Henry	$< 1.01$ Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	Afinidad por el medio hídrico
	$> 1.01$ Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	Alto potencial para volatilizarse
Logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua (log (P <sub>ow</sub> ))	0 – 2	Afinidad por el medio hídrico
	> 3	Afinidad por la materia orgánica o suelo
Coeficiente de adsorción al carbono orgánico	$10 - 10^3$ ml·g <sup>-1</sup> C.O.	Afinidad por el agua y el aire
	$10^3 - 10^6$ ml·g <sup>-1</sup> C.O.	Afinidad por la materia orgánica o suelo
Índice de Puntuación de Ubicuidad en Aguas Subterráneas (GUS)	> 2.8	Elevado potencial de lixiviación
	2.8 – 1.8	Medio potencial de lixiviación
	< 1.8	Bajo potencial de lixiviación

De manera coloquial, los pesticidas suelen clasificarse según el tipo de plaga que atacan, es decir, si se utilizan para eliminar maleza, insectos, ácaros, hongos, etc. De acuerdo con esta clasificación, los pesticidas pueden catalogarse como herbicidas, insecticidas, antimicrobianos y fungicidas, entre otros. Sin embargo, este sistema de clasificación no aporta más información que la relativa al tipo de plaga que pretenden neutralizar [50].

Uno de los métodos más utilizados para la clasificación de pesticidas se basa en su composición química y naturaleza de los ingredientes activos, ya que a partir de esta clasificación se puede obtener información acerca de la eficacia y las propiedades físicas y químicas de los plaguicidas. La información sobre las características

químicas y físicas de los plaguicidas es muy útil para determinar el modo de aplicación, las precauciones que deben tomarse durante la aplicación y las tasas de aplicación. Según la composición química, los pesticidas se clasifican en cuatro grupos principales: **organoclorados, organofosforados, carbamatos y piretrinas y piretroides**. En general, los pesticidas modernos están compuestos por moléculas orgánicas complejas. Sin embargo, también existen algunos compuestos basados en moléculas inorgánicas o productos naturales que se utilizan como pesticidas [45]. La **Figura 1.9** muestra un esquema de la clasificación de los pesticidas según su composición química.



**Figura 1.9.** Esquema de la clasificación de los pesticidas según su composición química [50].

Otro de los factores a tener muy en cuenta es la toxicidad que presentan los compuestos. La toxicidad depende de las propiedades químicas y físicas de una sustancia. Hay diversos indicadores para clasificar y medir la toxicidad de los pesticidas, entendiéndose como toxicidad la capacidad que poseen los plaguicidas para producir daños celulares o incluso la muerte de seres vivos tanto objetivo como no objetivo. Los pesticidas tienen muchos modos de acción diferentes, pero en general causan cambios bioquímicos que interfieren con las funciones celulares normales. La toxicidad de cualquier compuesto está relacionada con la dosis. Una sustancia altamente tóxica causa síntomas severos de intoxicación con pequeñas dosis, mientras que una sustancia con baja toxicidad generalmente requiere grandes dosis para producir síntomas leves. De manera general, la toxicidad puede catalogarse como toxicidad aguda o crónica [51]:

## Introducción

---

- **Toxicidad aguda.** Es la capacidad de una sustancia para causar efectos nocivos que se desarrollan rápidamente después de la exposición, es decir, unas pocas horas o un día.
- **Toxicidad crónica.** Es la capacidad de una sustancia para causar efectos adversos para la salud como resultado de la exposición a largo plazo.

En ambos casos, la toxicidad de una sustancia puede causar daños en los sistemas nerviosos, endocrinos, cutáneos, oftalmológicos, neurológicos, etc. Los principales indicadores que clasifican la toxicidad de los pesticidas son los siguientes [52]:

- **DL<sub>50</sub>.** Este indicador hace referencia a la dosis letal de pesticida que mata al 50 % de los animales de prueba cuando el pesticida entra en contacto a través de la piel (dérmica) o la boca (oral). Estos valores se miden en miligramos por kilogramo de peso corporal de animal (mg/kg vivo). La **Tabla 1.2** muestra la clasificación de los pesticidas según la OMS de acuerdo con este indicador.
- **CL<sub>50</sub>.** Este indicador hace referencia a la toxicidad de un pesticida cuando es inhalado por las vías respiratorias. Mide la concentración letal para el 50 % de una población de animales de prueba para un tiempo específico. La duración de la exposición es importante porque los períodos de exposición más cortos generalmente requieren concentraciones más altas de pesticidas para producir efectos tóxicos. Se suele expresar en unidades de partes por millón (ppm) o partes por billón. Los valores CL<sub>50</sub> también se determinan para peces y organismos acuáticos en función de la concentración de pesticida en el agua.
- **NOEL.** Este indicador hace referencia a la cantidad máxima de pesticida que puede ingerir el ser humano durante toda su vida, ya sea mediante la ingesta de alimentos o agua, sin ocasionar riesgos perjudiciales para la salud. Se expresa en miligramos diarios de pesticida por kilogramo de peso corporal.

**Tabla 1.2.** Clasificación de los pesticidas según su toxicidad de acuerdo a parámetros fijados por la OMS [52].

Clasificación de los riesgos de los plaguicidas	DL <sub>50</sub>			
	Forma líquida		Forma sólida	
	Oral	Dérmica	Oral	Dérmica
<b>Clase I a.</b> Producto sumamente peligroso	20 o menos	40 o menos	5 o menos	10 o menos
<b>Clase I b.</b> Producto muy peligroso	20 a 200	40 a 400	5 a 50	10 a 100
<b>Clase II.</b> Producto moderadamente peligroso	200 a 2000	400 a 4000	50 a 500	100 a 1000
<b>Clase III.</b> Producto poco peligroso	2000 a 3000	mayor de 4000	500 a 2000	mayor de 1000
<b>Clase IV.</b> Producto que normalmente no ofrece peligro	mayor de 3000		mayor de 2000	

Por último, también es importante tener en cuenta la vida media de los pesticidas (**DT<sub>50</sub>**), es decir, el tiempo medio en el que la sustancia persiste en el ambiente en el que se encuentra. Cuanto mayor sea el tiempo de persistencia del pesticida más tenderá a acumularse sobre el medio [53]. En este caso, los pesticidas pueden clasificarse de acuerdo con la **Tabla 1.3**, la cual se basa en el tiempo medio que tardan los pesticidas en degradarse sin la presencia de agentes externos.

## Introducción

---

**Tabla 1.3.** Clasificación de los pesticidas según su vida media (DT<sub>50</sub>) [53].

<b>Persistencia</b>	<b>Vida media</b>
No persistente	Menor a 12 semanas
Moderadamente persistente	De 1 a 8 meses
Persistente	Desde varios meses a años
Permanentes	Indefinidamente

En cuanto a la regulación relacionada con el uso de pesticidas, existe una amplia legislación que regula el uso de los pesticidas y sus métodos de aplicación. Sin embargo, no hay consenso mundial sobre el uso o prohibición de éstos, por lo que la regulación al respecto es responsabilidad individual de cada país. La Unión Europea sí que establece normas de legislación europeas que regulan el uso de pesticidas. Las principales normas son las siguientes:

- Reglamento (CE) n.º 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios y por el que se derogan las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE del Consejo.
- Directiva 2009/128/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, por la que se establece el marco de la actuación comunitaria para conseguir un uso sostenible de los plaguicidas.
- Directiva 2009/127/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, por la que se modifica la Directiva 2006/42/CE en lo que respecta a las máquinas para la aplicación de plaguicidas.
- Reglamento (CE) n.º 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de febrero de 2005, relativo a los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos de origen vegetal y animal.
- Reglamento 2017/269 de la comisión de 16 de febrero de 2017 por el que se modifica el Reglamento (CE) 1185/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo a las estadísticas de plaguicidas, con respecto a la lista de sustancias activas.

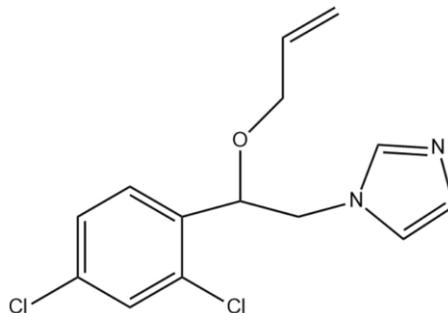
- Directiva 2020/2184 del parlamento europeo y del consejo de 16 de diciembre de 2020 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.

Además, en España existe la Ley General de Sanidad que trabaja para elaborar protocolos y ejecutar legislación relacionada con sustancias tóxicas y peligrosas. Entre otras funciones es la responsable del registro de plaguicidas, del sistema de notificación de nuevas sustancias, de la evaluación de los riesgos de las sustancias existentes y de la evaluación de la toxicidad de los productos plaguicidas.

Una vez expuesta una visión general sobre los tipos de pesticidas que existen y su clasificación, se hará una revisión sobre las propiedades y características del pesticida de estudio en la presente Tesis Doctoral, el Imazalil.

## 1.2.2. Propiedades y características del Imazalil

El pesticida seleccionado para evaluar la capacidad de degradación fotoelectrocatalítica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  fue el Imazalil (**Figura 1.10**).



**Figura 1.10.** Estructura química del Imazalil.

El Imazalil o 1-(2-(2,4-diclorofenil)-2-(2-propeniloxi)etil)-1H-imidazol es un fungicida sustituido en N que inhibe la 1,4  $\alpha$ -desmetilación durante la biosíntesis de ergosterol, un esteroide que forma parte de las membranas de las células fúngicas. Se trata de un pesticida ampliamente utilizado en la industria hortofrutícola para

## Introducción

---

combatir enfermedades fúngicas de forma preventiva o durante la etapa inicial de la enfermedad [54,55]. La **Tabla 1.4** muestra las propiedades fisicoquímicas más destacadas del pesticida.

**Tabla 1.4.** Propiedades fisicoquímicas del Imazalil [56–58].

Propiedades fisicoquímicas	Valor	Temperatura (°C)
Peso molecular	297.18 g·mol <sup>-1</sup>	
Densidad	1.20 g·l <sup>-1</sup>	20 °C
Temperatura de fusión	50 °C	
Solubilidad en agua	1400 mg·l <sup>-1</sup>	20 °C
Solubilidad en metanol	> 500 g·l <sup>-1</sup>	20 °C
Constante de disociación (pKa)	6.54	
Presión de vapor (P <sub>v</sub> )	9.3·10 <sup>-6</sup> Pa	25 °C
Log P <sub>octanol/agua</sub> (Log P <sub>OW</sub> )	4.56	
Constante de Henry (k <sub>H</sub> )	1.08·10 <sup>-4</sup> Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
Índice GUS	0.61	

El Imazalil es un compuesto moderadamente soluble (1400 mg/l), térmicamente estable hasta aproximadamente 285 °C y químicamente estable a temperatura ambiente con una vida útil de más de 2 años en ausencia de luz. Su descomposición ocurre a temperaturas elevadas (80 °C) y bajo la influencia de la luz. En disoluciones acuosas es estable hasta una temperatura de 40 °C a un pH comprendido entre 2.4 y 7.0 durante al menos 8 semanas [59]. Además, de acuerdo con la **Tabla 1.4** es un compuesto con baja capacidad de volatilización (presión de vapor  $\ll 1 \cdot 10^{-3}$  Pa) y con afinidad por el medio hídrico ( $k_H < 1.01 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) y, especialmente, por el suelo ( $\log P_{OW} > 3$ ), cuyo potencial de lixiviación es muy bajo (índice GUS  $< 1.8$ ).

En cuanto a su toxicidad, el Imazalil está clasificado como “probablemente cancerígeno en humanos”. Se ubica en las categorías II, II y IV para la toxicidad oral, dérmica y por inhalación, respectivamente. Es muy irritante para los ojos (categoría I b), pero no es irritante para la piel (categoría IV) ni sensibilizante dérmico [60]. A continuación, se exponen sus principales valores de toxicidad [56]:

- **Toxicidad aguda.** El Imazalil es moderadamente tóxico por ingestión, con una **DL<sub>50</sub> oral** comprendida entre 227 a 343 mg/kg en ratas y superior a 640 mg/kg en perros, y levemente tóxico por contacto con una **DL<sub>50</sub> dérmica** comprendida entre 4200 a 4880 mg/kg en ratas.
- **Toxicidad crónica.** Los estudios con ratas y perros no evidenciaron efectos adversos destacables.
- **Toxicidad en organismos acuáticos.** El Imazalil es moderadamente tóxico para los peces, siendo su **CL<sub>50</sub>** en truchas de 2.5 mg/l y en peces luna de agallas azules de 3.2 mg/l.

Además, también presenta los siguientes inconvenientes para el medio ambiente [56]:

- **Descomposición en el suelo y en aguas subterráneas.** El Imazalil es muy persistente en el suelo, con una vida media situada entre 120 y 190 días. Sin embargo, a pesar de ser soluble en agua, se une fuertemente a los suelos y su capacidad de lixiviación es muy baja por lo que no representa un riesgo para las aguas subterráneas.
- **Descomposición en aguas.** En disoluciones acuosas ácidas a neutras (pH 2.4 – 7) el Imazalil es estable durante al menos 8 semanas a 40 °C. Su descomposición ocurre a temperaturas elevadas ( $\approx 80$  °C) y bajo la influencia de la luz.
- **Descomposición en frutas y hortalizas.** En condiciones normales de almacenamiento, las naranjas tratadas con 2000 mg de ingrediente activo/l y almacenadas poseen un residuo de Imazalil de alrededor del 89 % con respecto a la cantidad inicial empleada, encontrándose solo una pequeña cantidad presente en la pulpa, debiéndose parte de esto a la manipulación durante el pelado. Estudios realizados con manzanas dieron resultados similares.

Una de las principales fortalezas del Imazalil es que su rango de aplicación es más amplio que el de la mayoría de los fungicidas, siendo activo contra cepas de hongos y mohos resistentes a otros pesticidas [60]. Concretamente, el Imazalil es ampliamente utilizado durante la postcosecha de una gran variedad de frutas como

## Introducción

---

naranjas, sandías, limones, plátanos, etc., para prevenir la aparición de enfermedades durante su transporte y almacenamiento [61,62]. Sus propiedades curativas y erradicantes lo han convertido en un fungicida clave para el control del moho verde y azul de los cítricos. Sin embargo, su uso sostenido ha favorecido la aparición de cepas altamente resistentes, lo que ha provocado que tenga que utilizarse en dosis significativamente más elevadas, acumulándose en la cáscara de los frutos [55,63].

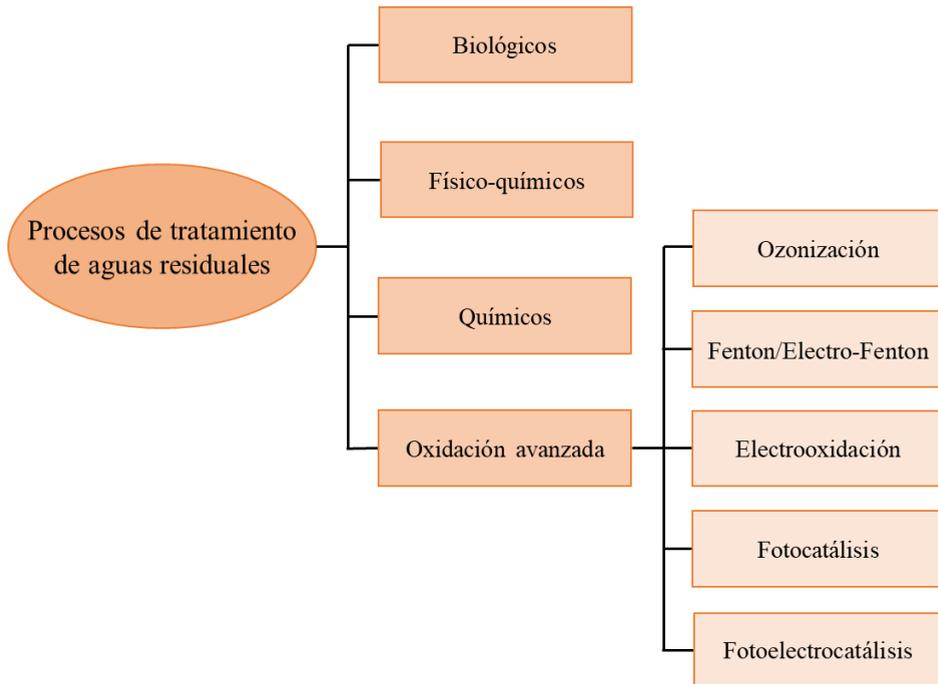
Las aguas contaminadas con fungicidas procedentes de los procesos de lavado son normalmente arrastradas por los sistemas de alcantarillado generando problemas de bioacumulación y efectos tóxicos en los organismos. Por esta razón, muchos países han establecido legislación para controlar los pesticidas que se pueden usar y la cantidad tolerable en la que se pueden emplear. Dichas legislaciones son revisadas y actualizadas periódicamente. En el caso particular de España, una de las mayores regiones productoras de frutas y hortalizas de Europa, la legislación exige que las concentraciones de plaguicidas no superen los 0.05 mg/L tanto en aguas residuales como para riego [61,64].

Dado que las sustancias tóxicas (como el Imazalil) presentes en aguas contaminadas pueden tener un impacto ambiental severo, se deben diseñar sistemas de tratamiento de aguas que puedan llevar a cabo su eliminación. Sin embargo, debido a la baja biodegradabilidad de los pesticidas, las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, basadas en tratamientos biológicos, no son capaces de eliminar sustancias como el Imazalil, en particular cuando están presentes en altas concentraciones. Por ello, durante los últimos años han surgido nuevos métodos para llevar a cabo la eliminación de estos plaguicidas, como por ejemplo los procesos de adsorción y de oxidación avanzada.

### **1.2.3. Técnicas de descontaminación de pesticidas en agua**

Los procesos de descontaminación de aguas han cobrado un especial interés debido a la aparición de nuevos contaminantes de difícil degradación, como fármacos o pesticidas. Las aguas residuales urbanas generalmente solo se tratan con técnicas físicas y biológicas, pero estas no son suficientes para cumplir con los estándares cada vez más estrictos. Además, las aguas residuales que contienen pesticidas, muy

a menudo, no pueden ser tratadas por técnicas biológicas, ya que son tóxicas para los microorganismos y, por lo tanto, no es posible su biodegradación [65]. Por este motivo, durante los últimos años se ha potenciado el desarrollo de nuevas técnicas basadas en procesos de oxidación avanzada. La **Figura 1.11** resume los principales procesos de descontaminación que se pueden llevar a cabo en los sistemas de tratamiento de aguas.



**Figura 1.11.** Principales técnicas utilizadas para llevar a cabo la descontaminación de aguas.

De entre ellas, el proceso de oxidación avanzada representa la alternativa más eficiente para llevar a cabo la degradación de pesticidas. Esta técnica se basa en la formación “in situ” de agentes oxidantes altamente reactivos, en particular radicales hidroxilos (OH<sup>•</sup>), para llevar a cabo la descomposición de contaminantes. Los radicales hidroxilos poseen un potencial redox estándar de unos 2.8 V, lo que les proporciona una elevada velocidad de reacción con sustancias orgánicas [65].

A continuación, se expondrán las principales técnicas de degradación de pesticidas en aguas llevadas a cabo a partir de procesos de oxidación avanzada. El objetivo

común de todas ellas es producir la mayor cantidad posible de radicales libres (especialmente  $\text{OH}^{\bullet}$ ) para oxidar los contaminantes orgánicos presente en el agua.

### 1.2.3.1. Ozonización

El tratamiento con ozono es una alternativa atractiva para llevar a cabo la descontaminación de aguas, ya que es uno de los oxidantes más potentes que se conocen. Se ha demostrado que la ozonización es una tecnología de oxidación eficaz para la oxidación de ciertos microcontaminantes en el agua. El ozono se usa ampliamente para el tratamiento de agua y aguas residuales con fines sanitarios, así como para la oxidación de contaminantes comunes, incluidos los pesticidas. Bajo condiciones de tratamiento de agua potable el ozono puede degradar eficazmente los pesticidas presentes en el agua [65]. Cuando el ozono reacciona con los pesticidas orgánicos altera la estructura molecular de los pesticidas rompiendo las cadenas de carbono, abriendo anillos aromáticos y separando grupos funcionales. El proceso de escisión oxidativa cambia radicalmente la estructura molecular de los pesticidas orgánicos degradándolos en compuestos de menor peso molecular [66].

El tratamiento con ozono permite eliminar contaminantes orgánicos presentes en el agua a través de dos vías: 1) por reacción directa entre el ozono y los compuestos orgánicos a degradar y 2) por reacción indirecta a través de la autodescomposición de las moléculas de ozono en radicales libres hidroxilos ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), los cuales reaccionarán con los compuestos objetivo. La velocidad de reacción de la oxidación indirecta es considerablemente mayor que la de la oxidación directa debido a que los radicales hidroxilos poseen una reactividad no selectiva mucho más potente que el ozono. Por tanto, el proceso de ozonización es más eficiente cuando se favorece la descomposición del ozono en radicales hidroxilos (utilizando pHs elevados o productos químicos que impliquen la descomposición del ozono). El mecanismo completo del proceso de ozonización es complejo debido a que debe tenerse en cuenta diferentes parámetros como el pH o la naturaleza de las moléculas a degradar [67–70].

La ozonización proporciona numerosas ventajas durante la degradación de los plaguicidas, tales como exhibir un amplio espectro de acción, alta eficiencia y

facilidad de uso. Además, permite degradar un amplio espectro de plaguicidas en un corto periodo de tiempo. El tratamiento con ozono descompone a los pesticidas en casi cualquier condición ambiental, lo que hace que su operación y aplicación sean simples, convenientes y fáciles de regular, además de ahorrar tiempo y mano de obra. En teoría, una mayor concentración de ozono y un tratamiento más prolongado aumentarían la eficacia de la degradación de los plaguicidas [66].

Sin embargo, aunque el tratamiento con ozono tiene muchas ventajas técnicas durante la degradación de los pesticidas y su eficacia es notable, todavía existen varias limitaciones para su aplicación práctica. Una de las principales es que la ozonización puede generar subproductos y provocar contaminación secundaria. En comparación con los pesticidas originales, sus ozónidos intermedios pueden tener la misma o mayor toxicidad. Esto se debe a que durante la degradación de los plaguicidas se introducen grupos químicos polares en la estructura molecular de los pesticidas originales, lo que provoca la producción de subproductos más polares. El aumento de la polaridad aumenta la solubilidad en agua y la movilidad, y disminuye la adsorción y la volatilidad de estos subproductos, que a menudo son más difíciles de degradar que los pesticidas originales. Por otro lado, también es probable que durante su manipulación el ozono cause algún daño a la salud humana y al equipo de producción. Por lo tanto, es necesario investigar más este fenómeno para que el tratamiento con ozono pueda integrarse en el tratamiento de aguas a mayor escala [66].

Además, a pesar de que el uso del ozono como agente oxidante para el tratamiento y desinfección de agua potable está ampliamente estudiado, su viabilidad para el tratamiento de aguas residuales reales es muy limitada, ya que la eliminación de altas concentraciones de contaminantes implica siempre el uso de grandes cantidades de ozono, lo que dificulta la implementación económica de la técnica [70].

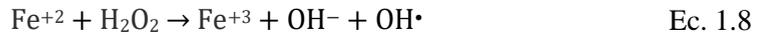
### **1.2.3.2. Fenton/Electro-Fenton**

El proceso Fenton convencional consiste en la generación de radicales hidroxilos ( $\text{OH}^\bullet$ ) por efecto de la reacción de Fenton (Ec. 1.8), la cual se basa en la

## Introducción

---

descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) utilizando una sal de hierro ferroso soluble en agua (reactivo de Fenton) [71]:



Para que este proceso se desarrolle eficazmente es necesario que la reacción se lleve a cabo en medios ácidos ( $\text{pH} \approx 3$ ), ya que el pH influye enormemente sobre la generación de radicales  $\text{OH}\cdot$ . Por ejemplo, al llevar a cabo el proceso Fenton a pH 4 en lugar de pH 3 la degradación de los contaminantes orgánicos disminuye considerablemente y las sales de hierro precipitan como hidróxidos reduciendo así la viabilidad de la reacción [72].

La reacción de Fenton proporciona un sistema simple para producir  $\text{OH}\cdot$ . Sin embargo, el elevado y rápido consumo tanto de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (que representa el principal coste del proceso) como de las sales de hierro hacen que el proceso necesite grandes cantidades de reactivos para producir suficientes  $\text{OH}\cdot$ , lo cual implica un elevado coste. Además, durante el desarrollo del proceso se produce la formación de lodos férricos que requieren un procesamiento adicional. Por otro lado, al utilizar elevadas concentraciones de reactivos se favorecen reacciones alternativas (Ecs. 1.9 y 1.10) que disminuyen la eficiencia del proceso [73,74]:



Estas reacciones son doblemente dañinas, ya que desaprovechan los  $\text{OH}\cdot$  formados y consumen reactivos. Además, la caída en la eficiencia de la degradación conduce a la formación de intermedios de reacción de oxidación que son potencialmente tóxicos. Para evitar estas reacciones, se debe controlar la concentración del reactivo de Fenton [73].

Esta limitación se puede resolver mediante el uso de la electroquímica, la cual ofrece una excelente manera de generar y controlar la concentración del reactivo de Fenton, permitiendo así el desarrollo del proceso electro-Fenton. Este proceso ha sido desarrollado para superar los inconvenientes del proceso Fenton mediante una

síntesis controlada de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El  $\text{H}_2\text{O}_2$  se electrogenera directamente en el cátodo mediante la reducción del  $\text{O}_2$  disuelto en el medio (Ec. 1.11) a pH 3 utilizando hierro ferroso en bajas concentraciones como catalizador [73–75]:



El suministro electroquímico de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es de gran interés porque la generación in situ evita los riesgos ligados a su transporte y almacenamiento, además del ahorro de costes de reactivos. Además, la reacción de Fenton genera hierro férrico que se puede reducir en el cátodo (Ec. 1.12) al mismo potencial utilizado durante la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [73,74]:



Por tanto, durante el proceso electro-Fenton el reactivo de Fenton se genera de forma continua y controlada. Esto conduce a la formación continua de  $\text{OH}^\bullet$  evitando así el desaprovechamiento de los reactivos. Además, la tasa de producción del reactivo de Fenton se puede controlar principalmente mediante la aplicación de una determinada corriente o potencial [76].

El proceso electro-Fenton se considera el proceso más popular, efectivo y ecológico entre los tratamientos basados en Fenton. En las últimas décadas, este tratamiento se ha aplicado con éxito para la eliminación de pesticidas. Sin embargo, su eficacia depende en gran medida de la naturaleza de los materiales empleados como electrodos [74].

Las principales ventajas que presenta el proceso electro-Fenton con respecto del proceso Fenton convencional son las siguientes: 1) producción in situ de  $\text{H}_2\text{O}_2$  evitando así los riesgos relacionados con su transporte, almacenamiento y manipulación, 2) posibilidad de controlar la cinética de degradación, 3) mayor eficiencia del proceso al evitar el desaprovechamiento de reactivo de Fenton, 4) prevenir la formación de lodos y 5) posibilidad de disminuir el coste optimizando los parámetros operativos [73].

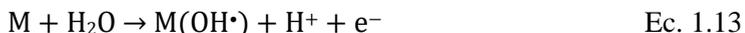
## Introducción

---

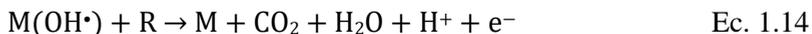
La tecnología ha alcanzado un estado de desarrollo en el que se recomienda su aplicación industrial para la degradación de efluentes persistentes/tóxicos. Sin embargo, aun se deben considerar varios elementos que permitan disminuir el coste del proceso durante el tratamiento de aguas residuales, como los costes de amortización de los equipos, las materias primas y la energía eléctrica. Por tanto, su integración en las estaciones depuradoras de aguas residuales necesita mayor desarrollo para ser un proceso sostenible y viable [73,74].

### 1.2.3.3. Electrooxidación

La electrooxidación u oxidación anódica es una de las técnicas de oxidación avanzada más comunes para la eliminación de contaminantes con bajo contenido orgánico. Su principal característica es que no requiere del uso de reactivos adicionales para llevar a cabo el proceso, únicamente es necesario aplicar una corriente eléctrica. Se trata de un proceso electroquímico mediante el cual se puede llevar a cabo la degradación de contaminantes orgánicos por oxidación directa con radicales hidroxilos ( $\text{OH}^\bullet$ ) formados sobre la superficie de un ánodo (M) con elevada sobretensión de  $\text{O}_2$  (Ec. 1.13) [77,78]:



En primer lugar, se produce la electrooxidación del agua de manera que los radicales hidroxilos generados se unen a la superficie del ánodo ( $\text{M}(\text{OH}^\bullet)$ ) constituyendo especies oxidantes más fuertes (Ec. 1.13). A continuación, las especies orgánicas contaminantes (R) son adsorbidas sobre la superficie del ánodo donde son oxidadas por los reactivos  $\text{M}(\text{OH}^\bullet)$  (Ec. 1.14) [77,79]:



La cinética y la eficiencia de la degradación de los contaminantes orgánicos en este proceso se rigen principalmente por las propiedades electrocatalíticas del ánodo y la corriente aplicada, que determina la concentración y actividad de los  $\text{OH}^\bullet$  formados sobre la superficie del ánodo [80]. Por ejemplo, un ánodo de Pt convencional mineraliza muy poco los compuestos aromáticos debido a que genera una cantidad

muy pequeña del reactivo  $\text{Pt}(\text{OH}^\bullet)$  sobre su superficie. Por tanto, no es capaz de eliminar subproductos finales como ácidos carboxílicos [78].

Por el contrario, el uso reciente de ánodos de película delgada de diamante dopado con boro (BDD) ha demostrado que es capaz de mineralizar completamente muchos ácidos aromáticos y carboxílicos. Los electrodos BDD permiten una interacción muy débil entre el electrodo y los  $\text{OH}^\bullet$  lo que se traduce en un mayor sobrevoltaje de  $\text{O}_2$  y en un mayor grado de eliminación de los contaminantes orgánicos, en comparación con el uso de electrodos de platino [78].

### 1.2.3.4. Fotocatálisis

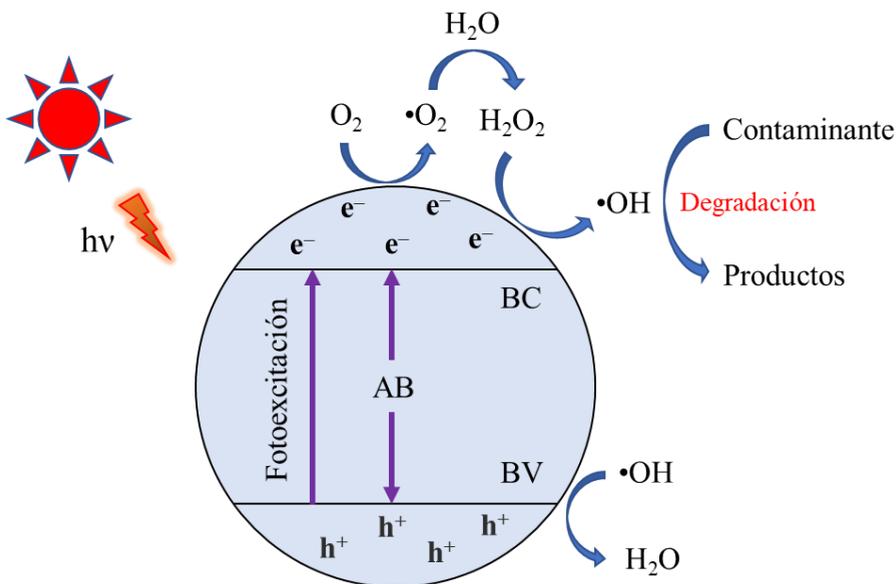
El principio de la fotocatálisis es la fotoexcitación de un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia (BV) de un material semiconductor hasta su banda de conducción (BC), dejando un hueco ( $h^+$ ) con carga positiva en la banda de valencia (par electrón-hueco). Este suceso ocurre cuando el material semiconductor absorbe radiación electromagnética bajo luz UV/visible con energía ( $h\nu$ ) superior al ancho de banda (AB) del semiconductor. Como consecuencia, los  $e^-$  de la BC y los  $h^+$  de la BV inducen reacciones de reducción y oxidación, respectivamente, que degradan los contaminantes orgánicos presentes en una disolución acuosa [81].

La fotocatálisis es una reacción fotoinducida acelerada por catalizadores semiconductores utilizada para transformar contaminantes tóxicos y peligrosos en dióxido de carbono, agua y sales minerales inorgánicas [82]. Las principales ventajas de la fotocatálisis son la simplicidad de funcionamiento, la facilidad de disponibilidad y el alto nivel de reciclabilidad. Este proceso ayuda a eliminar los contaminantes persistentes del agua, como los pesticidas, que exhiben elevada estabilidad química y resistencia a la biodegradación [81,83].

El principal inconveniente de la fotocatálisis son los procesos de recombinación. Al formar pares electrón-hueco los electrones fotoexcitados pueden recombinarse sin intervenir en el proceso de degradación de los contaminantes orgánicos o pueden participar en reacciones redox para formar  $\text{OH}^\bullet$  que degradarán las sustancias adsorbidas sobre la superficie del fotocatalizador. Por un lado, los radicales

## Introducción

hidroxilos son unos de los agentes oxidantes más fuertes ( $E_0 = 2.8 \text{ V}$ ) por lo que su papel es clave durante la degradación de los contaminantes. Por otro lado, los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco sobre la superficie del semiconductor disminuyen considerablemente la eficiencia del proceso fotocatalítico [81]. Las propiedades químicas del fotocatalizador y del contaminante a degradar y las condiciones de reacción determinarán en gran medida la eficiencia del proceso y los mecanismos de reacción. La **Figura 1.12** muestra el mecanismo de reacción que se lleva a cabo durante la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en aguas.

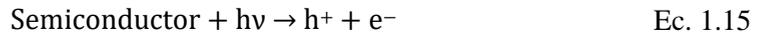


**Figura 1.12.** Mecanismo de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en aguas con semiconductores.

El mecanismo de degradación fotocatalítica mostrado en la **Figura 1.12** se puede expresar en las siguientes reacciones (Ecs. 1.15 a 1.23) [81]:

1. Al exponer a los materiales semiconductores a una radiación igual o superior que su ancho de banda se produce la excitación de los electrones de su banda de valencia hasta su banda de conducción generando un par electrón-hueco (Ec. 1.15). De esa manera los huecos fotogenerados llevan a cabo reacciones

de oxidación mientras que los electrones fotoexcitados realizan reacciones de reducción:



2. Paralelamente, las moléculas de agua se disocian en sus iones  $H^+$  y  $OH^-$  (Ec. 1.16):



3. A continuación, las moléculas de oxígeno captan los electrones y protones generados en las Ecs. 1.15 y 1.16 para formar radicales superóxido y peróxido, respectivamente (Ecs. 1.17 y 1.18):



4. Seguidamente, los radicales peróxidos se convierten en peróxidos de hidrógeno (Ec. 1.19) y, finalmente, en radicales hidroxilos (Ec. 1.20):



5. Además, los huecos fotogenerados en la banda de valencia del semiconductor pueden oxidar las moléculas orgánicas contaminantes o reaccionar con los iones hidróxidos generados en la Ec. 1.16 según la Ec. 1.21:



6. Una vez generados los radicales hidroxilos, éstos atacarán a las moléculas orgánicas contaminantes generando sus respectivos radicales (Ec. 1.22):



7. Finalmente, los radicales de las moléculas orgánicas se mineralizan en dióxido de carbono, agua y otros productos según la Ec. 1.23:



Generalmente, en fotocátalisis se utilizan fotocatalizadores de óxidos de metales semiconductores como el  $\text{TiO}_2$ , el  $\text{WO}_3$  o el  $\text{ZnO}$ , que son químicamente inertes, fáciles de obtener, no tóxicos, económicos y de alta fotoactividad [83]. En este sentido, la fotocátalisis heterogénea utilizando  $\text{TiO}_2$  ha sido ampliamente descrita como una posible solución técnica para llevar a cabo la degradación y mineralización de pesticidas en aguas residuales industriales. Los sistemas de fotocátalisis homogénea han sido descartados debido al gasto que supone la separación de las nanopartículas del agua tratada y las dificultades que suponen la reutilización del fotocatalizador [61,62,64].

Aunque muchos investigadores han correlacionado la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  con su tamaño de partícula o relación anatasa-rutilo, existen muchos otros parámetros que afectan el proceso fotocatalítico cuando se usa  $\text{TiO}_2$ , como su área superficial, cristalinidad, ancho de banda y orientación cristalina. Además, se ha descubierto que la adición de diferentes materiales (metales nobles, nanopartículas, elementos no metálicos, etc.) puede mejorar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  y mejorar la separación efectiva de los electrones y huecos fotogenerados [62].

### 1.2.3.5. Fotoelectrocátalisis

A pesar de que la fotoelectrocátalisis se ha explicado anteriormente en el apartado “1.1.3.1. Principios de la fotoelectrocátalisis” aplicada a la producción de hidrógeno, en este apartado se explicará la fotoelectrocátalisis desde el punto de vista de la degradación de pesticidas.

La degradación fotoelectrocatalítica de contaminantes orgánicos presentes en aguas combina los principios descritos para el proceso de fotocátalisis con procesos electroquímicos. La principal ventaja de la fotoelectrocátalisis, en comparación con la fotocátalisis, es su capacidad de retrasar los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco aumentando así su vida útil. El potencial externo aplicado es un factor clave, ya que acelera las reacciones fotocatalíticas. La efectividad de

cualquier fotocatalizador podría incrementarse introduciendo un potencial externo que genere portadores de carga [81,84].

Puesto que este es el proceso mediante el cual se evaluará en la presente Tesis Doctoral la eficiencia de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  durante la degradación de pesticidas, este método se explicará con más detalle a continuación.

### 1.2.4. Degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas en agua

La fotocatálisis y la fotoelectrocatalisis comparten el mismo principio: la irradiación de un semiconductor con una energía superior a su ancho de banda o banda prohibida, lo que produce la transferencia de un electrón desde la banda de valencia del semiconductor a su banda de conducción, generando así pares electrón-hueco (Ec. 1.15). Sin embargo, en el caso de la fotoelectrocatalisis el semiconductor actúa como fotoelectrodo (fotoánodo) en un sistema electroquímico que se encuentra bajo la acción de un campo eléctrico externo [85].

Al igual que en fotocatálisis, la fotogeneración de pares electrón-hueco conduce a la formación de radicales hidroxilos ( $\text{OH}^*$ ) que degradan los pesticidas presentes en el agua. Sin embargo, la aplicación de la fotoelectrocatalisis ha demostrado una notable mejora tanto en la capacidad como en la velocidad de degradación de los pesticidas, en comparación con la fotocatálisis. Esto se debe principalmente al aumento en la separación de cargas que se obtiene al aplicar un potencial externo sobre un material semiconductor (fotoánodo). El mecanismo por el que se rige la degradación fotoelectrocatalítica de los pesticidas es el mismo que el expuesto en la **Figura 1.12** y en las Ecs. 1.15 a 1.23.

En general, una celda fotoelectrocatalítica se compone de un fotoánodo, un cátodo o contraelectrodo y un electrodo de referencia sumergidos en una disolución electrolítica. Los fotoánodos suelen estar hechos de semiconductores de tipo n que permitan la formación de pares electrón-hueco, mientras que el cátodo suele estar compuesto por platino (Pt), debido a que posee elevada estabilidad química y una elevada actividad catalítica. Por otro lado, el potencial aplicado vendrá dado en función de un electrodo de referencia, ya que el contraelectrodo no puede utilizarse

## Introducción

---

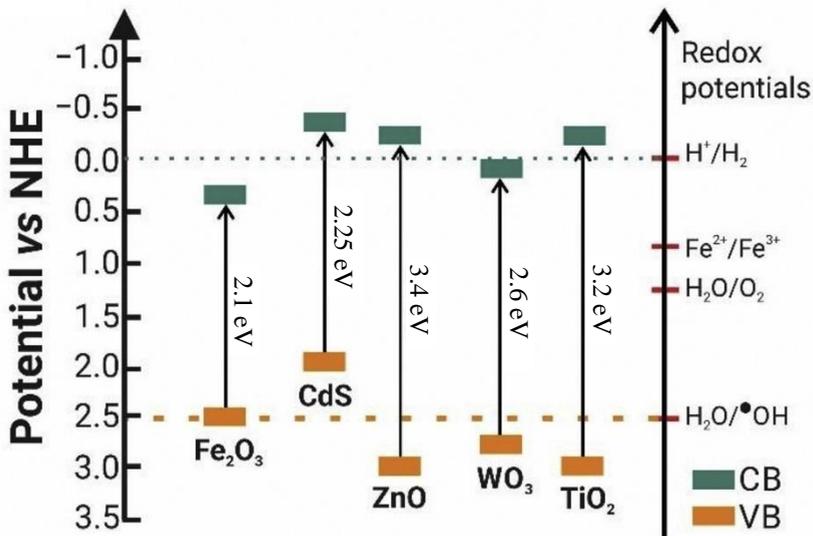
como referencia debido a que el sobrepotencial en la interfaz contraelectrodo/electrolito es generalmente desconocido y varía según la corriente que circula a través de la celda fotoelectroquímica. De esta forma, cualquier variación en el potencial aplicado se verá reflejada en el fotoelectrodo [41].

Para semiconductores de tipo n se aplica un potencial positivo mayor que su potencial de banda plana. En una celda fotoelectroquímica, al aplicar un potencial positivo sobre un semiconductor de tipo n (fotoánodo) los electrones fotoexcitados son transferidos hasta el cátodo a través de un circuito eléctrico externo, reduciendo notablemente los procesos de recombinación. Como resultado, los huecos fotogenerados producirán  $\text{OH}^\bullet$  que degradarán las moléculas contaminantes adsorbidos sobre la superficie del fotoelectrodo. Dado que el potencial aplicado define el nivel de Fermi, también controlará el gradiente de potencial de polarización que actúa sobre los portadores de carga, impulsando los electrones y huecos en direcciones opuestas y mejorando la separación de cargas. Esta situación conduce a que los huecos ( $\text{h}^+$ ) se acumulen sobre la superficie del fotoánodo, mientras que los electrones ( $\text{e}^-$ ) se consuman en la región de carga espacial [86,87]. Los conceptos expuestos se explicaron con más detalle en el apartado “1.1.3.1. Principios de la fotoelectrocatalisis”.

La eficiencia del proceso de degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas depende principalmente de los parámetros operativos, materiales de los fotoelectrodos, intensidad de la luz, los procesos de adsorción y desorción y las características físicas y químicas de las aguas residuales. Los semiconductores utilizados como fotoánodos deben tener las siguientes características para lograr una elevada eficiencia durante el proceso de degradación: 1) buena conductividad para llevar a cabo la transferencia de electrones, 2) elevada actividad catalítica para llevar a cabo las reacciones químicas objetivo, 3) buena estabilidad química y mecánica para mantener la actividad catalítica a largo plazo y 4) una elevada capacidad de absorción de luz para generar pares electrón-hueco [85].

Otro factor a tener en cuenta es que la reactividad de los pares electrón-hueco fotogenerados dependerá del potencial de las bandas de valencia y conducción del material semiconductor (**Figura 1.13**). De esta manera el semiconductor podrá

oxidar al agua cuando el potencial de su banda de valencia sea más positivo que el potencial redox del agua ( $E(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet) = 2.5 \text{ V}_{\text{SHE}}$  a pH 0.0). Por ejemplo, los huecos fotogenerados en la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  podrán oxidar el agua generando  $\text{OH}^\bullet$ , ya que el potencial de su banda de valencia es más positivo que el potencial de la especie redox del agua [85].



**Figura 1.13.** Posiciones de energía de las bandas de conducción y valencia a pH 0.0 de algunos semiconductores utilizados en fotoelectrocatalisis [85].

Además, se debe tener en cuenta que el control morfológico de la superficie del semiconductor ofrece la oportunidad de incrementar la absorción óptica, ancho de la carga espacial, difusión de portadores de carga y cinéticas de la reacción química. Por esta razón los fotoelectrodos basados en nanoestructuras han recibido una considerable atención, ya que permiten incrementar la relación superficie-volumen y el transporte de los portadores de carga fotogenerados [88].

Los plaguicidas sometidos únicamente al tratamiento de fotólisis generalmente no presentan cambios significativos en términos de degradación, ya que son contaminantes persistentes con alta estabilidad química y térmica. Sin embargo, cuando se utilizan sistemas fotoelectrocatalíticos, la irradiación con luz combinada

## Introducción

---

con la acción del semiconductor y una elevada polarización hacen que la degradación de los contaminantes aumente notablemente. Además, si este sistema se complementa con la adición de aniones como carbonatos, sulfatos o cloros, se producen nuevas especies con altas propiedades oxidantes, además de los radicales hidroxilos. Estas especies se producen a través de la interacción de los aniones (carbonatos, sulfatos o cloruros) con los fotones de la luz irradiada, generando radicales de anión carbonato ( $\text{CO}_3^-$ ), anión sulfato ( $\text{SO}_4^-$ ) y cloro ( $\text{Cl}^*$ ) [89].

El componente clave de la fotoelectrocatalisis es el fotoelectrodo o fotoánodo (semiconductor), el cual convierte la radiación solar incidente (fotones) en pares electrón-hueco. Para obtener fotoánodos eficientes, se requiere una recolección de luz adecuada y una separación de cargas eficiente. Además, para aplicaciones prácticas los fotoánodos también deben ser de bajo coste y tener una durabilidad razonable [41]. Durante los últimos años se han desarrollado diferentes fotoelectrodos con los que llevar a cabo la degradación de compuestos contaminantes emergentes, como fotocatalizadores de óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ , etc.) o de carbono (diamante dopado con boro, grafeno, etc.). Sin embargo, los fotoelectrodos más usados y estudiados son los fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  debido a sus buenas propiedades ópticas, baja toxicidad y amplia disponibilidad. Además, el  $\text{TiO}_2$  posee las ventajas añadidas de que puede ser producido de diferentes formas a bajo coste, no es tóxico y tiene buena estabilidad tanto química como física [85].

Los principales retos que presentan la mayoría de los fotoelectrodos son aumentar su baja eficiencia de absorción de luz visible, su área superficial y su capacidad de adsorción. En este sentido, los fotoelectrodos deben modificarse para aumentar su rendimiento fotoelectrocatalítico. Para ello, los fotocatalizadores se pueden dopar con ciertos materiales, como iones no metálicos, iones metálicos, metales nobles o materiales semiconductores. Con el dopado se persigue aumentar la movilidad de los pares electrón-hueco, la formación de nuevos estados de energía y el estrechamiento de la banda prohibida, entre otros. La formación de fotocatalizadores híbridos ha logrado destacables avances en la mejora del rendimiento fotoelectrocatalítico. Sin embargo, aún debe estudiarse y utilizarse en una aplicación real para enfatizar los

mecanismos fundamentales, la estabilidad del fotoánodo y el coste del ánodo y del proceso total [85].

A pesar de que se han desarrollado multitud de trabajos que exponen los mecanismos, cinéticas y condiciones experimentales óptimas durante la degradación y mineralización de pesticidas, aún no se han considerado sistemas complejos (aditivos, compuestos inorgánicos y otros compuestos orgánicos) ni las bajas concentraciones de plaguicidas (de  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) presentes en los efluentes reales. Por tanto, una vez se desarrollen fotocatalizadores óptimos y viables económicamente, la mayoría de los estudios deberían centrarse en: 1) producción de fotoelectrodos a mayor escala y su aplicación en condiciones reales (aguas residuales industriales, aguas residuales urbanas, diferentes condiciones de radiación solar, etc.), 2) estudios de degradación de plaguicidas en aguas residuales reales, por ejemplo, agua de lavado de suelos, aguas subterráneas, agua de lavado de contenedores de plaguicidas, etc., 3) diseño de reactores, es decir, celdas discontinuas/de flujo considerando parámetros operativos óptimos para aumentar las eficiencias de degradación y el consumo de energía y 4) el uso de energías renovables basado en la integración de los procesos, que es crucial para realizar el proceso de fotoelectrocatalisis en el tratamiento real de aguas residuales en sistemas a escala piloto y para consolidar el nivel de preparación tecnológica [85].

### 1.3. Nanoestructuras empleadas como fotocatalizadores

En la presente Tesis Doctoral se va a realizar el proceso de fotoelectrocatalisis tanto aplicada a la producción de hidrógeno como a la degradación de pesticidas. Tal y como se comentó anteriormente, para el desarrollo de este proceso es imprescindible el uso de fotoelectrocatalizadores. Por tanto, en este apartado se va a exponer el uso de los materiales semiconductores empleados como fotoelectrocatalizadores, haciendo énfasis en los utilizados en la presente Tesis Doctoral: las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

Los nanomateriales semiconductores han atraído el interés de los investigadores debido a sus propiedades únicas y a sus muchas aplicaciones potenciales. Una de las propiedades más importantes de la mayoría de los nanomateriales semiconductores es que la transferencia de los electrones y huecos fotogenerados está controlada por el fenómeno de confinamiento cuántico, lo que permite modificar la estructura de las bandas electrónicas y aumentar la eficiencia en el transporte de los electrones y huecos. Además, la alta relación área superficial/volumen que presentan hace que posean un elevado número de sitios activos sobre su superficie, lo que les permite mejorar sus propiedades catalíticas. En general, el área superficial específica y la relación superficie/volumen aumentan a medida que disminuye el tamaño de las nanoestructuras, lo cual es beneficioso en catálisis, fotocatalisis y dispositivos electrónicos [90].

En los últimos años, la investigación en nanomateriales se ha centrado en dispositivos eléctricos y optoelectrónicos. Los óxidos semiconductores han atraído un interés considerable debido a su amplia gama de propiedades eléctricas y ópticas, las cuales pueden ser explicadas por la teoría de bandas del estado sólido y por los conceptos de enlace iónico de la química del estado sólido. Las propiedades electrónicas de estos materiales semiconductores dependen, principalmente, de la naturaleza del enlace catión-oxígeno, que influye en la configuración electrónica, la fuerza eléctrica del enlace catión-oxígeno y la deslocalización de huecos en el borde de la banda de valencia (relacionada con las vacantes de oxígeno) [91].

### 1.3.1. Nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>

De entre todos los óxidos semiconductores, el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es el fotoelectrocatalizador más popular debido a su elevada estabilidad química, baja toxicidad, excelentes propiedades físicas y bajo coste. El TiO<sub>2</sub> es un semiconductor de tipo n que generalmente consta de dos estructuras cristalinas estables: anatasa (3.2 eV,  $\lambda = 390$  nm [92]) y rutilo (3.0 eV,  $\lambda = 366$  nm [92]). Las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> poseen alta energía específica, abundante disponibilidad, un área superficial elevada y un ancho de banda apropiado para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas como la separación fotoelectrocatalítica del agua o la descontaminación fotoelectrocatalítica de pesticidas en agua. La principal característica de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> es que pueden absorber fotones cuando son irradiados con una luz de longitud de onda cuya energía sea igual o superior que su ancho de banda. Este fenómeno produce la formación de pares electrón-hueco, lo que mejora la actividad fotocatalítica y las propiedades electroquímicas de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>. Otra de las características más interesantes de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> es que presentan baja densidad de defectos de trampa no superficiales en su fase cristalina anatasa, por lo que los procesos de recombinación se reducen. Todas estas propiedades hacen que las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> puedan utilizarse como fotoánodos proporcionando un rápido transporte de electrones y huecos, lo que se traduce en un elevado rendimiento fotoelectrocatalítico [91,93].

La actividad fotoelectrocatalítica del TiO<sub>2</sub> está relacionada principalmente con el tamaño, la forma y el número de defectos superficiales de las nanoestructuras. Las nanoestructuras contribuyen a mejorar la interacción entre un dispositivo y el entorno que lo rodea, haciendo que el sistema sea más eficiente y forme nuevas vías de reacción [94]. Por ello, a lo largo de los años las investigaciones se han centrado en optimizar la morfología y la cristalinidad del TiO<sub>2</sub> y en desarrollar una gran variedad de nanoestructuras como nanotubos [93], nanocables [95], nanofibras [91], nanobarras [95], o nanoesponjas [96], entre otras. De entre todas ellas, las más estudiadas son las matrices de nanotubos de TiO<sub>2</sub> debido a que su configuración tubular les proporciona canales eléctricos unidireccionales que mejoran el transporte de carga y aumentan el área superficial sin afectar a la superficie geométrica de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> [97].

## Introducción

---

Las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  se pueden obtener principalmente por deposición electroquímica, anodizado electroquímico y por métodos asistidos por plantillas, como las técnicas sol-gel, los métodos hidrotérmicos y la deposición de capas atómicas (ALD). Los métodos que involucran el uso de plantillas (sol-gel, hidrotérmicos y ALD) requieren un proceso de compactación posterior sobre la superficie de un electrodo conductor, lo que implica que las nanoestructuras posean una orientación arbitraria con respecto al electrodo. Sin embargo, el método de anodizado electroquímico permite formar nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  directamente sobre la superficie de un electrodo de titanio (Ti), por lo que no es necesario llevar a cabo una etapa posterior de compactación sobre un electrodo conductor [98].

Los métodos de síntesis electroquímica (anodizado y electrodeposición) se basan en reacciones de oxidación y reducción controladas y proporcionan una ruta fácil, rápida y altamente eficiente para llevar a cabo la síntesis de nanoestructuras. Permiten controlar la estequiometría, espesor y nanoestructura de las películas formadas controlando principalmente el potencial, tiempo de reacción, composición del electrolito y concentración de precursores. La manipulación de estas variables proporciona una amplia gama de morfologías y tasas de crecimiento, lo que proporciona un excelente control sobre las propiedades morfológicas de los fotoelectrodos. Además, la monitorización del potencial o la corriente durante el proceso de síntesis permite realizar un control preciso sobre el proceso de crecimiento de las nanoestructuras. Las principales ventajas de los métodos de síntesis electroquímica frente a otros métodos como el método hidrotermal, sol-gel o ALD es que la síntesis se puede realizar fácilmente, a bajo coste, con alta pureza y a bajas temperaturas y presiones. Además, tienen la ventaja añadida de que el material nanoestructurado crece directamente sobre un sustrato conductor, lo cual es muy favorable para el ensamblaje de dispositivos [99].

A continuación, se va a desarrollar el procedimiento de síntesis de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  mediante anodizado electroquímico de titanio, ya que es el método empleado en la presente Tesis Doctoral.

### 1.3.1.1. Anodizado electroquímico de Ti

Zwilling et al. [100] desarrollaron en 1999 el primer proceso de anodizado electroquímico de Ti para llevar a cabo la formación de nanoestructuras ordenadas de  $\text{TiO}_2$  (nanotubos). Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se formaron mediante anodizado electroquímico a temperatura ambiente y utilizando un electrolito compuesto por fluoruro de hidrógeno (HF) 0.095 M. A raíz de esta investigación, se llevaron a cabo multitud de procedimientos basados en encontrar un electrolito óptimo y los parámetros experimentales que permitan obtener eficientemente nanoestructuras autoorganizadas de alta calidad.

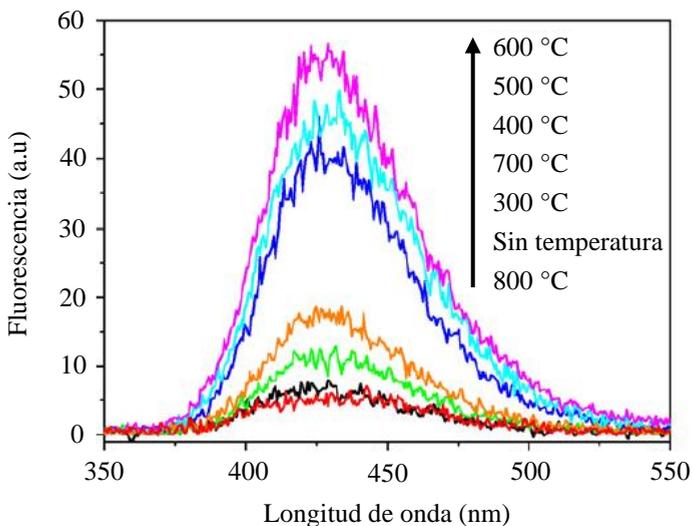
El anodizado electroquímico de Ti permite obtener tanto capas planas compactas como nanoestructuras altamente autoorganizadas (nanotubos, nanobarras, nanoesponjas, etc.) mediante el control de los parámetros de anodizado (temperatura, potencial, especies de electrolitos, viscosidad, pH del electrolito, electrolitos acuosos u orgánicos, etc.) [101]. Por ejemplo, diferentes concentraciones de fluoruros dan como resultado diferentes comportamientos electroquímicos. Por un lado, si el contenido de fluoruros es demasiado bajo, solo se forma una capa compacta de  $\text{TiO}_2$ . Esto se debe a que la cantidad de fluoruros es insuficiente para atacar eficazmente a la capa compacta dióxido de titanio. Por otro lado, cuando la concentración de fluoruros es demasiado alta, no hay formación de óxido porque todo el  $\text{TiO}_2$  formado reacciona inmediatamente con los fluoruros originando el compuesto  $[\text{TiF}_6]^{-2}$ . Por esta razón, la concentración de fluoruros debe estar en un intervalo determinado [102].

Uno de los principales inconvenientes de la formación de  $\text{TiO}_2$  mediante anodizado electroquímico de Ti para su utilización como fotoánodos en aplicaciones fotoelectroquímicas es que tras finalizar el proceso de anodizado las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  suelen presentar una estructura amorfa independientemente de las condiciones de anodizado utilizadas, lo cual disminuye su eficiencia fotoelectrocatalítica [98]. Sin embargo, basta con realizar un tratamiento térmico posterior para convertir su estructura amorfa en una estructura cristalina, lo que permite seleccionar una estructura cristalina determinada (anatasa, rutilo o brookita) en función de la temperatura del tratamiento térmico [103].

## Introducción

---

La cristalinidad influye tanto en el rendimiento fotoelectroquímico como en la capacidad de absorción de luz de los fotoelectrocatalizadores. La **Figura 1.14** muestra la fotoluminiscencia de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  en función de la temperatura del tratamiento térmico. De acuerdo con la **Figura 1.14**, las fases cristalinas más adecuadas para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas son las fases anatasa y rutilo. Al realizar un tratamiento térmico entre 300 y 600 °C se observa principalmente la fase anatasa. En este rango de temperaturas, la cristalinidad de las nanoestructuras y el tamaño de los cristales formados aumentan al incrementar la temperatura desde 300 hasta 600 °C. A una temperatura de 600 °C están presentes las fases cristalinas anatasa y rutilo. La transformación de la fase anatasa en fase rutilo tiene lugar a temperaturas comprendidas entre 600 y 800 °C. La fase anatasa disminuye y las fases rutilo y brookita aumentan a medida que aumenta la temperatura de recocido. A partir de los 700 °C, la mayor parte de la fase anatasa se transforma en fase rutilo, mientras que para temperaturas superiores a 800 °C, las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  muestran principalmente la fase de brookita [104].

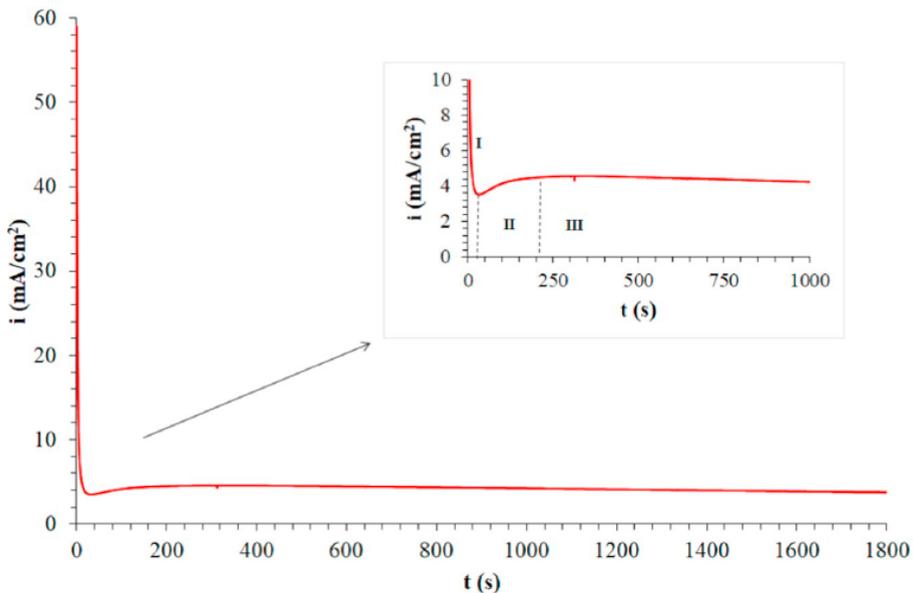


**Figura 1.14.** Fotoluminiscencia de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  en función de la temperatura del tratamiento térmico [104].

Además de estudiar la influencia de la composición del electrolito, el potencial, el tiempo de anodizado y la cristalinidad de las nanoestructuras, recientemente también

se han estudiado parámetros como las condiciones hidrodinámicas durante el proceso de anodizado. Esta técnica es relativamente novedosa y consiste en hacer girar el electrodo de trabajo alrededor de su propio eje mediante un sistema de rotación. Por ejemplo, a partir del anodizado electroquímico en condiciones hidrodinámicas se pueden sintetizar conjuntos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  altamente ordenados a un potencial de 55 V durante 15 o 30 minutos utilizando electrolitos compuestos por etilenglicol, agua (1 M) y fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 0.01 – 0.5 M. La velocidad de rotación de los electrodos de trabajo se puede ajustar en función del número de Reynolds ( $\text{Re}$ ). En condiciones hidrodinámicas es posible obtener nanotubos mucho más definidos que en condiciones estáticas. Además, en condiciones estáticas, los nanotubos tienen una capa de iniciación en su parte superior que limita la eficiencia del fotocatalizador debido a las pérdidas por reflexión. Sin embargo, bajo condiciones hidrodinámicas, la capa de iniciación se elimina. A medida que aumenta el número  $\text{Re}$ , las entradas de los tubos se vuelven más visibles y definidas y aumenta el diámetro de los nanotubos. Este sistema permite diseñar tanto la parte superior de los tubos como su longitud y eliminar las capas superiores no deseadas, lo que da como resultado un aumento de su eficiencia para aplicaciones fotoelectroquímicas [105,106].

El anodizado electroquímico en condiciones hidrodinámicas utilizando electrolitos compuestos por fluoruros consta, generalmente, de 3 etapas. La **Figura 1.15** muestra, a modo de ejemplo, la gráfica de densidad de corriente frente al tiempo que se obtuvo al sintetizar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante anodizado electroquímico de Ti en condiciones hidrodinámicas (3000 rpm) a un potencial de 55 V durante 30 minutos en un electrolito compuesto por etilenglicol con agua 1 M y  $\text{NH}_4\text{F}$  0.05 M [107].

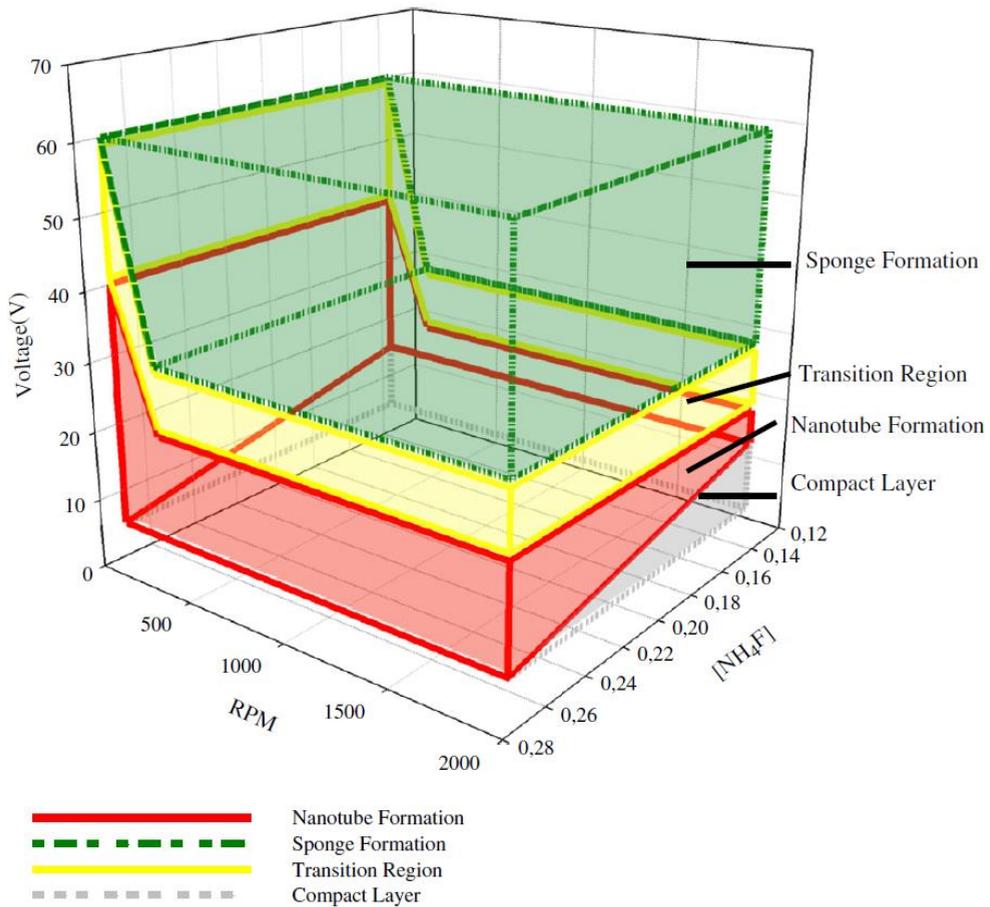


**Figura 1.15.** Etapas del proceso de anodizado electroquímico de Ti utilizando electrolitos compuestos por fluoruros [107].

En la primera etapa, se produce un aumento de la resistencia (disminución de la densidad de corriente) provocado por el crecimiento de una capa compacta de  $\text{TiO}_2$  sobre el sustrato de titanio metálico. En la segunda etapa, hay un aumento en la densidad de corriente causado por una disminución local del espesor de la capa compacta de  $\text{TiO}_2$ . Este hecho se debe a que los iones fluoruro atacan la capa compacta de  $\text{TiO}_2$  disolviéndolo y formando el complejo  $[\text{TiF}_6]^{-2}$ , el cual se disuelve en el medio. Este fenómeno da lugar a la formación de poros, grietas o tubos sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Finalmente, en la tercera etapa se alcanza el equilibrio entre la formación y la disolución de  $\text{TiO}_2$  [107].

Recientemente, el uso de las condiciones hidrodinámicas durante el anodizado electroquímico de titanio ha permitido obtener un nuevo tipo de nanoestructura de  $\text{TiO}_2$ : nanoesponja. Sánchez-Tovar et al. descubrieron que es posible sintetizar nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  en condiciones hidrodinámicas utilizando electrolitos compuestos por glicerol/agua/fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) con morfología en forma de nanotubos o nanoesponjas modificando los parámetros del proceso de anodizado. La **Figura 1.16** muestra un esquema de la morfología obtenida en función de las

condiciones de anodizado a temperatura ambiente en electrolitos compuestos por glicerol/agua (60:40 vol.%) [96].



**Figura 1.16.** Esquema de la formación de nanotubos, nanoesponjas o capas compactas de  $TiO_2$  en función de la concentración de  $NH_4F$ , las revoluciones por minuto (RPM) del electrodo de trabajo y el potencial aplicado [96].

En dicha investigación llevada a cabo por Sánchez-Tovar et al. [96], se determinó que las condiciones óptimas de síntesis de las nanoesponjas de  $TiO_2$  se obtenían llevando a cabo el proceso de anodizado electroquímico en condiciones hidrodinámicas (1930 rpm) utilizando un electrolito compuesto por glicerol/agua (60/40 vol.%) con  $NH_4F$  0.27 M a un potencial de 30 V durante 3 horas. Además, en

## Introducción

---

otra investigación llevada a cabo con posterioridad por Sánchez-Tovar et al. [98] utilizando el mismo procedimiento de síntesis descrito anteriormente, se determinó que a medida que se incrementa el número de Reynolds (velocidad de rotación del electrodo) aumenta el área superficial y la separación de las cargas fotogeneradas de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ , lo cual es beneficioso para llevar a cabo aplicaciones fotoelectrocatalíticas. En dicha investigación se utilizaron valores de Reynolds comprendidos entre 0 y 400, obteniéndose una mayor actividad fotoelectrocatalítica para las nanoesponjas sintetizadas con un valor de Reynolds de 400, lo que equivale a 2614 rpm.

La principal ventaja de la morfología en forma de nanoesponjas, que consiste en una red fuertemente interconectada de  $\text{TiO}_2$ , es que ofrece un área específica considerablemente más alta que la de los nanotubos y que proporciona una ruta de electrones conectada entre sí. Además, las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  tienen una morfología significativamente más rugosa que otras nanoestructuras como los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , lo que les proporciona una mayor conductividad eléctrica y mayor número de defectos superficiales, lo cual disminuye los procesos de recombinación. Los defectos presentes al utilizar una morfología en forma de nanoesponjas producen un desplazamiento del nivel de Fermi hacia el borde de la banda de conducción, lo que incrementa la separación de cargas y, por tanto, disminuye la probabilidad de recombinación de los portadores de carga fotogenerados [96,98].

Dadas las ventajas que presenta utilizar fotoelectrocatalizadores compuestos por nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  en lugar de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , en la presente Tesis Doctoral se seleccionaron las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  como una de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  más favorables para llevar a cabo aplicaciones fotoelectrocatalíticas.

Actualmente, las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  están mostrando grandes progresos en aplicaciones como dispositivos sensibilizados con colorantes, dispositivos sensores, degradación de contaminantes orgánicos emergentes, baterías ion-litio, separación fotoelectrocatalítica del agua, etc. De entre ellas, las aplicaciones que están mostrando mejores resultados son las aplicaciones fotoelectrocatalíticas [99]. El rendimiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  depende,

principalmente, del proceso de absorción óptica de fotones por parte del fotocatalizador, el cual genera pares electrón-hueco que se distribuyen por toda su superficie iniciando cadenas de reacciones fotoquímicas. En general, los fotocatalizadores de óxidos metálicos no se excitan fotocatalíticamente en el rango visible porque poseen bandas prohibidas elevadas, como el  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 3.2$  eV para la fase anatasa [92]) y el  $\text{ZnO}$  ( $\sim 3.4$  eV para la fase wurtzita [108]). Por tanto, dado que la luz ultravioleta representa solo un 7 % del espectro solar, es necesario reducir el ancho de banda de los fotocatalizadores para extender su rango de absorción de luz y mejorar así su actividad fotocatalítica. Sin embargo, los fotocatalizadores que poseen anchos de banda bajos presentan un aumento en los procesos de recombinación, lo que conlleva a una disminución de la eficiencia fotoelectroquímica. Por consiguiente, es necesario encontrar un equilibrio en el cual el ancho de banda de los fotocatalizadores permita absorber la mayor radiación posible del espectro solar sin aumentar los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco [97,109].

A pesar de las buenas propiedades que posee el  $\text{TiO}_2$  para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas, su utilización como fotoánodo presenta algunas limitaciones que disminuyen su rendimiento fotoelectrocatalítico: 1) su ancho de banda es elevado ( $\sim 3.2$  eV para la fase anatasa), lo cual limita sus aplicaciones fotoelectroquímicas al rango de irradiación ultravioleta (el ancho de banda de un fotocatalizador determina su rango de absorción dentro del espectro solar de acuerdo con la Ec. 1.7), 2) posee elevada área interfacial, lo que produce un transporte de carga deficiente, y 3) posee características monofásicas, lo que produce un aumento en la velocidad de recombinación de los portadores de carga fotogenerados [99].

Para superar estas limitaciones, las investigaciones se han centrado principalmente en el dopado de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  con metales nobles o iones y en la síntesis de nanoestructuras híbridas. A pesar de que tradicionalmente el dopado de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  con metales nobles ha acaparado prácticamente toda la atención, en la actualidad está cobrando cada vez mayor importancia la síntesis de nanomateriales híbridos de  $\text{TiO}_2$  utilizando óxidos metálicos como óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de cobre (II) ( $\text{CuO}$ ), etc [110]. De entre todos ellos, en la presente Tesis

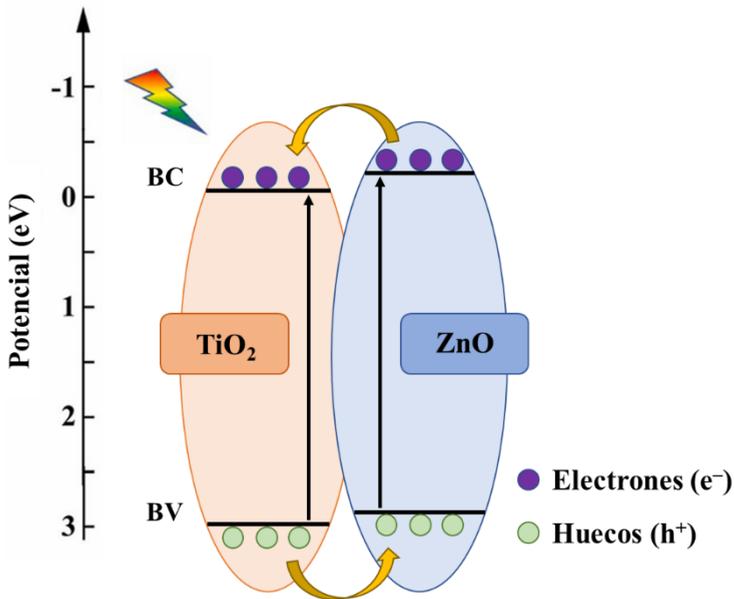
Doctoral se han seleccionado a las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como una de las más prometedoras. En el siguiente apartado se expondrán las propiedades y características que presentan las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  para llevar a cabo reacciones fotoelectrocatalíticas.

### 1.3.2. Nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

La principal característica del  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  es que tienen la capacidad de absorber luz de una determinada longitud de onda que produce la excitación de electrones de sus bandas de valencia a sus bandas de conducción, generando pares electrón-hueco. Además, se ha demostrado que las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  son mejores que las propiedades individuales de ambos semiconductores. Por ejemplo, la conductividad de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  mejora considerablemente cuando se introduce  $\text{ZnO}$  en el interior de la matriz de  $\text{TiO}_2$  debido a que la movilidad electrónica del  $\text{ZnO}$  ( $205 - 300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) es considerablemente superior a la del  $\text{TiO}_2$  ( $0.1 - 4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Además, dado que el  $\text{ZnO}$  tiene una banda de conducción más negativa ( $-0.32 \text{ V}_{\text{SHE}}$ ) que el  $\text{TiO}_2$  ( $-0.27 \text{ V}_{\text{SHE}}$ ), al combinar ambos semiconductores mejora la actividad fotoelectrocatalítica de las nanoestructuras [110]. Por otro lado, uno de los aspectos más negativos del uso de  $\text{ZnO}$  para aplicaciones fotoelectroquímicas es su baja estabilidad. Sin embargo, la estabilidad del fotocatalizador puede aumentar considerablemente al formar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  debido a que el  $\text{TiO}_2$  actúa como matriz protectora [109].

A pesar de las muchas ventajas que ofrece el uso de nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  en lugar del uso de ambos semiconductores por separado, la principal de ellas es que al combinar ambos semiconductores sus bandas de valencia y conducción se intercalan generando nuevos niveles energéticos que incrementan la separación de cargas. Esto se debe a que ambos semiconductores poseen bandas de valencia y conducción y anchos de banda similares (**Figura 1.13**), lo que permite que los electrones y huecos fotogenerados puedan desplazarse entre las bandas de conducción y valencia del  $\text{ZnO}$  y del  $\text{TiO}_2$ . Los electrones fotoexcitados de la BC del  $\text{ZnO}$  pueden transferirse a la BC de  $\text{TiO}_2$ , mientras que los huecos fotogenerados de la BV del  $\text{TiO}_2$  pueden transferirse a la BV del  $\text{ZnO}$  (**Figura 1.17**). Este proceso

de transferencia de electrones y huecos da como resultado una reducción de los procesos de recombinación de cargas y un aumento en la concentración de electrones presentes en la banda de conducción y de huecos presentes en la banda de valencia de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  [97,109].



**Figura 1.17.** Diagrama de los niveles energéticos en heterouniones de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

Durante la síntesis de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se puede dar la formación de heterouniones  $\text{Zn-O-Ti}$  en la interfase del  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$ , produciendo una disminución del ancho de banda de los fotocatalizadores y, por tanto, un aumento en el rango de absorción de luz. Al introducir una fase cristalina en otra se produce un cambio en la estructura electrónica del material híbrido de manera que los niveles de energía del material dopante pueden potenciar la formación de nuevos niveles de energía cercanos a las bandas de valencia y conducción del material original, lo que podría reducir su ancho de banda. La disminución de la banda prohibida permite aumentar la fotorespuesta de los semiconductores hacia longitudes de onda del rango visible (menos energético que el rango de radiación ultravioleta, pero que constituye la mayor parte del espectro solar). Este hecho se traduce en un aumento de la fotogeneración de pares electrón-hueco, mejorando así el rendimiento fotoelectroquímico de los fotoelectrocatalizadores [111].

## Introducción

---

Este fenómeno puede darse en las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  debido a la proximidad de las bandas de valencia y conducción de ambos semiconductores, lo que conlleva a una reducción de su ancho de banda, una mayor respuesta a la luz visible, un incremento de la transferencia de carga y un aumento en la separación de cargas, en comparación con el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  puros. En consecuencia, la vida útil de los electrones y huecos fotogenerados aumenta, reduciendo así las probabilidades de recombinación. Además, también se produce un desplazamiento del rango de absorción óptica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  hacia longitudes de onda más elevadas (menos energéticas) [111].

Lou et al. [112] demostraron que la adición de una capa de pasivación de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de fotocatalizadores compuestos por nanocristales de  $\text{ZnO}$  aumentó la resistencia a la recombinación y la vida útil de los electrones fotoexcitados, en comparación con nanocristales de  $\text{ZnO}$  puros. Además, las conexiones entre el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  aumentaron la movilidad de los electrones, lo que mejoró el transporte de fotoelectrones al circuito eléctrico externo resultando en una menor resistencia a la transferencia de carga y una mayor densidad de fotocorriente. La densidad de fotocorriente de la celda aumentó a medida que aumentaron las conexiones entre las bandas de valencia y conducción en la interfase  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . El aumento de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre la matriz de  $\text{ZnO}$  produjo un aumento en la densidad de fotocorriente hasta alcanzar un valor óptimo a partir del cual no fue posible aumentar el número de heterouniones en la interfase  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . Un exceso de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  provocó una disminución de la densidad de la fotocorriente y de la eficiencia de conversión de energía.

En otra investigación realizada recientemente por Li et al. [113] se sintetizaron fotoánodos de microesferas de  $\text{ZnO}$  pasivadas con  $\text{TiO}_2$  estudiando la influencia de la capa de pasivación de  $\text{TiO}_2$  y su espesor sobre el rendimiento fotovoltaico. Los resultados mostraron que los efectos relacionados con la captación de luz y la captación de electrones podrían mejorarse ajustando el grosor de la capa de pasivación de  $\text{TiO}_2$ . La formación de microesferas híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  permitió aumentar la absorbancia y la eficiencia en la captura de luz y reducir los procesos de recombinación. La combinación de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  permitió mejorar la capacidad de

captura de luz y aumentar la vida útil de los electrones fotoexcitados, mejorando así el rendimiento fotovoltaico de las células solares.

Además, Iqbal et al. [114] demostraron que la absorción de luz está relacionada con el tamaño del cristal. Al utilizar nanoestructuras con un tamaño de partícula de 11.23 nm en lugar de nanoestructuras con un tamaño de partícula de 4.12 nm se produjo un desplazamiento del borde de absorción óptica hacia longitudes de onda más altas. En comparación con las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ , las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  presentaron una menor intensidad en los espectros de fotoluminiscencia, lo que indica una mayor actividad fotocatalítica y una menor tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados.

Por otro lado, las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  también han mostrado excelentes resultados en el campo de la fotodegradación de contaminantes en el agua. Según diferentes publicaciones [111,115,116], es posible generar grupos altamente activos con fuertes propiedades oxidantes ( $\text{OH}^*$ ) para degradar contaminantes orgánicos persistentes presentes en el agua. El uso de nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotocatalizadores conduce a una rápida separación de cargas, lo que aumenta la transferencia de electrones y huecos con el medio de reacción. Esto se debe a que los electrones fotogenerados de la banda de conducción del  $\text{ZnO}$  pueden transferirse a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , en lugar de experimentar el proceso de recombinación. Por el contrario, los huecos fotogenerados de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  pueden moverse a la banda de valencia de  $\text{ZnO}$ . Este fenómeno incrementa la concentración de electrones y huecos fotogenerados en las bandas de conducción y valencia, respectivamente, aumentando así la eficiencia del proceso de formación de radicales hidroxilos.

En resumen, la formación de heterouniones  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  puede dar lugar a la formación de estructuras  $\text{Ti-O-Zn}$  en las que el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  están en estrecho contacto. En consecuencia, se produce la intercalación de las bandas de valencia y conducción de ambos semiconductores disminuyendo así el ancho de banda de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , lo que se traduce en un desplazamiento de su borde de absorción hacia el rango visible, en comparación con el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  puros. Estos efectos podrían atribuirse al incremento del número de defectos producidos por la

presencia de uno de los óxidos semiconductores ( $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZnO}$ ) en la matriz del otro, lo que permite atrapar eficientemente los electrones y huecos fotogenerados y promover los procesos de transferencia de carga.

### **1.3.2.1. Métodos de síntesis de nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$**

En la literatura hay multitud de procesos para sintetizar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , como el método hidrotermal, la precipitación ultrasónica, el método sol-gel, la pulverización catódica con magnetrón reactivo de CC pulsada, la deposición de capas atómicas (ALD), la pirólisis por aspersión, el proceso de electrodeposición o la descomposición térmica, entre otros. Sin embargo, en la mayoría de las investigaciones se utilizan métodos hidrotermales, sol-gel o procesos de electrodeposición. Por ello, en este apartado se realizará una descripción de cada uno de ellos haciendo hincapié en el proceso de electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ , ya que es el proceso utilizado en la presente Tesis Doctoral para formar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

#### **- Método hidrotermal**

De manera general, los métodos hidrotermales se definen como cualquier reacción heterogénea u homogénea que se lleva a cabo en presencia de solventes o minerales disueltos en condiciones acuosas en un sistema cerrado bajo presiones superiores a 1 atm y temperaturas superiores a 100 °C. Puesto que la reacción tiene lugar en un sistema cerrado y los reactivos se pueden recuperar y reutilizar, es un método respetuoso con el medio ambiente. Uno de los grandes inconvenientes de este método es que se suelen utilizar elevadas temperaturas y presiones para disolver y cristalizar materiales que son difíciles de disolver en condiciones ambientales. Además, también suele requerir largos tiempos de reacción [117].

La morfología y la composición de las fases obtenidas dependen de la temperatura, presión, concentración de especies químicas, duración del proceso y pH. Además, también se ha comprobado que los tratamientos hidrotermales influyen significativamente en el grado de cristalización de las nanoestructuras híbridas de

TiO<sub>2</sub>/ZnO formadas mediante esta técnica. Tanto el aumento de la temperatura como el tiempo de tratamiento mejoran la cristalinidad de las muestras sintetizadas [117].

Mediante los métodos hidrotermales es posible añadir ZnO sobre nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> tanto en forma nanoestructurada como en forma de nanopartículas. Por un lado, Liu et al. [118] incrustaron nanopartículas de ZnO sobre nanotubos de TiO<sub>2</sub> con estructura cristalina mediante un método hidrotermal sumergiendo los nanotubos de TiO<sub>2</sub> en disoluciones acuosas con 2 mg de ácido cítrico y diferentes concentraciones de nitrato de zinc (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (5 – 75 mM) con hexametilentetramina ((CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>) en una relación molar 1:2. A continuación, se llevó a cabo la reacción hidrotermal a 70 °C observándose al cabo de 2 horas nanopartículas de ZnO distribuidas homogéneamente sobre toda la superficie de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Tanto el tamaño como la cantidad de ZnO pudo controlarse ajustando la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, de manera que el tamaño y la cantidad de nanopartículas de ZnO aumentaron a medida que se incrementaba la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Por otro lado, también es posible insertar ZnO con morfología nanoestructurada en lugar de en forma de nanopartículas. En una investigación llevada a cabo por Benkara y Zerkout [119] se insertaron nanobarras de ZnO sobre nanotubos de TiO<sub>2</sub> mediante el método hidrotermal. Para ello, los nanotubos de TiO<sub>2</sub> se sumergieron en una disolución acuosa compuesta por Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 20 mM utilizando diferentes concentraciones de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH). Posteriormente, se llevó a cabo la reacción hidrotermal utilizando temperaturas comprendidas entre 80 y 160 °C durante 24 h. Como resultado, se observó el crecimiento de nanobarras de ZnO orientadas a través de los canales internos de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Las nanobarras de ZnO presentaron una estructura hexagonal wurtzita con elevada cristalinidad.

### - Método sol-gel

El proceso sol-gel permite elaborar películas delgadas de un material sólido a partir de disoluciones coloidales, es decir, un fluido o coloide llamado “sol” que evoluciona hasta formar un “gel”, el cual posee una fase líquida y otra sólida. La síntesis a menudo involucra reacciones de química húmeda y química sol-gel para transformar los precursores moleculares en una red del óxido semiconductor. Las temperaturas utilizadas para llevar a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación

## Introducción

---

son inferiores a las utilizadas en los métodos hidrotermales. El proceso se puede simplificar en tres etapas. En primer lugar se prepara la disolución precursora, en segundo lugar se deposita el sol sobre el sustrato y finalmente se realiza un tratamiento térmico al gel seco (película de xerogel) [120].

Con el método sol-gel se pueden obtener nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  a partir de nitratos, sales inorgánicas y sales orgánicas. El proceso de síntesis de películas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  consta de dos pasos: 1) en primer lugar se lleva a cabo la formación de alcóxidos o alcoxi-complejos y 2) en segundo lugar estos complejos se transforman en óxidos mediante reacciones de hidrólisis y polimerización. Los principales parámetros que influyen en la síntesis son el tipo de disolvente, el pH, la naturaleza y concentración del precursor, la duración del proceso, los aditivos y la naturaleza del sustrato. A modo de ejemplo, es posible llevar a cabo la formación de películas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  mediante la técnica sol-gel utilizando un alcóxido de titanio y acetato de zinc como precursores. Para ello, hay que preparar una disolución del alcóxido de titanio (n-butóxido de titanio(IV)) en etanol con una proporción 1:30. Posteriormente, se deja caer agua sobre la disolución preparada para producir la hidrólisis del alcóxido de titanio y, finalmente, se ajusta el pH a 1.5 mediante la adición de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Por otro lado, se prepara una disolución de acetato de zinc deshidratado en etilenglicol (1:0.2) y se calienta durante 45 min para deshidratar el compuesto. Una vez preparados los precursores, se procede a la deposición de los soles sobre placas de cuarzo mediante el método de recubrimiento por inmersión en una proporción  $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Zn})$  comprendida entre un 25 y un 75 %. Por último, las muestras se calcinan a 500 °C durante 1 h. Una vez finalizado el proceso se observa una distribución uniforme de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  de fases anatasa y wurtzita, respectivamente. De esa manera la composición y el tamaño de las partículas varían según la proporción  $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Zn})$  de la disolución precursora [121,122].

### - **Proceso de electrodeposición**

La electrodeposición es un método simple, rentable y fácil de escalar que permite sintetizar nanoestructuras semiconductoras en forma de películas delgadas depositadas sobre sustratos. El espesor de la película, la morfología y la tasa de

crecimiento se pueden controlar fácilmente modificando el potencial, el tiempo, la temperatura y la concentración del precursor. Las propiedades físicas y químicas de los productos finales dependen de los efectos de los parámetros y los mecanismos de reacción. El proceso de electrodeposición consiste en recubrir un sustrato metálico con una película de un material conductor o semiconductor formado por la reducción electroquímica de iones metálicos presentes en un electrolito. En la mayoría de los casos, el depósito obtenido se encuentra en fase cristalina, lo que supone una ventaja para aplicaciones fotoelectroquímicas. El electrolito está compuesto por iones positivos y negativos de una especie química que contiene iones metálicos, que servirán como precursor del material de recubrimiento. El proceso se lleva a cabo en una celda electroquímica compuesta por tres electrodos y un potenciostato conectados por un circuito eléctrico. Por un lado, el cátodo (soporte metálico sobre el que se realizará la electrodeposición) se conecta al polo negativo de la fuente. Por otro lado, el ánodo (contraelectrodo) está conectado al polo positivo de la fuente. Los iones metálicos se reducirán a átomos metálicos que formarán un revestimiento sobre la superficie del cátodo. Además, también se utiliza un electrodo de referencia con un potencial de electrodo estable y bien conocido para medir el potencial del cátodo. El potencial aplicado dependerá del material a electrodepositar [123].

Uno de los métodos más utilizados para sintetizar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se basa en la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ . La principal ventaja del proceso de electrodeposición de  $\text{ZnO}$  es que puede realizarse a bajas temperaturas, presión atmosférica y tiempos cortos. Consiste en generar iones  $\text{OH}^-$  sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  por efecto de la reducción de precursores como iones nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), oxígeno ( $\text{O}_2$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [107,123].

Otra de las grandes ventajas del proceso de electrodeposición de  $\text{ZnO}$  es que permite controlar la morfología, orientación de las nanoestructuras, grado de cristalinidad, tamaño de partícula, porcentaje de defectos y cantidad de  $\text{ZnO}$  electrodepositado controlando principalmente la temperatura, el potencial, el tiempo y la concentración de los precursores, lo cual ofrece multitud de posibilidades [124]. En relación con los precursores del  $\text{ZnO}$ , se suele utilizar nitrato de zinc [107,123], cloruro de zinc [125] o acetato de zinc [126]. Sin embargo, de entre todos ellos el más estudiado es el nitrato de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ).

## Introducción

---

La electroreducción de los iones nitrato presentes en el electrolito (procedentes de la disolución precursora de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) se produce cuando se aplica un potencial negativo. Está catalizada por iones  $\text{Zn}^{2+}$  y da lugar a la formación de iones  $\text{OH}^-$ , que son adsorbidos sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ . En consecuencia, el pH de la disolución aumenta en las proximidades del  $\text{TiO}_2$ . Posteriormente, los iones  $\text{OH}^-$  ubicados sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  reaccionan con los iones  $\text{Zn}^{2+}$  presentes en la disolución produciendo la precipitación del compuesto hidróxido de zinc ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ), el cual se disuelve fácilmente en disoluciones acuosas a pHs comprendidos entre 9 y 11.2 a 25 °C y 7.8 y 10.5 a 75 °C. Finalmente, el ZnO se forma por efecto de la reacción de deshidratación del  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y se adhiere sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  para formar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  [107,123,124].

En la presente Tesis Doctoral se ha seleccionado el proceso de electrodeposición de ZnO sobre  $\text{TiO}_2$  porque permite incorporar el ZnO a temperaturas moderadas, presión atmosférica y tiempos cortos. Además, mediante el proceso de electrodeposición se puede controlar fácilmente la cantidad de ZnO electrodepositado y la morfología de las nanoestructuras controlando principalmente la concentración de precursor, temperatura, potencial y tiempo.

## 1.4. Bibliografía

- [1] C. Europea, D.G.A. por el Clima, Seamos climaticamente neutros en 2050 : una visión estratégica a largo plazo para una economía de la Unión Europea próspera, moderna, competitiva y climáticamente neutra. Oficina de Publicaciones, 2019. doi/10.2834/000998.
- [2] BP Energy outlook, Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets and authoritative publications in the field of energy, 2021. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>.
- [3] N. Unidas, Naciones Unidas, Un. Org. (2018). <https://www.un.org/es/climatechange/cop26> (accessed July 14, 2022).
- [4] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, K.R. Khalilpour, Hydrogen as an energy vector, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 120 (2020) 109620. doi:10.1016/j.rser.2019.109620.
- [5] S. Peláez-Peláez, A. Colmenar-Santos, C. Pérez-Molina, A.E. Rosales, E. Rosales-Asensio, Techno-economic analysis of a heat and power combination system based on hybrid photovoltaic-fuel cell systems using hydrogen as an energy vector, *Energy*. 224 (2021) 120110. doi:10.1016/j.energy.2021.120110.
- [6] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 67 (2017) 597–611. doi:10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [7] M. De Saint Jean, P. Baurens, C. Bouallou, K. Couturier, Economic assessment of a power-to-substitute-natural-gas process including high-temperature steam electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 6487–6500. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.03.066.
- [8] S. Choi, J. Drese, C. Jones, Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources, *ChemSusChem*. 2 (2009) 796–854. doi:10.1002/cssc.200900036.
- [9] A. Rafiee, K.R. Khalilpour, Renewable hybridization of oil and gas supply chains, in: Academic Press (Ed.), *Polygeneration with Polystorage Chem.*

- Energy Hubs, Elsevier Inc., 2019: pp. 331–372. doi:10.1016/B978-0-12-813306-4.00011-2.
- [10] A. Rafiee, K. Rajab Khalilpour, D. Milani, M. Panahi, Trends in CO<sub>2</sub> conversion and utilization: A review from process systems perspective, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 5771–5794. doi:10.1016/j.jece.2018.08.065.
- [11] M. Steinberg, H.C. Cheng, Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels, *Int. J. Hydrogen Energy.* 14 (1989) 797–820. doi:https://doi.org/10.1016/0360-3199(89)90018-9.
- [12] Intergovernmental Panel on Climate Change, ed., Summary for Policymakers, in: *Clim. Chang. 2013 – Phys. Sci. Basis Work. Gr. I Contrib. to Fifth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.*, Cambridge University Press, Cambridge, 2014: pp. 1–30. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [13] K. Aasberg-Petersen, T.S. Christensen, I. Dybkjaer, J. Sehested, M. Østberg, R.M. Coertzen, M.J. Keyser, A.P. Steynberg, Chapter 4 - Synthesis gas production for FT synthesis, in: A. Steynberg, M.B.T.-S. in S.S. and C. Dry (Eds.), *Fischer-Tropsch Technol.*, Elsevier, 2004: pp. 258–405. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80461-0.
- [14] J. Parraga, K.R. Khalilpour, A. Vassallo, Polygeneration with biomass-integrated gasification combined cycle process: Review and prospective, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 92 (2018) 219–234. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.055.
- [15] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 850–866. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112.
- [16] J.D. Fonseca, M. Camargo, J.-M. Commenge, L. Falk, I.D. Gil, Trends in design of distributed energy systems using hydrogen as energy vector: A systematic literature review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 9486–9504. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.177.
- [17] E. Uçkun Kiran, K. Stamatelatos, G. Antonopoulou, G. Lyberatos, 10 - Production of biogas via anaerobic digestion, in: R. Luque, C.S.K. Lin, K. Wilson, J.B.T.-H. of B.P. (Second E. Clark (Eds.), *Woodhead Publishing*, 2016: pp. 259–301. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100455-5.00010-2.
- [18] I. Dincer, C. Acar, Smart energy solutions with hydrogen options, *Int. J.*

- Hydrogen Energy. 43 (2018) 8579–8599.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.120>.
- [19] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, K. Sumathy, An overview of hydrogen production from biomass, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 461–472.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.003>.
- [20] J. Turner, Sustainable Hydrogen Production, *Science*. 305 (2004) 972–974.  
[doi:10.1126/science.1103197](https://doi.org/10.1126/science.1103197).
- [21] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 67 (2017) 597–611.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
- [22] D. Astiaso Garcia, F. Barbanera, F. Cumo, U. Di Matteo, B. Nastasi, Expert Opinion Analysis on Renewable Hydrogen Storage Systems Potential in Europe, *Energies* . 9 (2016). [doi:10.3390/en9110963](https://doi.org/10.3390/en9110963).
- [23] B. Nastasi, G. Lo Basso, Hydrogen to link heat and electricity in the transition towards future Smart Energy Systems, *Energy*. 110 (2016) 5–22.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.097>.
- [24] J. Jia, L.C. Seitz, J.D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J.W.D. Ng, T. Bilir, J.S. Harris, T.F. Jaramillo, Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30 %, *Nat. Commun.* 7 (2016) 13237.  
[doi:10.1038/ncomms13237](https://doi.org/10.1038/ncomms13237).
- [25] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. [doi:10.1038/238037a0](https://doi.org/10.1038/238037a0).
- [26] C. Acar, I. Dincer, G. Naterer, Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production, *Int. J. Energy Res.* 40 (2016) 1449–1473. [doi:10.1002/er.3549](https://doi.org/10.1002/er.3549).
- [27] T. Wilke, Solar Water Splitting by Semiconductor Nanocomposites and Hydrogen Storage with Quinoid Systems, *Open J. Phys. Chem.* 02 (2012) 195–203. [doi:10.4236/ojpc.2012.24027](https://doi.org/10.4236/ojpc.2012.24027).
- [28] P. Szymanski, M. El-Sayed, Some recent developments in photoelectrochemical water-splitting using nanostructured TiO<sub>2</sub>: A short review, *Theor. Chem. Acc.* 131 (2012) 1202. [doi:10.1007/s00214-012-1202-2](https://doi.org/10.1007/s00214-012-1202-2).

- [29] J. Joy, J. Mathew, S.C. George, Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 4804–4817. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.099>.
- [30] C. Ampelli, R. Passalacqua, S. Perathoner, G. Centi, Nano-engineered materials for H<sub>2</sub> production by water photo-electrolysis, *Chem. Eng. Trans.* 17 (2009) 1011–1016. doi:10.3303/CET0917169.
- [31] L. Jeffery Minggu, W. Wan Daud, M. Kassim, An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 5233–5244. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.133.
- [32] W. Feng, L. Lin, H. Li, B. Chi, J. Pu, J. Li, Hydrogenated TiO<sub>2</sub>/ZnO heterojunction nanorod arrays with enhanced performance for photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 3938–3946. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.10.087.
- [33] M.S. Al-Johani, Y.S. Al-Zaghayer, S.I. Al-Mayman, TiO<sub>2</sub>/ZnO Photocatalytic Activity for Hydrogen Production, *J. Environ. Sci.* 1 (2015) 1–8. doi:10.13140/RG.2.1.3673.8640.
- [34] B.S. Shaheen, H.G. Salem, M.A. El-Sayed, N.K. Allam, Thermal/Electrochemical Growth and Characterization of One-Dimensional ZnO/TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanoelectrodes for Solar Fuel Production, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 18502–18509. doi:10.1021/jp405515v.
- [35] M. Mohsen, M. Yousef, Visible light-driven photoelectrochemical water splitting on ZnO – TiO<sub>2</sub> heterogeneous nanotube photoanodes, *J. Appl. Electrochem.* 45 (2015) 557–566. doi:10.1007/s10800-015-0836-x.
- [36] P. Gonzalo, El reparto de las horas de sol en el mundo, *Geogr. Infin.* (2017) 1. <https://www.geografiainfinita.com/2017/07/reparto-las-horas-sol-mundo/> (accessed February 14, 2022).
- [37] B.H. Mahmoud, C.L. Hexsel, I.H. Hamzavi, H.W. Lim, Effects of Visible Light on the Skin†, *Photochem. Photobiol.* 84 (2008) 450–462. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2007.00286.x>.
- [38] W. Wei, D. Liu, Z. Wei, Y. Zhu, Short-Range  $\pi$ – $\pi$  Stacking Assembly on P25 TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Enhanced Visible-Light Photocatalysis, *ACS Catal.* 7 (2017) 652–663. doi:10.1021/acscatal.6b03064.
- [39] IDEAM, radiación solar, (2014). <http://www.ideam.gov.co/web/tiempo-y->

- clima/radiacion-solar-ultravioleta (accessed July 12, 2022).
- [40] S. Kalidindi, G. Bala, A. Modak, K. Caldeira, Modeling of solar radiation management: a comparison of simulations using reduced solar constant and stratospheric sulphate aerosols, *Clim. Dyn.* 44 (2015) 2909–2925. doi:10.1007/s00382-014-2240-3.
- [41] S. Wang, F. Tang, L. Wang, Visible Light Responsive Metal Oxide Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting: a Comprehensive Review on Rational Materials Design, *J. Inorg. Mater.* 33 (2018) 173–197. doi:10.15541/jim20170352.
- [42] J.P. Verma, D.K. Jaiswal, R. Sagar, Pesticide relevance and their microbial degradation: a-state-of-art, *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology.* 13 (2014) 429–466. doi:10.1007/s11157-014-9341-7.
- [43] G. Odukkathil, N. Vasudevan, Enhanced biodegradation of endosulfan and its major metabolite endosulfate by a biosurfactant producing bacterium, *J. Environ. Sci. Heal. Part B.* 48 (2013) 462–469. doi:10.1080/03601234.2013.761873.
- [44] C.-C. Lo, Effect of pesticides on soil microbial community, *J. Environ. Sci. Heal. Part B.* 45 (2010) 348–359. doi:10.1080/03601231003799804.
- [45] V.L. Zikankuba, G. Mwanyika, J.E. Ntwenya, A. James, Pesticide regulations and their malpractice implications on food and environment safety, *Cogent Food Agric.* 5 (2019) 1601544. doi:10.1080/23311932.2019.1601544.
- [46] FAOSTAT, (2022). <https://www.fao.org/faostat/es/#data/EP> (accessed February 15, 2022).
- [47] A. Ccancapa, A. Masiá, V. Andreu, Y. Picó, Spatio-temporal patterns of pesticide residues in the Turia and Júcar Rivers (Spain), *Sci. Total Environ.* 540 (2016) 200–210. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.06.063.
- [48] United States Environmental Protection Agency, Basic Information about Pesticide Ingredients | US EPA, United States Environ. Prot. Agency. (2021). <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients> (accessed July 5, 2022).
- [49] J. Escudero, Regeneración de Aguas Contaminadas por Plaguicidas (Sustancias Prioritarias y Preferentes), con Elevado Potencial de Lixiviación,

## Introducción

---

- mediante Fotocatálisis Solar Heterogénea, Universidad de Murcia, 2015. <http://www.tdx.cat/handle/10803/308345> (accessed July 5, 2022).
- [50] M.A. Hassaan, A. El Nemr, Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques, *Egypt. J. Aquat. Res.* 46 (2020) 207–220. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.08.007>.
- [51] Pesticide Safety - Province of British Columbia, (2022) 9. <https://www2.gov.bc.ca/gov/content/industry/agriculture-seafood/animals-and-crops/plant-health/pesticides-agriculture/pesticide-safety> (accessed July 4, 2022).
- [52] F. Bedmar, Informe sobre plaguicidas agrícolas, 21 (2011) 10–35. [https://www.agro.uba.ar/users/semmarti/Usotierra/CH Plaguicidas fin](https://www.agro.uba.ar/users/semmarti/Usotierra/CH_Plaguicidas_fin) (accessed July 4, 2022).
- [53] J.A. Ramírez, M. Lacasaña, Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición, *Arch Prev Riesgos Labor.* 4 (2001) 67–75.
- [54] M. Gamba, F.M. Flores, J. Madejová, R.M. Torres Sánchez, Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 1529–1538. doi:10.1021/ie5035804.
- [55] A. Dore, M.G. Molinu, T. Venditti, G. D'hallewin, Immersion of Lemons into Imazalil Mixtures Heated at 50 °C Alters the Cuticle and Promotes Permeation of Imazalil into Rind Wounds, *J. Agric. Food Chem.* 57 (2009) 623–631. doi:10.1021/jf803085c.
- [56] Extoxnet, Pip - Thiram, (1996). <http://extoxnet.orst.edu/pips/imazalil.htm> (accessed August 23, 2022).
- [57] Cuenca Hidrográfica del Tajo, Plan hidrológico de cuenca 2015-2021, (2015).<https://www.chj.es/es-es/medioambiente/planificacionhidrologica/Paginas/PHC-2015-2021-Plan-Hidrologico-cuenca.aspx> (accessed August 23, 2022).
- [58] Imazalil (Ref: R 023979), (2022). <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/390.htm> (accessed August 23, 2022).
- [59] 409. Imazalil (Pesticide residues in food: 1977 evaluations), (1977).

- <https://inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v077pr31.htm> (accessed August 23, 2022).
- [60] United States Environmental Protection Agency, Fact Sheet for Imazalil, (2005) 7. [https://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/reg\\_actions/reregistration/fs\\_PC-111901\\_1-Feb-05.pdf](https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/fs_PC-111901_1-Feb-05.pdf) (accessed August 23, 2022).
- [61] D.E. Santiago, J. Araña, O. González-Díaz, M.E. Alemán-Dominguez, A.C. Acosta-Dacal, C. Fernandez-Rodríguez, J. Pérez-Peña, J.M. Doña-Rodríguez, Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil, *Appl. Catal. B Environ.* 156–157 (2014) 284–292. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.022>.
- [62] D.E. Santiago, J.M. Doña-Rodríguez, J. Araña, C. Fernández-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Pérez-Peña, A.M.T. Silva, Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: Comparison between commercial and lab-made photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 138–139 (2013) 391–400. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.024>.
- [63] P. Cabras, M. Schirra, F. Pirisi, V. Garau, A. Angioni, Factors Affecting Imazalil and Thiabendazole Uptake and Persistence in Citrus Fruits Following Dip Treatments, *J. Agric. Food Chem.* 47 (1999) 3352–3354. doi:[10.1021/jf990106h](https://doi.org/10.1021/jf990106h).
- [64] D.E. Santiago, M.R. Espino-Estévez, G. V González, J. Araña, O. González-Díaz, J.M. Doña-Rodríguez, Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO<sub>2</sub> photoreactor, *Appl. Catal. A Gen.* 498 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.021>.
- [65] Y. Liu, Y. Zhao, J. Wang, Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects, *J. Hazard. Mater.* 404 (2021) 124191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124191>.
- [66] S. Wang, J. Wang, T. Wang, C. Li, Z. Wu, Effects of ozone treatment on pesticide residues in food: a review, *Int. J. Food Sci. Technol.* 54 (2019) 301–312. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13938>.
- [67] J.L. Acero, F.J. Real, F. Javier Benitez, A. González, Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes, *Water Res.* 42 (2008) 3198–3206. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.03.016>.

- [68] P. Chelme-Ayala, M.G. El-Din, D.W. Smith, Kinetics and mechanism of the degradation of two pesticides in aqueous solutions by ozonation, *Chemosphere*. 78 (2010) 557–562. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.014>.
- [69] J.L. Rodríguez, Catalytic Ozonation as a Promising Technology for Application in Water Treatment: Advantages and Constraints, in: I. Fuentes (Ed.), IntechOpen, Rijeka, 2018: p. Ch. 2. doi:10.5772/intechopen.76228.
- [70] M.I. Maldonado, S. Malato, L.A. Pérez-Estrada, W. Gernjak, I. Oller, X. Doménech, J. Peral, Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 363–369. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.058>.
- [71] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84. doi:10.1080/10643380500326564.
- [72] C. Oliveira, A. Alves, L.M. Madeira, Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent, *Chem. Eng. J.* 241 (2014) 190–199. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.026>.
- [73] N. Oturan, M.A. Oturan, Chapter 8 - Electro-Fenton Process: Background, New Developments, and Applications, in: C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, O.B.T.-E.W. and W.T. Scialdone (Eds.), Butterworth-Heinemann, 2018: pp. 193–221. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00008-0>.
- [74] C.M. Dominguez, N. Oturan, A. Romero, A. Santos, M.A. Oturan, Optimization of electro-Fenton process for effective degradation of organochlorine pesticide lindane, *Catal. Today*. 313 (2018) 196–202. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.028>.
- [75] A.K. Abdessalem, N. Bellakhal, N. Oturan, M. Dachraoui, M.A. Oturan, Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes, *Desalination*. 250 (2010) 450–455. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.072>.
- [76] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry,

- Chem. Rev. 109 (2009) 6570–6631. doi:10.1021/cr900136g.
- [77] H.T. Madsen, E.G. Søgaaard, J. Muff, Study of degradation intermediates formed during electrochemical oxidation of pesticide residue 2,6-dichlorobenzamide (BAM) at boron doped diamond (BDD) and platinum–iridium anodes, *Chemosphere*. 109 (2014) 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.020>.
- [78] E. Guinea, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, P.-L. Cabot, C. Arias, F. Centellas, E. Brillas, Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 2101–2115. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.040>.
- [79] C. Trelu, H. Olvera Vargas, E. Mousset, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical technologies for the treatment of pesticides, *Curr. Opin. Electrochem.* 26 (2021) 100677. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100677>.
- [80] C.M. Dominguez, N. Oturan, A. Romero, A. Santos, M.A. Oturan, Lindane degradation by electrooxidation process: Effect of electrode materials on oxidation and mineralization kinetics, *Water Res.* 135 (2018) 220–230. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.037>.
- [81] D. Vaya, P.K. Surolia, Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: An overview, *Environ. Technol. Innov.* 20 (2020) 101128. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101128>.
- [82] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
- [83] T. Taghizade Firozjaee, N. Mehrdadi, M. Baghdadi, G.R. Nabi Bidhendi, Application of Nanotechnology in Pesticides Removal from Aqueous Solutions - A review, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2018) 43–56. [http://www.ijnnonline.net/article\\_30199.html](http://www.ijnnonline.net/article_30199.html).
- [84] C. Jiang, S.J.A. Moniz, A. Wang, T. Zhang, J. Tang, Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 4645–4660. doi:10.1039/C6CS00306K.
- [85] M.V.B. Zanoni, K. Irikura, J.A.L. Perini, G.G. Bessegato, M.A. Sandoval, R. Salazar, Recent achievements in photoelectrocatalytic degradation of

- pesticides, *Curr. Opin. Electrochem.* 35 (2022) 101020. doi:<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101020>.
- [86] J.F. de Brito, G.G. Bessegato, J.A.L. Perini, L.D. de M. Torquato, M.V.B. Zanoni, Advances in photoelectroreduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons fuels: Contributions of functional materials, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 55 (2022) 101810. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101810>.
- [87] I. Salmerón, P.K. Sharma, M.I. Polo-López, A. Tolosana, S. McMichael, I. Oller, J.A. Byrne, P. Fernández-Ibáñez, Electrochemically assisted photocatalysis for the simultaneous degradation of organic micro-contaminants and inactivation of microorganisms in water, *Process Saf. Environ. Prot.* 147 (2021) 488–496. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.060>.
- [88] Z. Shi, X. Wen, Z. Guan, D. Cao, W. Luo, Z. Zou, Recent progress in photoelectrochemical water splitting for solar hydrogen production, *Ann. Phys. (N. Y.)* 358 (2015) 236–247. <https://doi.org/10.1016/j.aop.2015.04.005>.
- [89] I. Sánchez-Montes, J.F. Pérez, C. Sáez, M.A. Rodrigo, P. Cañizares, J.M. Aquino, Assessing the performance of electrochemical oxidation using DSA® and BDD anodes in the presence of UVC light, *Chemosphere*. 238 (2020) 124575. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124575>.
- [90] E. Roduner, Size matters: why nanomaterials are different, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 583–592. doi:10.1039/B502142C.
- [91] A.N. Banerjee, The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: Focus on TiO<sub>2</sub>-based nanostructures, *Nanotechnol. Sci. Appl.* 4 (2011) 35–65. doi:10.2147/NSA.S9040.
- [92] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology*. 19 (2008) 145605. doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605.
- [93] J.M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube layers as highly efficient photocatalysts, *Small*. 3 (2007) 300–304. doi:10.1002/smll.200600426.
- [94] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959.

doi:10.1021/cr0500535.

- [95] X. Wang, Z. Li, J. Shi, Y. Yu, One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanowires, nanorods, and nanobelts, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9346–9384. doi:10.1021/cr400633s.
- [96] R. Sánchez-Tovar, K. Lee, J. García-Antón, P. Schmuki, Formation of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube or nanosponge morphology determined by the electrolyte hydrodynamic conditions, *Electrochem. Commun.* 26 (2013) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.09.041>.
- [97] S. Hernández, D. Hidalgo, A. Sacco, A. Chiodoni, A. Lamberti, V. Cauda, E. Tresso, G. Saracco, Comparison of photocatalytic and transport properties of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanostructures for solar-driven water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 7775–7786. doi:10.1039/c4cp05857g.
- [98] R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, D.M. García-García, J. García-Antón, Enhancement of photoelectrochemical activity for water splitting by controlling hydrodynamic conditions on titanium anodization, *J. Power Sources.* 286 (2015) 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.174>.
- [99] P.J. Navarro-Gázquez, M.J. Muñoz-Portero, E. Blasco-Tamarit, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón, Synthesis and applications of TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures by ZnO deposition on TiO<sub>2</sub> nanotubes using electrochemical processes, *Rev. Chem. Eng.* (2022). doi:doi:10.1515/revce-2021-0105.
- [100] V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 629–637. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0.
- [101] J.Y. Huang, K.Q. Zhang, Y.K. Lai, Fabrication, modification, and emerging applications of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by electrochemical synthesis: A review, *Int. J. Photoenergy.* 2013 (2013) 761971. doi:10.1155/2013/761971.
- [102] J. Qin, Z. Cao, H. Li, Z. Su, Formation of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with ultra-small pore size, *Surf. Coatings Technol.* 405 (2021) 126661. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126661.
- [103] N.S. Allen, N. Mahdjoub, V. Vishnyakov, P.J. Kelly, R.J. Kriek, The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>),

- Polym. Degrad. Stab. 150 (2018) 31–36.  
doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008.
- [104] J. Yu, B. Wang, Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 295–302. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.003>.
- [105] R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, A. Martínez-Sánchez, E. Blasco-Tamarit, J. García-Antón, Synergistic effect between hydrodynamic conditions during Ti anodization and acidic treatment on the photoelectric properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *J. Catal.* 330 (2015) 434–441. doi:10.1016/j.jcat.2015.08.002.
- [106] R. Sánchez-Tovar, I. Paramasivam, K. Lee, P. Schmuki, Influence of hydrodynamic conditions on growth and geometry of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes and their use towards optimized DSSCs, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 12792. doi:10.1039/c2jm31246h.
- [107] R. Sánchez-Tovar, E. Blasco-Tamarit, R.M. Fernández-Domene, M. Villanueva-Pascual, J. García-Antón, Electrochemical formation of novel TiO<sub>2</sub>-ZnO hybrid nanostructures for photoelectrochemical water splitting applications, *Surf. Coatings Technol.* 388 (2020) 125605. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125605.
- [108] B. Xue, Y. Liang, L. Donglai, N. Eryong, S. Congli, F. Huanhuan, X. Jingjing, J. Yong, J. Zhifeng, S. Xiaosong, Electrodeposition from ZnO nanorods to nano-sheets with only zinc nitrate electrolyte and its photoluminescence, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10317–10321. doi:10.1016/j.apsusc.2011.05.132.
- [109] Y. Liao, K. Zhang, X. Wang, D. Zhang, Y. Li, H. Su, H. Zhang, Z. Zhong, Preparation of ZnO@TiO<sub>2</sub> nanotubes heterostructured film by thermal decomposition and their photocatalytic performances, *RSC Adv.* 8 (2018) 8064–8070. doi:10.1039/c7ra13222k.
- [110] P.J. Navarro-Gázquez, E. Blasco-Tamarit, M.J. Muñoz-Portero, B. Solsona, R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón, Influence of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> concentration during the ZnO electrodeposition on TiO<sub>2</sub> nanosponges used in photoelectrochemical applications, *Ceram. Int.* 48 (2022) 14460–14472. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.339>.

- [111] X. Jiang, L. Xu, W. Ji, W. Wang, J. Du, L. Yang, W. Song, X. Han, B. Zhao, One plus one greater than Two: Ultrasensitive Surface-Enhanced Raman scattering by TiO<sub>2</sub>/ZnO heterojunctions based on Electron-Hole separation, *Appl. Surf. Sci.* 584 (2022) 152609. doi:10.1016/j.apsusc.2022.152609.
- [112] Y. Lou, S. Yuan, Y. Zhao, P. Hu, Z. Wang, M. Zhang, L. Shi, D. Li, A simple route for decorating TiO<sub>2</sub> nanoparticle over ZnO aggregates dye-sensitized solar cell, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 190–196. doi:10.1016/j.cej.2013.06.006.
- [113] Z. Li, L. Yu, H. Wang, H. Yang, H. Ma, TiO<sub>2</sub> passivation layer on ZnO hollow microspheres for quantum dots sensitized solar cells with ron collection, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–14. doi:10.3390/nano10040631.
- [114] A. Iqbal, U. Saidu, S. Sreekantan, M.N. Ahmad, M. Rashid, N.M. Ahmed, W.H. Danial, L.D. Wilson, Mesoporous TiO<sub>2</sub> Implanted ZnO QDs for the Photodegradation of Tetracycline: Material Design, Structural Characterization and Photodegradation Mechanism, *Catalysts*. 11 (2021) 1205. doi:10.3390/catal11101205.
- [115] N. Bai, X. Liu, Z. Li, X. Ke, K. Zhang, Q. Wu, High-efficiency TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites photocatalysts by sol–gel and hydrothermal methods, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 99 (2021) 92–100. doi:10.1007/s10971-021-05552-8.
- [116] D. Gupta, R. Chauhan, N. Kumar, V. Singh, V.C. Srivastava, P. Mohanty, T.K. Mandal, Enhancing photocatalytic degradation of quinoline by ZnO:TiO<sub>2</sub> mixed oxide: Optimization of operating parameters and mechanistic study, *J. Environ. Manage.* 258 (2020) 110032. doi:10.1016/j.jenvman.2019.110032.
- [117] X. Xu, J. Wang, J. Tian, X. Wang, J. Dai, X. Liu, Hydrothermal and post-heat treatments of TiO<sub>2</sub>/ZnO composite powder and its photodegradation behavior on methyl orange, *Ceram. Int.* 37 (2011) 2201–2206. doi:10.1016/j.ceramint.2011.03.067.
- [118] W. Liu, P. Su, S. Chen, N. Wang, Y. Ma, Y. Liu, J. Wang, Z. Zhang, H. Li, T.J. Webster, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes with ZnO nanoparticles to achieve antibacterial properties and stem cell compatibility, *Nanoscale*. 6 (2014) 9050–9062. doi:10.1039/C4NR01531B.
- [119] S. Benkara, S. Zerkout, Preparation and characterization of ZnO nanorods grown into aligned TiO<sub>2</sub> nanotube array, *J. Mater. Environ. Sci.* 1 (2010) 173–178.

- [120] L. Znaidi, Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, *Mater. Sci. Eng. B.* 174 (2010) 18–30. doi:10.1016/j.mseb.2010.07.001.
- [121] T. Georgakopoulos, N. Todorova, K. Pomoni, C. Trapalis, On the transient photoconductivity behavior of sol-gel TiO<sub>2</sub>/ZnO composite thin films, *J. Non. Cryst. Solids.* 410 (2015) 135–141. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2014.11.034.
- [122] S. Moradi, P. Aberoomand-Azar, S. Raeis-Farshid, S. Abedini-Khorrami, M.H. Givianrad, The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposite, *J. Saudi Chem. Soc.* 20 (2016) 373–378. doi:10.1016/j.jscs.2012.08.002.
- [123] C. Yilmaz, U. Unal, Effect of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> concentration in hydrothermal-electrochemical deposition on morphology and photoelectrochemical properties of ZnO nanorods, *Appl. Surf. Sci.* 368 (2016) 456–463. doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.253.
- [124] M. Skompska, K. Zarebska, Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates—a Review, *Electrochim. Acta.* 127 (2014) 467–488. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.049.
- [125] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincot, Temperature effects on ZnO electrodeposition, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2239–2248. doi:10.1016/j.electacta.2004.10.007.
- [126] S. Karuppuchamy, S. Ito, Cathodic electrodeposition of nanoporous ZnO thin films from new electrochemical bath and their photoinduced hydrophilic properties, *Vacuum.* 82 (2008) 547–550. doi:10.1016/j.vacuum.2007.06.002.

# Capítulo 2.

---

Objetivo y plan de trabajo



## Capítulo 2. Objetivo y plan de trabajo

En este capítulo se expondrá el objetivo general y los objetivos específicos en los que se ha basado la presente Tesis Doctoral, y se mostrará un esquema con el plan de trabajo desarrollado.

Mediante esta investigación se pretende plantear una solución para dos de los grandes retos que tiene hoy en día la sociedad. El primero de ellos está relacionado con la dependencia de los combustibles fósiles y con la implementación de un nuevo sistema energético basado en energías renovables. El hidrógeno se plantea como un vector energético que solucionaría la intermitencia en la generación de energía y la variabilidad de la demanda energética, las cuales están retrasando la implementación a gran escala de la mayoría de las energías renovables que se están desarrollando hasta el momento. Por otra parte, el segundo de ellos está relacionado con la contaminación excesiva que la sociedad está generando tanto en las aguas superficiales como subterráneas. Puesto que muchos de los productos químicos que se utilizan en la sociedad tienen efectos tóxicos y nocivos tanto para organismos acuáticos como para los seres humanos, surge la necesidad de desarrollar nuevos sistemas capaces de eliminarlos del agua.

Dada la importancia de la energía solar en España, en esta investigación se propone utilizar fotoánodos híbridos de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  para dos aplicaciones en las que se emplea dicha energía: producción de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis y degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas. De entre todos los semiconductores aptos para ser utilizados como fotoánodos, el  $\text{TiO}_2$  es uno de los candidatos más prometedores. Además, se ha demostrado que al combinarlo con el  $\text{ZnO}$  se mejoran sustancialmente sus propiedades fotoelectroquímicas. Entre los principales parámetros a optimizar se encuentran la resistencia a la transferencia de carga y a la recombinación de pares electrón-hueco y la respuesta fotoelectroquímica. Teniendo en cuenta esto, el **objetivo general** de

## Objetivo y plan de trabajo

---

la presente Tesis Doctoral es el **desarrollo de nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO formadas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas mediante anodizado electroquímico de Ti en condiciones hidrodinámicas de flujo para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas en las áreas energética y medioambiental.**

Para conseguir este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. **Revisión bibliográfica sobre la síntesis de nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO.** Toda investigación parte de analizar y evaluar el estado del arte del tema a investigar para conocer qué ha sido analizado y evaluado y qué falta por investigar. Por este motivo, en primer lugar se realiza una revisión bibliográfica sobre la síntesis de nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO para conocer cómo afectan los distintos parámetros a las características morfológicas, químicas y estructurales y a las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de las nanoestructuras. Aunque esta es la primera vez que se sintetizan nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO a partir de electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado electroquímico de Ti en condiciones hidrodinámicas, se ha hecho una revisión del estado del arte en cuanto a nanoestructuras de este tipo sintetizadas mediante otras metodologías.
2. **Síntesis y optimización de nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO.** En la presente Tesis Doctoral se formaron nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas mediante anodizado electroquímico de Ti en condiciones hidrodinámicas. Puesto que esta es la primera vez que se forman nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO con esta metodología, el primer paso consiste en optimizar las condiciones de electrodeposición de ZnO para mejorar la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras.
3. **Caracterización morfológica, química y estructural de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO.** Las características morfológicas, químicas y estructurales de las nanoestructuras tienen una gran repercusión sobre las propiedades fotoelectroquímicas de los fotocatalizadores. Las

nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  sintetizadas se caracterizan mediante diferentes técnicas de microscopía para evaluar su morfología, estructura cristalina y composición química.

- 4. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .** Las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  son esenciales para estudiar su comportamiento como fotoelectrodos durante las aplicaciones de producción de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis y degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas. Las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se caracterizan mediante técnicas electroquímicas y fotoelectroquímicas para evaluar los procesos de transferencia y transporte de electrones y la generación de portadores de carga mediante irradiación de luz.
- 5. Aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .** Las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se utilizan como fotoánodos durante el proceso de producción de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis, calculándose la producción teórica de hidrógeno obtenida en función de la respuesta fotoelectroquímica, y durante la degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas, obteniéndose las cinéticas de degradación y formación de subproductos en función del tiempo.

En la **Figura 2.1** se muestra un esquema del plan de trabajo desarrollado en la presente Tesis Doctoral.

# Objetivo y plan de trabajo

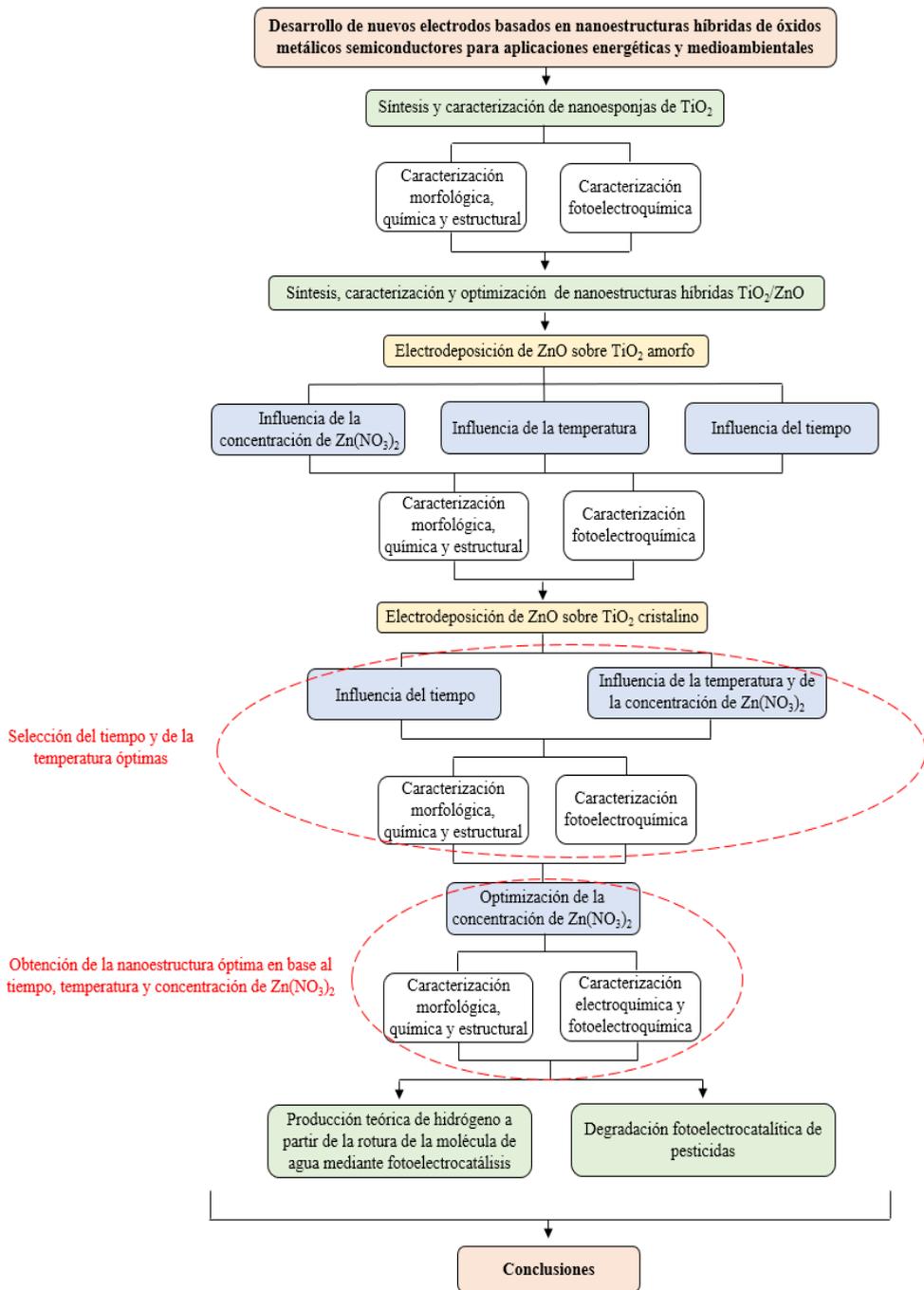


Figura 2.1. Esquema del plan de trabajo de la presente Tesis Doctoral.

# Capítulo 3.

---

Metodología experimental



## Capítulo 3. Metodología experimental

En este capítulo se expondrán los procedimientos llevados a cabo para obtener los resultados de la presente Tesis Doctoral. La metodología experimental se ha dividido en cuatro partes. En la primera parte, se detalla el proceso de síntesis de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . En la segunda parte, se describen las técnicas empleadas para realizar la caracterización morfológica, química y estructural. A continuación, se exponen los procesos y condiciones utilizadas para llevar a cabo la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica. Finalmente, se describe la metodología empleada para llevar a cabo las aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

### 3.1. Síntesis de nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

La síntesis de nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  parte de un trabajo previo del grupo de investigación de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC) en el que se obtuvieron fotocatalizadores híbridos de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  con morfología de nanotubos para aplicaciones fotoelectroquímicas de separación del agua [1]. En ese trabajo se llevó a cabo la síntesis de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante anodizado electroquímico y, posteriormente, se electrodepositó  $\text{ZnO}$  sobre los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Las variables objeto de estudio fueron la concentración de nitrato de zinc (1, 3, y 5 mM) y la temperatura (25, 45, y 65 °C). Una vez finalizada la síntesis, todas las nanoestructuras fueron sometidas a un tratamiento térmico (450 °C) para mejorar su comportamiento fotoelectroquímico. Las nanoestructuras que exhibieron la mayor actividad fotocatalítica fueron las nanoestructuras electrodepositadas a 25 °C con una concentración de nitrato de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) 1 mM.

En la presente tesis se decidió cambiar la morfología del  $\text{TiO}_2$  en forma de nanotubos por una morfología en forma de nanoesponjas, la cual consiste en una red de  $\text{TiO}_2$  fuertemente interconectada que ofrece como ventaja un área específica

considerablemente más alta. La síntesis de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  consta de dos etapas. En la primera de ellas se lleva a cabo la formación de nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ , mientras que en la segunda se realiza la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  ya formadas.

### 3.1.1. Síntesis de nanoesponjas de $\text{TiO}_2$

El proceso de síntesis de nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  puede dividirse en tres partes: 1) En primer lugar se lleva a cabo un tratamiento previo para acondicionar la superficie del titanio metálico para el proceso de anodizado. El acondicionamiento de la superficie consiste en el pulido y limpieza del titanio metálico. 2) A continuación, se lleva a cabo la formación de nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  mediante anodizado electroquímico de barras de titanio. 3) Por último, en el post-anodizado se realiza un tratamiento térmico para mejorar la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras. El tratamiento térmico se lleva a cabo para transformar la estructura amorfa en una estructura cristalina, la cual es indispensable para poder emplear las nanoestructuras sintetizadas como fotocatalizadores.

#### 3.1.1.1. Acondicionamiento de la superficie

Los electrodos de trabajo que se utilizaron como ánodo durante el proceso de anodizado consistieron en barras de titanio (probetas) de unos 8 cm de longitud y 8 mm de diámetro con una pureza del 99.99 %. El anodizado electroquímico se llevó a cabo sobre la cara transversal superior de estas probetas.

Antes de comenzar el proceso de anodizado es necesario acondicionar la superficie de las probetas de titanio metálico. En primer lugar, se realizó el pulido de la superficie a anodizar para eliminar impurezas. Para ello, se utilizó una pulidora modelo Struers LaboPol-21 y lijas de carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) de diferente granulometría (220, 500 y 4000). El pulido de la superficie se realizó hasta alcanzar una superficie espejo totalmente homogénea, comenzando con lijas de menor granulometría (220 y 500) y finalizando con lijas de granulometría 4000, con la cual

se consiguió un acabado tipo espejo. Al finalizar el pulido las muestras se enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire.

El siguiente paso consistió en eliminar tanto las partículas de carburo de silicio (procedentes de las lijas utilizadas durante el pulido de la superficie) como los contaminantes orgánicos que pudieran haber quedado adheridos sobre la superficie espejo de la probeta. Para ello, la cara a anodizar se sumergió en un vaso de precipitados con etanol y se llevó a cabo un tratamiento de ultrasonidos durante 2 minutos. El equipo de ultrasonidos utilizado fue J.P. Selecta Ultrasonidos. Posteriormente, se limpió la superficie con agua destilada y se secó con aire. Por último, se recubrió la superficie externa de las barras de titanio con teflón para evitar su oxidación durante el proceso de anodizado posterior, de manera que solamente quedó expuesta al proceso de anodizado la cara superior de la probeta.

### **3.1.1.2. Anodizado electroquímico**

Una vez acondicionada la superficie del titanio, se llevó a cabo el proceso de anodizado electroquímico. La oxidación anódica o anodizado electroquímico es un proceso mediante el cual se puede modificar la superficie de un material metálico formando una capa de óxido sobre él. Dicha capa se forma a partir de la oxidación del material metálico por efecto del paso de la corriente o potencial aplicado en un electrolito dado. Este proceso ha recibido una amplia atención debido a sus potenciales aplicaciones en el campo de los recubrimientos decorativos, protección y nanotecnología [2].

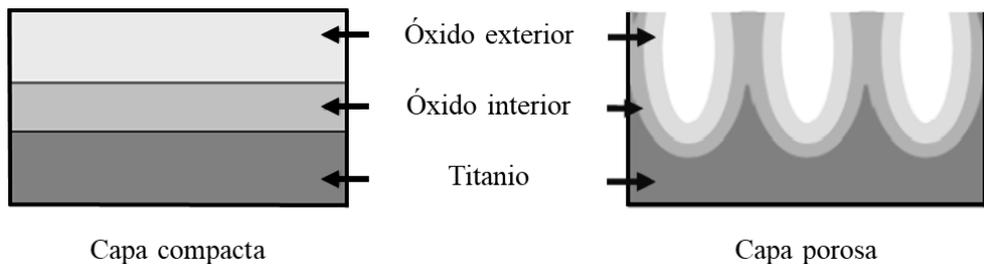
La naturaleza del material metálico y la composición del electrolito empleado tienen una influencia clave en la capa de óxido formada. Durante el proceso de anodizado, el material metálico (en esta investigación el titanio) cumple la función de ánodo, mientras que un metal químicamente estable en ambientes agresivos, como el platino, cumple la función de cátodo. Las propiedades morfológicas, estructurales y electroquímicas de la película de óxido dependerán de los parámetros utilizados durante el proceso de síntesis. El potencial aplicado, tiempo de anodizado y composición del electrolito son los parámetros que más influyen tanto en las

## Metodología experimental

---

propiedades físicas, químicas y estructurales como en la velocidad de crecimiento de la película de óxido.

Mediante el proceso de anodizado se pueden formar dos tipos de capas, una capa compacta o una capa porosa. La capa compacta se origina al utilizar electrolitos en los que la película de óxido es prácticamente insoluble; estas películas son delgadas y dieléctricamente compactas. En cambio, la capa porosa se forma cuando se utilizan electrolitos capaces de disolver la película de óxido, formando poros y/o grietas. En ambos casos, el  $\text{TiO}_2$  estará compuesto por una capa de óxido exterior, adyacente a la interfaz óxido/electrolito, y una capa de óxido interior, adyacente a la interfaz óxido/metal. En la **Figura 3.1** se muestra un esquema de los dos tipos de capas de óxido que pueden formarse al realizar el proceso de anodizado electroquímico sobre titanio metálico.



**Figura 3.1.** Esquema de una capa compacta (izquierda) y una capa porosa (derecha) de óxido de titanio.

El proceso del anodizado electroquímico permite formar una capa de óxido nanoestructurada directamente sobre la superficie del titanio metálico. Para ello, se utiliza una celda de trabajo compuesta por un cátodo (contraelectrodo) y un ánodo (electrodo de trabajo) sumergidos en un electrolito. El electrodo de trabajo (ánodo) se conecta con el terminal positivo de una fuente de alimentación de corriente continua mientras que el contraelectrodo (cátodo) se conecta al terminal negativo. El campo eléctrico generado por la fuente de alimentación impulsa la migración de iones en el electrolito. Cuando el circuito está cerrado, los electrones migran desde el metal conectado al terminal positivo (electrodo de trabajo) hacia el conectado al

negativo (contraelectrodo), lo que impulsa la formación de una capa de óxido en el electrodo de trabajo. La composición del electrolito determina si la película de óxido formada es compacta o porosa. Los óxidos porosos se forman en electrolitos con compuestos muy oxidantes en los que el óxido no solo se deposita sino que también se disuelve.

El procedimiento seguido para la obtención de nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  mediante anodizado de Ti fue optimizado en estudios previos [3–6]. La síntesis de las nanoestructuras se llevó a cabo mediante anodizado electroquímico de barras de titanio en condiciones hidrodinámicas (3000 rpm) en un electrolito de glicerol/agua (60:40 vol.) con una concentración de fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 0.27 M [6]. Durante el anodizado se utilizó una celda electroquímica de dos electrodos con configuración de electrodo de disco rotatorio (RDE) para el ánodo. Como electrodo de trabajo se utilizó la cara pulida de la barra de Ti, cuya superficie expuesta al electrolito fue de  $0.5 \text{ cm}^2$ , y como contraelectrodo una lámina de platino de  $1 \text{ cm}^2$  de área. La **Figura 3.2** muestra un esquema del montaje utilizado durante el anodizado electroquímico de Ti en condiciones hidrodinámicas.

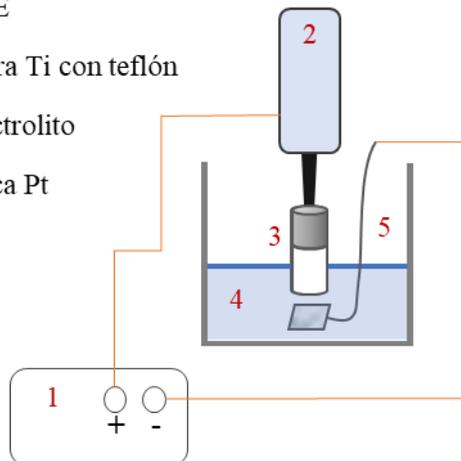
1- Fuente de alimentación

2- RDE

3- Barra Ti con teflón

4- Electrolito

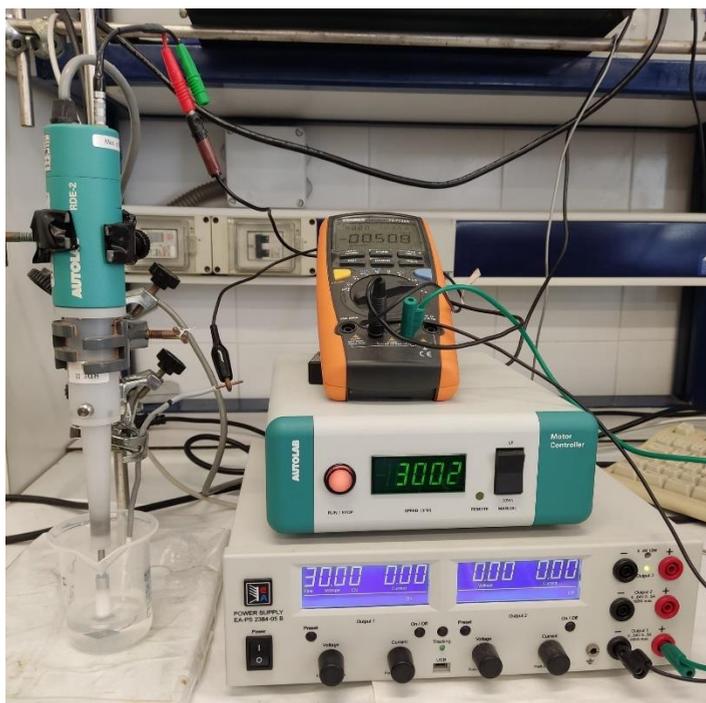
5- Placa Pt



**Figura 3.2.** Esquema de la celda electroquímica durante el anodizado electroquímico de Ti metálico.

## Metodología experimental

El anodizado se llevó a cabo a temperatura ambiente aumentando el potencial de 0 a 30 V a una velocidad de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , y aplicando posteriormente 30 V durante 3 h. Durante el proceso de anodizado se monitorizó la densidad de corriente frente al tiempo. Los parámetros de síntesis de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  no se modificaron debido a que se habían optimizado en estudios anteriores [3–6]. La **Figura 3.3** muestra una imagen del montaje utilizado durante el proceso de anodizado electroquímico de Ti.

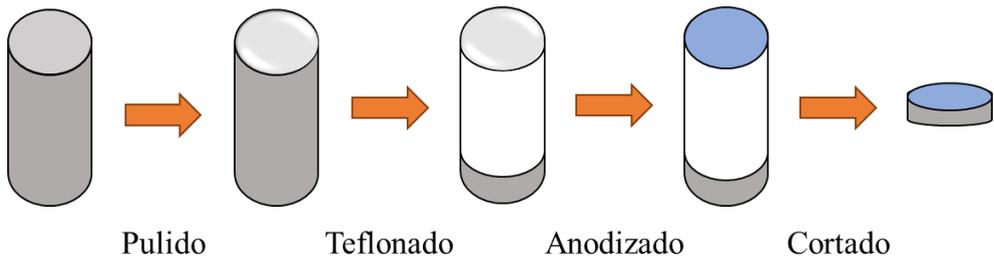


**Figura 3.3.** Montaje utilizado durante el proceso de anodizado electroquímico de Ti.

### 3.1.1.3. Post-anodizado

Tras el proceso de anodizado, las muestras se enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire. A continuación, se realizó el corte de las probetas, ya que de toda la barra de titanio solamente es útil la cara superior en la que se ha formado la nanoesponja de  $\text{TiO}_2$ . Para realizar el corte se utilizó una cortadora Buehler Isomet 4000. Antes de llevar a cabo el corte de las muestras se cubrieron las nanoestructuras

con un capuchón de silicona y se teflonó la unión con el fin de proteger la zona anodizada del líquido refrigerante y de las virutas metálicas que pudieran desprenderse durante el proceso de corte. Las probetas se cortaron transversalmente para obtener discos de aproximadamente 4 mm de espesor. La **Figura 3.4** muestra un esquema del proceso seguido hasta conseguir las muestras de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.4.** Esquema del proceso experimental seguido desde el acondicionamiento de la superficie hasta el corte de las muestras de TiO<sub>2</sub> anodizadas.

Puesto que al finalizar el proceso de anodizado se obtuvo una capa nanoestructurada de TiO<sub>2</sub> amorfo, fue necesario realizar un tratamiento térmico antes de utilizar las nanoestructuras como fotocatalizadores para transformar la estructura amorfa del TiO<sub>2</sub> en una estructura cristalina. La cristalinidad de las nanoestructuras influye tanto en el comportamiento fotoelectroquímico como en la absorción de luz de los fotocatalizadores. La fase cristalina del material semiconductor determina su banda prohibida ( $E_g$ ) y, por tanto, el rango de absorción de luz dentro del espectro solar del fotocatalizador. El valor de la banda prohibida es inversamente proporcional a la longitud de onda de los fotones radiados ( $\lambda$ ), de acuerdo con la Ec. 3.1. De manera que cuanto menor sea la banda prohibida de un material mayor será su rango de absorción dentro del espectro solar.

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ ) y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío ( $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

## Metodología experimental

---

La fase cristalina de los materiales semiconductores se puede controlar con la temperatura del tratamiento térmico. Las fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  más adecuadas para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas son las fases anatasa ( $E_g = 3.2$  eV;  $\lambda = 390$  nm) y rutilo ( $E_g = 3.0$  eV;  $\lambda = 415$  nm). A pesar de que la fase rutilo posee una banda prohibida ( $E_g = 3.0$  eV) ligeramente menor que la fase anatasa ( $E_g = 3.2$  eV), lo que le permite absorber electrones en un rango mayor del espectro solar, la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  es la más adecuada para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas debido a que su tasa de defectos trampas es muy baja, lo que le proporciona un rápido transporte de electrones y, por tanto, una elevada respuesta fotoelectroquímica [5,7–9].

En este trabajo se decidió llevar a cabo un tratamiento térmico a  $450$  °C durante 1 hora para transformar la estructura amorfa de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, y mejorar así la conductividad y la vida útil de los portadores de carga de las nanoestructuras. La rampa de calentamiento empleada para alcanzar los  $450$  °C fue de  $15$  °C/min. En trabajos anteriores se ha demostrado que al realizar el tratamiento térmico en estas condiciones se consigue obtener  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa con un grado de cristalinidad elevado [3,4,6,10,11]. El tratamiento térmico de las muestras se realizó en un horno tubular Carbolite TVS 12/600 (**Figura 3.5**).



**Figura 3.5.** Horno tubular utilizado durante el tratamiento térmico de las nanoestructuras.

### 3.1.2. Electrodeposición de ZnO

El proceso de electrodeposición se basa en recubrir un sustrato metálico con una capa delgada de un material conductor o semiconductor procedente de la reducción electroquímica de iones metálicos presentes en una disolución. La celda electroquímica está compuesta por tres electrodos sumergidos en un electrolito con iones positivos y negativos procedentes de especies químicas que contienen iones metálicos, los cuales actuarán como precursores del compuesto a electrodepositar. El cátodo (electrodo sobre el que se realiza la electrodeposición) se conecta al electrodo de trabajo de un potencióstato, mientras que el contraelectrodo (platino) se conecta como electrodo auxiliar.

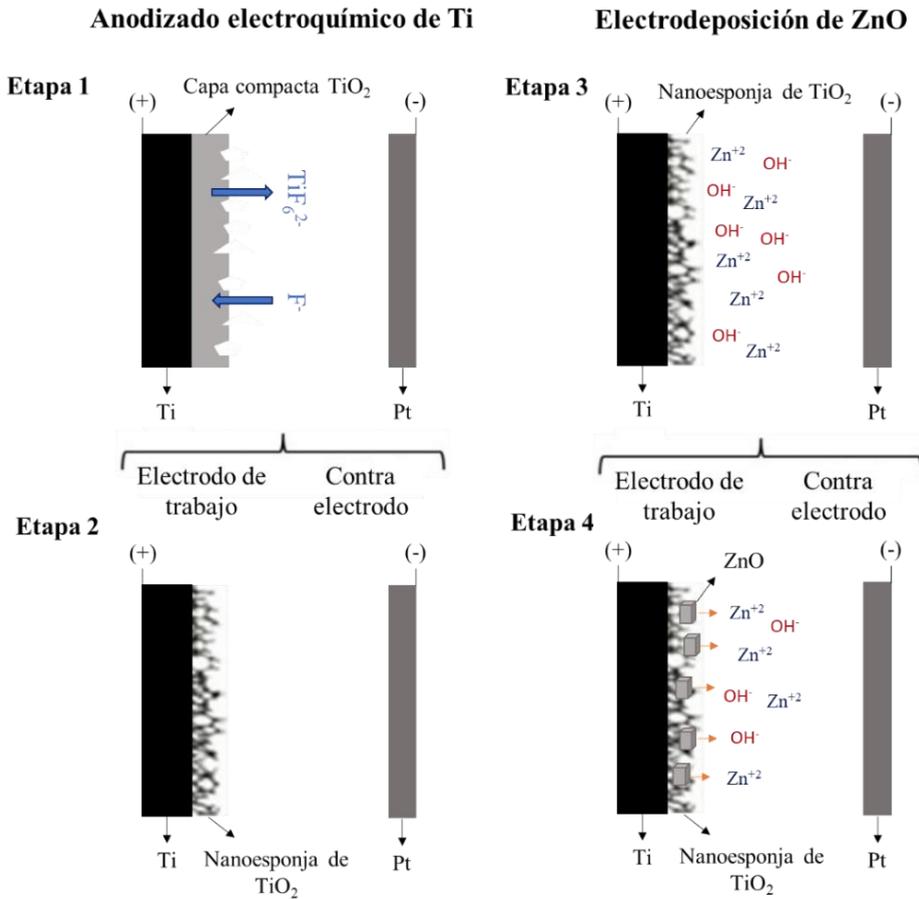
La electrodeposición de ZnO se llevó a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos controlando la temperatura con un baño termostático. En el electrodo de trabajo se situó el electrodo de titanio anodizado, en el auxiliar una punta de platino (Pt) y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) con cloruro potásico (KCl) 3 M. El proceso se realizó utilizando una disolución acuosa de  $Zn(NO_3)_2$  y aplicando un potencial de  $-0.86 V_{Ag/AgCl}$  con un potencióstato Autolab PGSTAT302N. Este potencial se seleccionó en base a diferentes publicaciones en las que se puso de manifiesto que la formación de ZnO utilizando como precursor  $Zn(NO_3)_2$  se lleva a cabo de forma óptima en un rango de potenciales comprendido entre  $-0.8$  y  $-1.2 V_{Ag/AgCl}$  (KCl 3M). En este rango de potenciales el crecimiento del ZnO tiene lugar en su fase cristalina wurtzita [1,12–15]. Al utilizar potenciales superiores a  $-0.8 V_{Ag/AgCl}$  (KCl 3M) la formación de ZnO no se lleva a cabo eficientemente debido a la baja densidad de corriente del proceso. Sin embargo, al utilizar potenciales iguales o inferiores a  $-1.3 V_{Ag/AgCl}$  (KCl 3M), la densidad de corriente aumenta excesivamente, resultando en la formación de Zn metálico [16,17].

El mecanismo de formación de ZnO a partir de  $Zn(NO_3)_2$  puede resumirse de acuerdo con las siguientes reacciones (Ec. 3.2 a Ec. 3.6):





La formación de ZnO consiste en la capacidad de generar iones  $\text{OH}^-$  en una disolución acuosa que contenga iones de zinc ( $\text{Zn}^{+2}$ ). Los iones  $\text{OH}^-$  se generan sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  a partir de la reducción de precursores como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  [1,18–20]. El uso de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  permite tener en una misma disolución iones de  $\text{Zn}^{+2}$  y nitratos (Ec. 3.2). La reducción de nitratos a nitritos (Ec. 3.3) está catalizada por los iones  $\text{Zn}^{+2}$ . Los nitritos se adsorben sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  liberando iones  $\text{OH}^-$ , que precipitarán junto con los iones  $\text{Zn}^{+2}$  para formar el complejo  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (Ec. 3.4). Posteriormente, se produce la deshidratación espontánea del hidróxido de zinc transformándolo en ZnO (Ec. 3.5). La Ec. 3.6 incluye la reacción global de todo el proceso de electrodeposición descrito. La **Figura 3.6** muestra un esquema del mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  mediante anodizado electroquímico de Ti y posterior electrodeposición de ZnO.



**Figura 3.6.** Esquema del mecanismo de crecimiento del TiO<sub>2</sub> y del ZnO.

Una de las ventajas de realizar la electrodeposición de ZnO mediante este método es que en diferentes investigaciones [14,15,21] se ha demostrado que el ZnO electrodepositado posee una estructura cristalina al llevar a cabo el proceso de electrodeposición en determinadas condiciones, lo cual favorece al comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras sintetizadas. El mecanismo de reacción descrito en las Ec. 3.2 a 3.5 está fuertemente influenciado por la temperatura. La reacción de deshidratación del Zn(OH)<sub>2</sub> (Ec. 3.5) es termodinámicamente más favorable a medida que aumenta la temperatura de electrodeposición. Para temperaturas inferiores a aproximadamente 70 °C la formación de ZnO se lleva a cabo a partir del precursor Zn(OH)<sub>2</sub> (Ec. 3.5). Sin embargo, para temperaturas

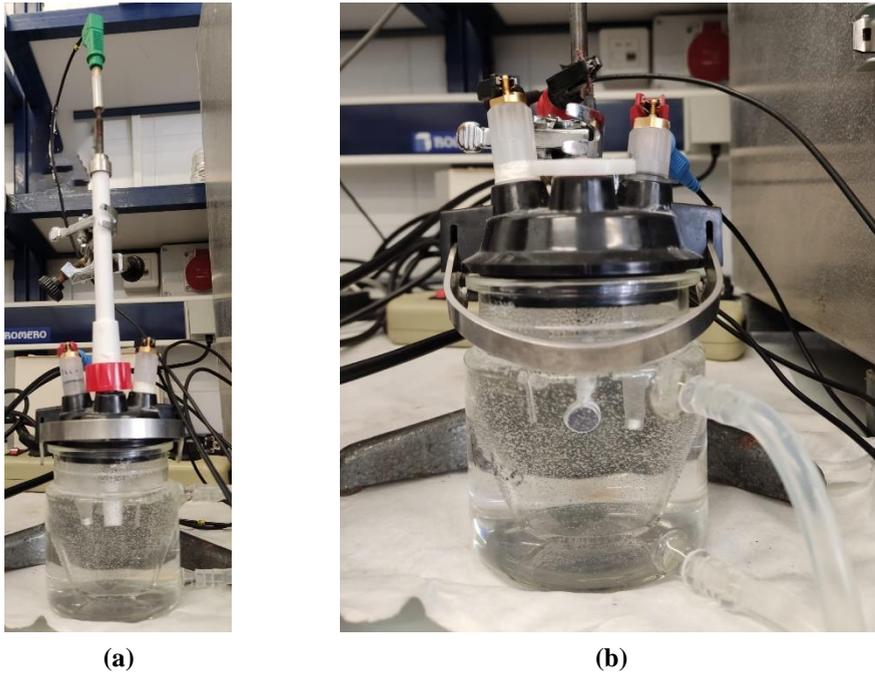
## Metodología experimental

---

superiores a 70 °C, la formación de ZnO se lleva a cabo directamente sobre el sustrato. El cambio en el mecanismo de formación se atribuye a la mayor estabilidad del ZnO a temperaturas elevadas [14,21].

En esta investigación se llevó a cabo el proceso de electrodeposición de ZnO sobre TiO<sub>2</sub> amorfo (antes de realizar el tratamiento térmico) y sobre TiO<sub>2</sub> cristalino (después de realizar el tratamiento térmico) para comprobar cómo influía el sustrato sobre el que se electrodepositó el ZnO sobre el comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO. Con el fin de determinar las condiciones de electrodeposición óptimas, se realizó un estudio sobre la influencia de la temperatura de electrodeposición (25 °C, 65 °C y 75 °C), la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.5 – 60 mM) y el tiempo de electrodeposición (15, 30 y 60 min). El único parámetro que no se modificó fue el potencial de electrodeposición (-0.86 V<sub>Ag/AgCl</sub>) debido a que en diferentes trabajos se ha demostrado que el potencial óptimo se sitúa entre -0.8 y -1 V<sub>Ag/AgCl</sub> [1,17,22–24].

La **Figura 3.7** muestra imágenes del montaje de la celda electroquímica utilizada durante el proceso de electrodeposición de ZnO sobre TiO<sub>2</sub> amorfo (**Figura 3.7 (a)**) y TiO<sub>2</sub> cristalino (**Figura 3.7 (b)**).



**Figura 3.7.** Montaje de la celda electroquímica utilizada durante la electrodeposición de ZnO sobre (a)  $\text{TiO}_2$  amorfo y (b)  $\text{TiO}_2$  cristalino.

Las temperaturas de electrodeposición empleadas para realizar el análisis de la influencia de la temperatura se seleccionaron de acuerdo con diferentes publicaciones [1,15,19,25–28]. Según estos estudios la reacción de formación de ZnO a partir de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (Ec. 3.6) es muy lenta a bajas temperaturas ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), siendo extremadamente rápida a temperaturas superiores a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Esto se debe a que la formación de ZnO comienza a ser más favorable que la formación de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (Ec. 3.4) a temperaturas superiores a  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que en la Ec. 3.5 la energía libre disminuye al aumentar la temperatura. Por tanto, en esta investigación se decidió seleccionar una temperatura a partir de la cual la formación de ZnO se llevara a cabo directamente sobre el sustrato sin necesidad de que el ZnO se forme a partir del precursor  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ( $75\text{ }^\circ\text{C}$ ), una temperatura en la que la formación de ZnO se lleve a cabo a partir del precursor  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ( $65\text{ }^\circ\text{C}$ ) y la temperatura ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ).

### - Electrodeposición de ZnO sobre TiO<sub>2</sub> amorfo

En primer lugar, se llevó a cabo la metodología experimental desarrollada en una investigación previa mediante la electrodeposición de ZnO sobre nanotubos de TiO<sub>2</sub> amorfo (antes del tratamiento térmico) [1]. En dicha investigación se varió la temperatura (25, 45 y 65 °C) y la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1, 3 y 5 mM), obteniéndose los mejores resultados al realizar la electrodeposición de ZnO a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 1 hora.

En esta primera serie de ensayos se realizó la electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> amorfo (antes del tratamiento térmico). Para ello, se varió la temperatura de electrodeposición (25, 65 y 75 °C), la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.5, 1, 5 y 10 mM) y el tiempo de electrodeposición (15, 30 y 60 min). Los electrodos de trabajo utilizados fueron las probetas donde se sintetizaron las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> (antes de realizar el corte de las muestras). Antes de comenzar la electrodeposición se recubrió la superficie lateral de las probetas con teflón para aislar la zona, de manera que solamente quedaron en contacto con el electrolito las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas previamente.

Al finalizar el proceso de electrodeposición, las muestras fueron calentadas a 450 °C durante 1 hora para convertir la estructura amorfa de las nanoestructuras en una estructura cristalina, necesaria para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas [3,5,6].

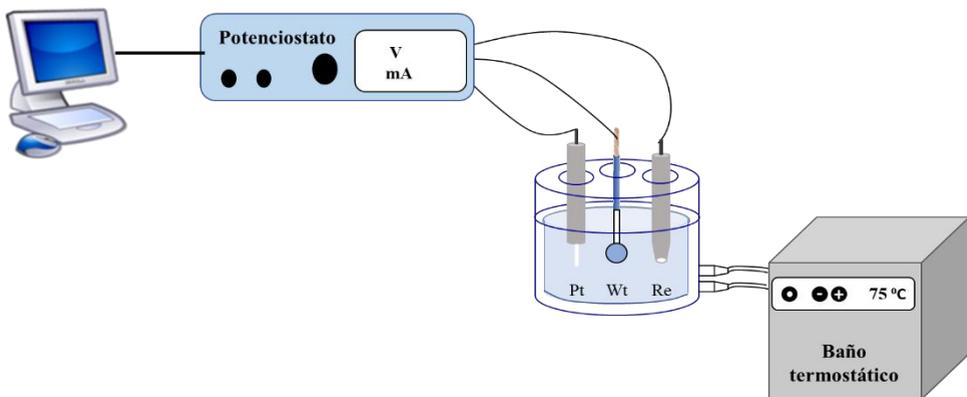
### - Electrodeposición de ZnO sobre TiO<sub>2</sub> cristalino

En esta segunda serie de ensayos se llevó a cabo la electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino, después de realizar el tratamiento térmico a 450 °C durante 1 hora. Dado que antes de llevar a cabo el recocido de las nanoestructuras es necesario cortar discos de unos 4 mm de espesor, hubo que acondicionar las muestras antes de realizar la electrodeposición de ZnO. El electrodo de trabajo se preparó uniendo la base de los discos donde se sintetizaron las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> a un cable de cobre mediante cinta adhesiva de cobre. Posteriormente, se teflonó toda el área de alrededor de la muestra de manera que solamente quedó expuesta al electrolito la superficie con las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> (**Figura 3.8**).



**Figura 3.8.** Esquema del electrodo de trabajo empleado para electrodepositar ZnO sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino.

Una vez acondicionados los electrodos de trabajo, se estudió la influencia de la temperatura de electrodeposición (25, 65 y 75 °C), la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.5, 1, 3, 5 y 10 mM) y el tiempo de electrodeposición (15, 30 y 60 min) sobre la actividad fotoelectroquímica de las muestras. La **Figura 3.9** muestra un esquema del montaje empleado.



**Figura 3.9.** Esquema de la celda electroquímica empleada para llevar a cabo la electrodeposición de ZnO sobre las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .

A continuación, tras finalizar esta serie de ensayos y a la vista de los resultados obtenidos, se fijaron los parámetros de temperatura (75 °C) y tiempo (15 min) y se analizó la influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  en el rango de concentraciones de 10 a 60 mM. En la **Tabla 3.1** se muestra un resumen de todas las condiciones de electrodeposición utilizadas durante la síntesis de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  mediante electrodeposición de ZnO sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo y cristalino.

**Tabla 3.1.** Parámetros variables durante la electrodeposición de ZnO.

TiO <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	Concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mM)
Amorfo	25	0.5
		1
		5
		10
	65	0.5
		1
		5
		10
	75	0.5
		1
		5
		10
Cristalino	25	0.5
		1
		3
		5
	65	0.5
		1
		3
		5
	75	0.5
		1
		3
		5
		10
		10
		20
		30
40		
50		
60		

## **3.2. Caracterización morfológica, química y estructural**

Una vez formadas las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se realizó una caracterización morfológica, química y estructural con el fin de evaluar las características intrínsecas de las nanoestructuras formadas. La morfología de las nanoestructuras se caracterizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) con Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y TEM de alta resolución (HRTEM) con EDX incorporado.

La estructura cristalina de las muestras de  $\text{TiO}_2$  fue analizada mediante Espectroscopía Láser Confocal Raman. Además, el microscopio Raman utilizado posee un Microscopio de Fuerza Atómica que permitió medir la rugosidad de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  y de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  mediante el cálculo del parámetro  $S_a$  (altura media aritmética de la superficie) y el parámetro  $S_q$  (raíz cuadrada media).

Para verificar la formación de  $\text{ZnO}$ , además de utilizar la técnica EDX, también se utilizó la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y la Difracción de Rayos X (DRX), que permitió identificar la composición de las fases de los cristales y obtener el tamaño del cristal de las nanoestructuras.

Finalmente, también se realizaron mediciones de Espectroscopía UV-Visible para medir la variación de la banda prohibida de las nanoestructuras en función de la cantidad de  $\text{ZnO}$ .

A continuación, se realizará una descripción de cada una de las técnicas de caracterización morfológica, química y estructural empleadas.

### **3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)**

La morfología de las nanoestructuras se caracterizó mediante FE-SEM. La tecnología FE-SEM es la herramienta más utilizada a la hora de caracterizar la

## Metodología experimental

---

superficie de los nanomateriales debido a que con esta técnica se pueden obtener imágenes de elevada resolución. La calidad de la imagen es muy superior a la obtenida con otras técnicas como la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) debido a que el haz de electrones originado mediante FE-SEM es aproximadamente 1000 veces menor que el originado mediante SEM. Lo que proporciona una imágenes más claras y con una resolución espacial mayor [29].

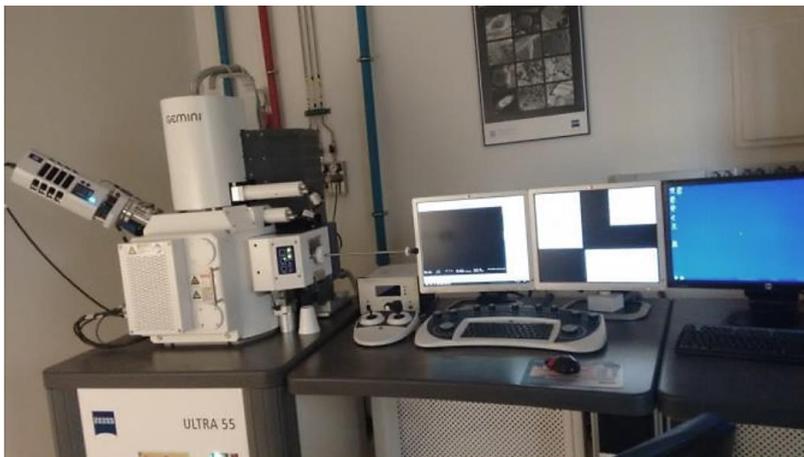
Las imágenes de la morfología de las nanoestructuras se adquirieron con un Microscopio Electrónico de Barrido Zeiss Ultra 55 a 5000, 10000, 15000, 30000 y 50000 aumentos, utilizando un voltaje de aceleración de 2 kV con el detector de electrones secundarios SE2. El equipo utilizado contaba con los siguientes detectores:

- Detector de electrones secundarios (SE2): Permite obtener imágenes de la topografía de la superficie con una gran profundidad de campo.
- Detector de electrones secundarios (in-lens): Es muy sensible a las características superficiales y permite obtener imágenes de elevada resolución.
- Detector de electrones retrodispersados (AsB): Se utiliza para observar cambios en la composición de la muestra, ya que es muy sensible a la variación del número atómico de los elementos presentes.
- Detector de electrones retrodispersados (in lens EsB): Es el detector de electrones retrodispersados que ofrece el mayor contraste en función del número atómico.
- Detector de energía dispersiva de Rayos X (EDX): Proporciona información analítica y cuantitativa de los elementos presentes en la superficie de la muestra.

La Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) proporciona información topográfica y elemental. Su funcionamiento consiste en realizar un barrido de la superficie de la muestra con un haz de electrones monitorizando la información en función de los detectores empleados. Las imágenes se obtienen por efecto de los electrones secundarios o electrodispersados generados al incidir el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Los electrones

incidentes pueden ser absorbidos, transmitidos, reflejados o dispersados por la muestra [30,31].

La principal diferencia entre la Microscopía Electrónica de Barrido Convencional (SEM) y la Emisión de Campo SEM (FE-SEM) reside en el sistema de generación de electrones. La tecnología FE-SEM emplea un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de baja y alta energía muy focalizados, lo que permite trabajar a potenciales muy bajos (0.2 – 5 kV) minimizando los efectos de carga en especímenes no conductores y evitando daños en muestras sensibles. En comparación con la Microscopía Electrónica de Barrido Convencional (SEM), la Emisión de Campo SEM (FE-SEM) produce imágenes más claras y menos distorsionadas electrostáticamente con una resolución espacial de tres a seis veces mayor. Otra característica destacada de la tecnología FE-SEM es que posee detectores dentro de la lente (in-lens), los cuales son esenciales para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración [29,30,32]. La **Figura 3.10** muestra el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo utilizado durante la caracterización morfológica de las nanoestructuras.



**Figura 3.10.** Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo ZEISS ULTRA 55.

### **3.2.2. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)**

Además, el FE-SEM contaba con Energía Dispersiva de Rayos X (EDX). La tecnología EDX se empleó para identificar los elementos que formaban las nanoestructuras. El análisis de la composición y distribución de elementos presentes en las muestras se realizó a un potencial de aceleración de 20 kV.

La Energía Dispersiva de Rayos X identifica la composición elemental de los materiales a través de las imágenes obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido. Es capaz de detectar todos los elementos que tengan un número atómico mayor que el boro. A medida que el haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra genera Fluorescencia de Rayos X en función del número atómico de los elementos presentes. La energía generada es característica de cada elemento químico, proporcionando información cualitativa y cuantitativa de puntos, líneas o áreas de interés. El sistema de microanálisis es el encargado de recoger los rayos X, clasificarlos por energía e identificar los elementos correspondientes a cada uno de los picos obtenidos en la distribución de energía. Esta técnica permite realizar un análisis cuantitativo que muestre la composición de la muestra. Además, también permite realizar mapeos de la superficie para analizar la distribución de los elementos sobre la muestra [31–33].

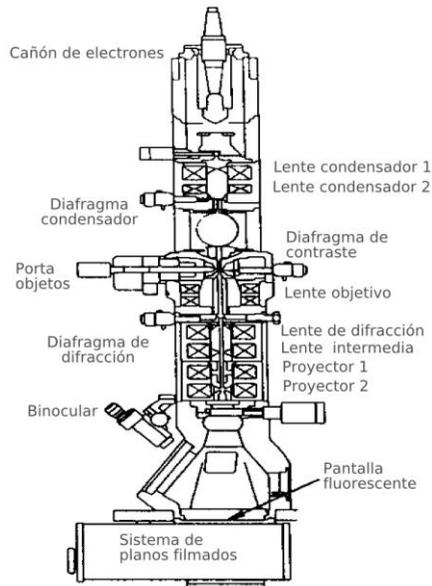
### **3.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

La morfología de las nanoestructuras también se caracterizó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y TEM de alta resolución (HRTEM) con EDX incorporado. Las mediciones de TEM se realizaron utilizando un microscopio FEI Field Emission Gun (FEG) TECNAI G2 F20 S-TWIN trabajando a 200 kV. Para los experimentos con TEM, se cortó una pieza de las muestras y se depositó sobre una película de carbono perforada apoyada sobre una rejilla de cobre.

La característica distintiva de la Microscopía Electrónica de Transmisión es su capacidad para formar imágenes en regiones localizadas. Proporciona una visión de las variaciones en la estructura de una región a otra y las interfaces entre ellas. TEM

juega un papel importante siempre que las propiedades macroscópicas estén controladas o influenciadas por defectos o interfaces [34].

El Microscopio Electrónico de Transmisión es un instrumento que emplea los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones acelerados colisiona sobre la superficie de una muestra. Los electrones pueden acelerarse y enfocarse con precisión mediante campos electromagnéticos interactuando fuertemente con la materia para proporcionar información sobre materiales con estructura nanométrica. Cuando los electrones colisionan con la muestra, parte de ellos son dispersados selectivamente en función del grosor y del tipo de átomos que forman la superficie. Todos ellos son conducidos y modulados por lentes para formar imágenes de miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. Como resultado se obtienen imágenes con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. Además, para el caso de muestras cristalinas puede obtenerse un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto de un punto central que aporta información sobre la orientación y estructura de los cristales [34,35]. La **Figura 3.11** muestra un esquema del TEM convencional. La muestra se ilumina a través de una apertura de condensador y los electrones transmitidos son recogidos por la lente objetivo y recombinados en una imagen. Las lentes condensadoras se encargan de la recolección inicial del haz de electrones, las lentes objetivo de focalizar el haz de electrones sobre la muestra y las de proyección se encargan de expandir el haz de electrones reflejado hacia el dispositivo de visualización. Los detectores captan la señal para formar una imagen píxel a píxel a medida que se escanea la muestra. Los defectos de los cristales como dislocaciones, precipitados, interfaces y muchos detalles de la estructura atómica pueden obtenerse mediante un análisis detallado del contraste de la imagen [34].



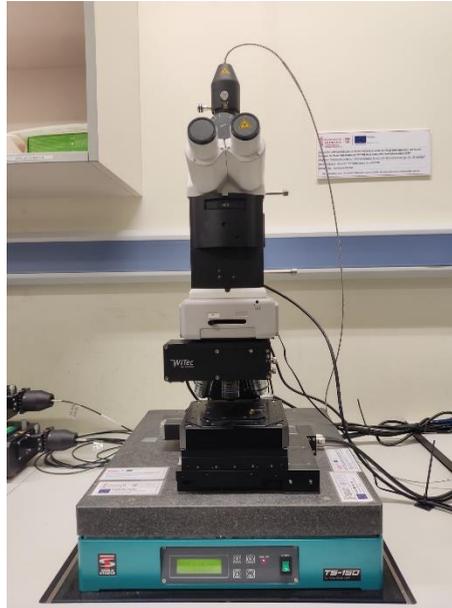
**Figura 3.11.** Esquema del TEM convencional [36].

El haz de electrones se enfoca en un haz pequeño, delgado y de gran precisión utilizando un cañón y una lente en el condensador. Este haz está restringido por la apertura del condensador, que excluye los electrones de alto ángulo. A continuación, el rayo golpea la muestra y partes de él se transmiten según el grosor y la transparencia electrónica de la muestra. La porción transmitida es enfocada por la lente del objetivo en una imagen en la pantalla de fósforo o en la cámara del dispositivo de carga acoplada (CCD). La imagen pasa por la columna a través de las lentes intermedia y del proyector hasta golpear la pantalla de fósforo generando luz, lo que permite al usuario ver la imagen. Las áreas más oscuras de la imagen representan aquellas áreas de la muestra a través de las cuales se transmiten menos electrones, mientras que las áreas más claras de la imagen representan aquellas áreas de la muestra a través de las cuales se transmitieron más electrones.

### 3.2.4. Espectroscopía Láser Confocal Raman

La estructura cristalina de las muestras de  $\text{TiO}_2$  fue analizada con un Microscopio Láser Confocal Raman Witec alpha300R (**Figura 3.12**) utilizando un láser azul

(488 nm) y una potencia de  $420 \mu\text{W}$ . Con este equipo se evaluó la estructura amorfa y cristalina de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  antes y después del tratamiento térmico con el fin de estudiar cómo afecta el tratamiento térmico a la estructura cristalina de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 3.12.** Microscopio Láser Confocal Raman.

La espectroscopía Raman se utiliza ampliamente para proporcionar información sobre estructuras químicas y formas físicas. Es una técnica no destructiva mediante la cual se puede analizar la composición y la estructura cristalina de las nanoestructuras. Su funcionamiento es relativamente sencillo en la que los parámetros variables del instrumento son pocos, la manipulación espectral es mínima y una simple interpretación de los datos puede ser suficiente. Se basa en estudiar los momentos vibracionales, rotacionales y de baja frecuencia.

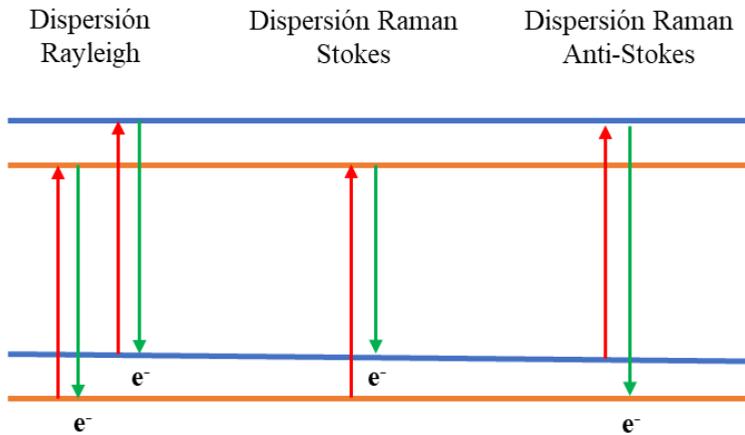
Cuando los fotones de la luz interactúan con la materia pueden absorberse, dispersarse, o pueden no interactuar con el material y atravesarlo directamente. Si la energía de un fotón incidente corresponde a la brecha de energía entre el estado fundamental de una molécula y un estado excitado, el fotón puede ser absorbido y la molécula promovida al estado excitado de mayor energía. Sin embargo, también es

posible que el fotón interactúe con la molécula y se disperse. En este caso, no es necesario que el fotón tenga una energía que coincida con la diferencia entre dos niveles de energía de la molécula. La diferencia de frecuencia entre los fotones dispersos y la fuente de radiación se relaciona con las propiedades de vibración y/o rotación de las moléculas de estudio [37–39].

La espectroscopía Raman utiliza una sola frecuencia de radiación procedente de un láser para irradiar la muestra y es la radiación dispersada por la molécula la que se detecta. El fundamento de esta técnica se basa en la interacción de un haz de luz monocromática con un conjunto de moléculas, provocando la distorsión (polarización) de la nube de electrones alrededor de los núcleos para formar estados de corta duración. Los cambios de energía que se detectan en la espectroscopía vibratoria son los necesarios para provocar el movimiento nuclear. El fenómeno de dispersión se basa en estudiar los cambios energéticos que sufre un electrón al incidir un fotón sobre la materia. Este proceso puede dar lugar a dos estados diferentes. El primero de ellos se denomina dispersión elástica o dispersión de Rayleigh y sucede cuando el electrón excitado se relaja hasta su estado energético inicial emitiendo un fotón de la misma longitud de onda que el fotón incidente. En este proceso ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético. Sin embargo, si se induce el movimiento nuclear durante el proceso de dispersión, la energía se transferirá del fotón incidente a la molécula o de la molécula al fotón dispersado. En estos casos, el proceso es inelástico y la energía del fotón disperso es diferente de la del fotón incidente, es decir, cuando el electrón se relaja emite un fotón con un estado energético de longitud de onda distinta a la del fotón inicial. Este fenómeno se denomina dispersión Raman [37–43].

A su vez, la dispersión Raman se divide en dos subfenómenos. Por un lado se puede dar la dispersión Raman Stokes, en la cual el electrón excitado vuelve a un estado con mayor energía que el inicial donde la frecuencia del fotón dispersado es menor a la del incidente, produciéndose una transferencia de energía desde el fotón a la molécula. Por otro lado, cuando el electrón excitado vuelve a un estado con menor energía que el inicial se denomina dispersión Raman Anti-Stokes. En este caso la frecuencia del fotón dispersado es mayor a la del incidente, lo que produce una transferencia de energía desde la molécula al fotón [39]. En la **Figura 3.13** se

muestra un diagrama de las diferentes formas de dispersión que se pueden dar cuando un fotón interactúa con la materia.



**Figura 3.13.** Diagrama de las formas de dispersión de la luz al incidir sobre la materia.

La dispersión de la luz es característica de la estructura química y del estado físico de la muestra. Además, es independiente de la radiación incidente. Por tanto, la espectroscopía Raman permite analizar la composición y la estructura cristalina de las muestras mediante la comparación de los resultados obtenidos con patrones. Los resultados obtenidos mediante Raman consisten en espectros de intensidad en función del desplazamiento, el cual hace referencia a la diferencia de frecuencia entre la radiación incidente y la dispersada.

### 3.2.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La rugosidad de las nanoestructuras se midió con un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Witec alpha300A. El AFM se encuentra integrado en el Microscopio Láser Confocal Raman (**Figura 3.12**), lo que permite la obtención de imágenes de alta resolución. La rugosidad se evaluó mediante el cálculo del parámetro  $S_a$  (altura media aritmética de la superficie) y el parámetro  $S_q$  (raíz cuadrada media). Las muestras se midieron con el modo AC (régimen de contacto intermitente) con un cantiléver oscilante a 0.5 V.

## Metodología experimental

---

La Microscopía de Fuerza Atómica permite obtener imágenes de casi cualquier tipo de superficie. Es una técnica ideal para caracterizar nanoestructuras. Ofrece información tanto cualitativa como cuantitativa sobre el tamaño, morfología y rugosidad de las muestras. Permite caracterizar una amplia gama de tamaños de partículas en el mismo escaneo (desde 1 nm hasta 8  $\mu\text{m}$ ). A diferencia del microscopio electrónico, que proporciona imágenes en 2D, el AFM permite obtener imágenes en 3D, de manera que se puede cuantificar la altura de nanopartículas y la rugosidad de las muestras. Con un SEM/TEM, en general, solamente se pueden obtener imágenes en 2D [44,45].

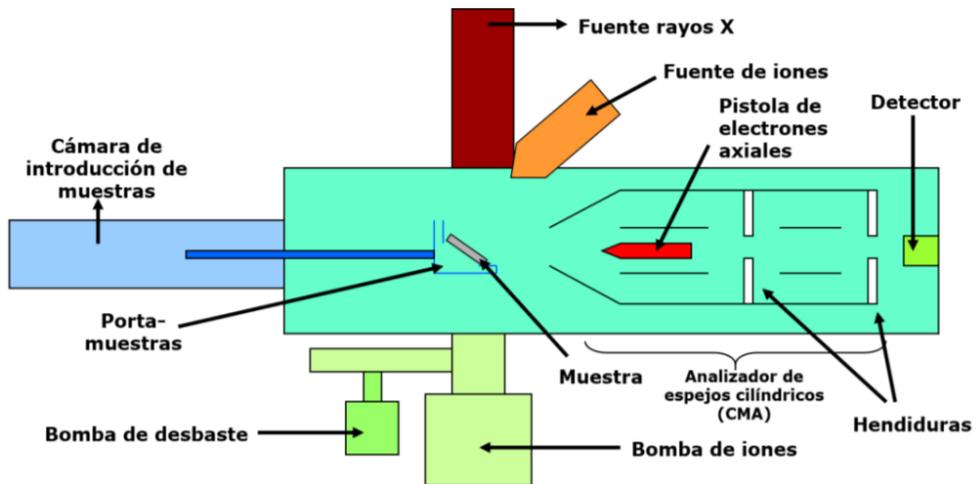
El funcionamiento del AFM se basa en medir y localizar diferentes fuerzas entre las nanoestructuras y la punta del AFM, como por ejemplo las fuerzas de Van der Waals. El AFM consiste en una punta afilada de aproximadamente 10 a 20 nm de diámetro, unida a un voladizo. La punta se mueve en respuesta a las interacciones que existen entre la punta y la superficie. Este movimiento se mide enfocando un rayo láser con un fotodiodo [45].

El AFM posee dos modos de funcionamiento básicos, el modo de contacto y el intermitente. En el modo de contacto la punta está en contacto permanente con la superficie, mientras que en el modo intermitente el voladizo se hace vibrar de modo que la punta solo está en contacto intermitente con la superficie. El modo intermitente es el más utilizado para la obtención de imágenes, mientras que el modo de contacto suele estar reservado para aplicaciones especializadas, como las mediciones de fuerza. La obtención de imágenes con el modo intermitente ayuda a reducir las fuerzas asociadas con el movimiento de la punta. El vértice de la punta detecta átomos individuales en la superficie que provocan interacciones químicas alterando delicadamente la frecuencia de vibración de la punta [46].

### **3.2.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

La formación de ZnO se verificó mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) utilizando un equipo Thermo Scientific. Los espectros de XPS se recogieron utilizando radiación monocromatizada de Al-K (1486.6 eV) produciendo puntos de rayos X con forma elíptica con una longitud de eje mayor de 400  $\mu\text{m}$  a 3

mA x 12 kV. Las energías del paso de exploración del XPS fueron 200 eV para medir toda la banda de energía y 50 eV para medir elementos de forma selectiva. Además, las condiciones de vacío para realizar las mediciones fueron de Ultra-alto vacío, es decir, la presión de vacío fue menor o igual a  $5 \cdot 10^{-8}$  mBar. La **Figura 3.14** muestra un esquema del equipo de análisis XPS utilizado.



**Figura 3.14.** Esquema del equipo utilizado durante el análisis XPS de las nanoestructuras [47].

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) es una técnica analítica de superficies que permite determinar la composición y los estados de unión de los compuestos que forman un material a partir del análisis de los estados electrónicos del núcleo y su valencia (electrones de enlace). Su funcionamiento se basa en la expulsión de electrones de una superficie cuando los fotones inciden sobre ella. Los electrones expulsados poseen una energía cinética (o energía de enlace) que es característica para cada elemento y estado químico. De esta forma, el análisis XPS permite obtener información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en las nanoestructuras.

Es la técnica de análisis de superficies más utilizada porque se puede aplicar a una amplia gama de materiales y proporciona información valiosa sobre el estado químico y electrónico de la materia, su composición elemental y su fórmula

## Metodología experimental

---

empírica. La técnica XPS proporciona información muy valiosa sobre las capas superficiales o las películas delgadas que componen un material. La información que proporciona es muy importante para muchas aplicaciones industriales y de investigación en las que la composición de la superficie juega un papel fundamental en el rendimiento del material durante su uso, como es el caso de los nanomateriales [48].

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X ha sido una herramienta importante en el avance de la nanotecnología debido a que puede detectar la presencia y concentraciones relativas de elementos. Además, también permite detectar posibles contaminaciones o impurezas que puedan introducirse durante la síntesis de los nanomateriales. Los escaneos de alta resolución de energía proporcionan información sobre el estado químico o el entorno químico local de los átomos en la muestra [49].

Los espectros XPS se obtienen irradiando una muestra sólida con rayos X (normalmente rayos Al K- $\alpha$  o Mg K- $\alpha$ ) y midiendo la energía cinética de los electrones que se emiten desde los 1 a 10 nm superiores del material que se está investigando. Cuando los electrones de la muestra absorben suficiente energía, son expulsados con una determinada energía cinética. La energía de esos electrones expulsados depende de la energía del fotón y de la energía de enlace del electrón, y es analizada por un detector produciendo un gráfico de energías y números relativos de electrones. Los electrones de diferentes energías siguen diferentes caminos a través del detector, lo que permite diferenciarlos y producir espectros. Los electrones que están en orbitales más alejados del núcleo requieren menos energía para expulsarlos. Además, los electrones contenidos en diferentes subcapas (s, p, d, etc.) también poseen diferentes energías. Al analizar la energía de los electrones emitidos por un material, XPS permite determinar su composición [50].

Un espectro de fotoelectrones se genera cuantificando los electrones expulsados en un rango de energía cinética. Los átomos de la superficie tienen picos característicos en el espectro XPS. La energía y la intensidad de estos picos permiten la identificación y cuantificación de todos los elementos superficiales presentes (excepto el hidrógeno) [51]. Las energías de las interacciones débiles entre átomos

no son lo suficientemente elevadas como para alterar la distribución electrónica y provocar un cambio de energía de enlace medible. Por tanto, las energías de enlaces que se miden mediante XPS provienen de enlaces entre átomos de tipo covalente o iónico.

Los picos de los espectros XPS dan un número relativo de electrones con una energía de enlace específica, por lo que las intensidades máximas dan información sobre el porcentaje de composición de un material. Además, cuanto mayor sea la energía de enlace, mayor será la atracción de ese electrón hacia el núcleo, es decir, los picos de electrones en 1s tendrán una energía mayor que los picos que representan electrones de 2s. Los electrones en 2s tendrán mayor energía que los de 2p [50]. Cuando se ioniza un electrón interno deja una vacante que es cubierta por un electrón de nivel de energía superior, transfiriendo energía a otro electrón que es expulsado del átomo. Estos electrones expulsados se denominan electrones Auger.

### **3.2.7. Difracción de Rayos X (DRX)**

La Difracción de Rayos X (DRX) permitió identificar la composición de las fases cristalinas y obtener el tamaño medio de los cristales formados en las nanoestructuras. El equipo utilizado para la obtención de espectros DRX fue un difractómetro Bruker D8AVANCE con radiación de Cu operando a 30 mA y 40 kV.

La Difracción de Rayos X es una técnica analítica no destructiva que permite caracterizar materiales cristalinos. Ofrece información sobre la estructura cristalográfica y composición química de los materiales. Permite obtener un resultado completo sobre las fases, orientación de los cristales, y parámetros estructurales, como la cristalinidad, deformaciones y defectos del cristal, tamaño medio de grano y dimensiones de la celda unitaria [52]. Su principio de funcionamiento se basa en utilizar los materiales cristalinos como rejillas de difracción tridimensionales para longitudes de onda de Rayos X similares al espaciamiento de los planos de una red cristalina [53].

Esta técnica se basa en estudiar la interferencia constructiva que se da entre rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. El componente básico de toda difracción

es el ángulo entre los rayos incidentes y difractados. La interferencia constructiva se produce cuando la interacción entre los rayos incidentes con la muestra cumple la Ley de Bragg ( $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$ ). Con esta ley se puede relacionar el espaciamiento de una red cristalina con la longitud de onda de la radiación electromagnética. La DRX detecta los rayos X difractados para procesarlos y cuantificarlos. La muestra es escaneada en un rango de ángulos  $2\theta$  obteniéndose todas las posibles direcciones de difracción de la red. La conversión de los picos de difracción a espaciamiento  $d$  permite identificar los compuestos de un material debido a que cada material tiene espaciamientos  $d$  únicos. Por lo general, la identificación de las fases cristalinas de un material se logra comparando los espaciamientos  $d$  con patrones de referencia estándar [53,54].

Un difractómetro de rayos X consta de tres elementos básicos: un tubo de rayos X, un detector de rayos X y un portamuestras. El material objetivo es bombardeado con electrones acelerados mediante la aplicación de un potencial. Estos electrones son generados en un tubo de rayos catódicos a partir del calentamiento de un filamento de wolframio. Los espectros de rayos X se producen cuando los electrones incidentes poseen la suficiente energía como para desalojar los electrones de la capa interna del material objetivo. Estos espectros constan de varios componentes, siendo los más comunes  $K_\alpha$  y  $K_\beta$ . Las longitudes de onda específicas vienen determinadas por el material objetivo (Cu, Fe, Mo, Cr). El cobre es el material objetivo más común para la difracción monocristalina, con radiación  $\text{Cu}K_\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ . Los rayos X generados se coliman y se dirigen hacia la muestra. La intensidad de los rayos X difractados se registra a medida que la muestra y el detector van rotando. Cuando la geometría de los rayos X cumple la ecuación de Bragg se produce una interferencia constructiva, a partir de la cual se genera un pico de intensidad. Un detector se encarga de registrar y procesar esta señal de rayos X y convertirla en una tasa de conteo que es enviada a un dispositivo de visualización. La geometría del difractómetro de rayos X se basa en que la muestra gira en el sentido del haz de rayos X colimado en un ángulo  $\theta$ , mientras que el detector de rayos X está ubicado en un brazo que gira en un ángulo  $2\theta$ . La función del detector es recolectar los rayos X difractados [53–55].

Según la ley de Bragg, para una estructura cristalina dada, los picos de difracción aparecen en ángulos bien definidos. La amplitud de los picos de difracción generalmente se caracteriza por  $\beta$ , el FWHM (ancho completo a la mitad del máximo), y es una función de  $\theta$ . El tamaño del cristal (T) para un pico de difracción dado se puede estimar con el ensanchamiento de la línea en el patrón DRX mediante el uso de la fórmula de Scherrer [53,54]:

$$T = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Ec. 3.7}$$

donde K es una constante con un valor entre 0.8 y 1.2 dependiendo de la forma del pico y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X. El valor de T corresponde al tamaño de los cristales en la dirección normal al plano [53].

### 3.2.8. Espectroscopía UV-Visible y mediciones de la banda prohibida

La Espectroscopía UV-Visible se empleó para medir la variación de la banda prohibida en las nanoestructuras en función de la cantidad de ZnO. Las mediciones se realizaron con un espectrómetro Shimadzu SolidSpec-3700i en el rango de 200 a 850 nm.

Esta técnica se utiliza para obtener espectros de absorbancia de un compuesto en solución o de un sólido. Se basa en captar la energía luminosa o radiación electromagnética generada al excitar los electrones de un material desde el estado fundamental hasta el primer estado excitado. Para ello se deben realizar mediciones precisas de la absorción de luz a diferentes longitudes de onda, examinando porciones del espectro del ultravioleta cercano y del visible.

La espectroscopía UV-Visible es una técnica comúnmente utilizada para caracterizar nanomateriales. Es un tipo de espectroscopía de absorción en la que la luz visible/UV es absorbida por el material. La mayoría de los nanomateriales tienen características ópticas que son sensibles a su forma, estado de aglomeración e índice de refracción, lo que hace que la Espectroscopía UV-Visible sea una técnica muy importante para caracterizar dichos materiales. La absorción de las radiaciones UV-Visibles da como

## Metodología experimental

---

resultado la excitación de los electrones desde niveles de energía más bajos a más altos. Por lo general, se suelen utilizar longitudes de onda en el rango de 200 a 700 nm para caracterizar metales y óxidos metálicos [56,57].

Las técnicas espectroscópicas basadas en la absorción, como las mediciones de transmisión o reflectancia difusa, se pueden emplear para determinar la banda prohibida óptica de un material ( $E_g$ ). La banda prohibida es un parámetro importante debido a que determina la porción del espectro solar que absorben los materiales semiconductores. La radiación solar con energía inferior a la banda prohibida del material semiconductor se convierte en calor en lugar de en energía eléctrica utilizable. La  $E_g$  de los materiales aislantes suele ser mayor a 4 eV mientras que en los materiales semiconductores suele ser inferior a 3 eV. La banda prohibida de un semiconductor dopado da como resultado un estrechamiento de la banda prohibida fundamental, debido a la dispersión de electrones e impurezas electrónicas inducidas por el dopaje.  $E_g$  se puede determinar a partir de la conversión de los espectros de reflectancia difusa en espectros de pseudoabsorción  $F(R)$  mediante la transformación de Kubelka-Munk [58].

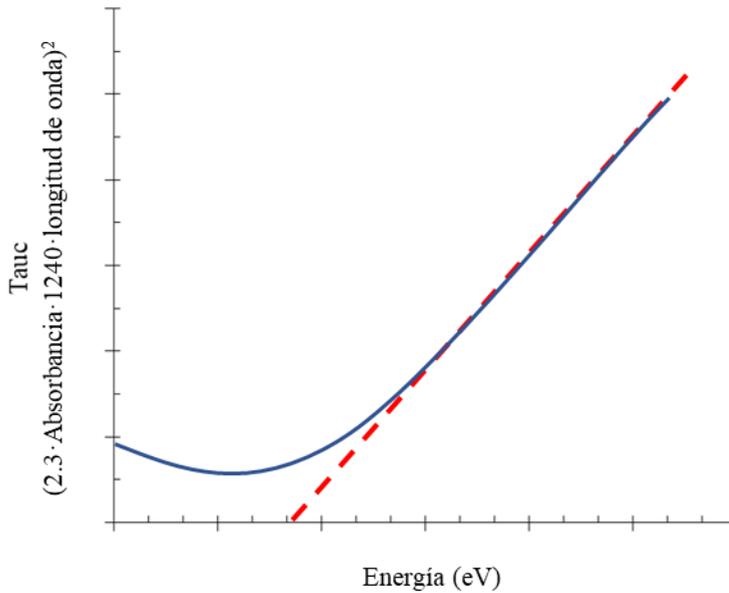
$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Ec. 3.8}$$

donde  $K$  y  $S$  son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. Los coeficientes de dispersión de la mayoría de los materiales son invariantes a lo largo del rango visible del espectro óptico, por lo que  $S$  puede tratarse como una constante. Así  $F(R)$  queda como una función de pseudoabsorción, donde  $F(R)$  se sustituye por  $\alpha$  [58].

$$\alpha = A \cdot (hv - W^\gamma) \quad \text{Ec. 3.9}$$

donde  $\gamma$  es igual a  $\frac{1}{2}$  o 2 para un material con una banda prohibida directa o indirecta, respectivamente. El lado derecho de la Ec. 3.9 debe ser escalado a través de la estadística Bose-Einstein, obteniéndose una relación lineal.  $E_g$  viene determinado por la intersección de la región línea extrapolada de la gráfica  $[F(R)^{1/\gamma}]$  vs  $hv$  con el eje x [58].

El valor de la banda prohibida se obtuvo extrapolando la región ajustada lineal en  $[F(R(\infty)) \cdot h\nu]^2 = 0$  en la gráfica  $[F(R(\infty)) \cdot h\nu]^2$  versus  $h\nu$ . La **Figura 3.15** muestra una representación del procedimiento para obtener la banda prohibida de las muestras a partir de los resultados de la Espectroscopía UV-Visible.



**Figura 3.15.** Representación del procedimiento para obtener la banda prohibida de las muestras a partir de los resultados de la Espectroscopía UV-Visible.

### **3.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica**

Una vez finalizado el análisis morfológico, químico y estructural se realizó una caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las nanoestructuras utilizando un simulador de luz solar. La caracterización se llevó a cabo en condiciones de oscuridad e iluminación (AM 1.5) en una celda compuesta por tres electrodos conectados a un potencióstato (Autolab PGSTAT302N), donde las nanoestructuras actuaron como electrodos de trabajo, una punta de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl (con KCl 3M) como electrodo de referencia. El simulador solar estaba compuesto por una lámpara de Xenón ( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) y como electrolito de trabajo se utilizó una disolución acuosa de hidróxido sódico (NaOH) 0.1 M.

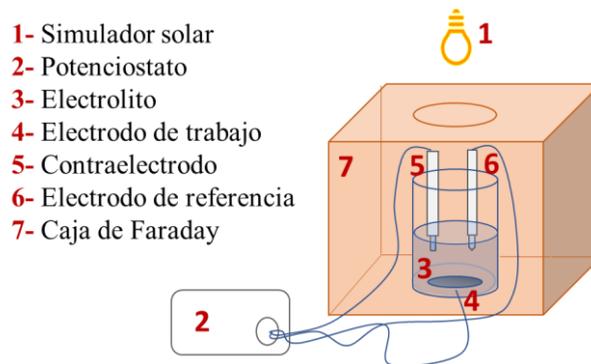
Puesto que la intensidad y distribución espectral del sol no es la misma en todo el mundo, se utilizan simuladores solares para facilitar comparaciones significativas del rendimiento de los dispositivos. Las características de rendimiento generales son las llamadas condiciones AM 1.5, las cuales se refieren a la distribución espectral e intensidad de la luz solar en una superficie orientada hacia el sur después de haber recorrido 1.5 veces el grosor de la atmósfera terrestre. El espectro AM 1.5 incluye tanto las contribuciones directas como las difusas de la luz incidente y tiene una intensidad total de  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

La respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras se midió mediante ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis, midiendo consecutivamente su estabilidad frente a la fotocorrosión. Además, también se realizaron ensayos de Espectroscopía de Impedancia Fotoelectroquímica (PEIS) y Mott-Schottky para analizar el comportamiento electroquímico y fotoelectroquímico de las nanoestructuras que presentaron la mayor respuesta fotoelectrocatalítica.

#### **3.3.1. Ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis**

En primer lugar, se realizaron ensayos de fotoelectrolisis del agua para estudiar el comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras. Estas pruebas

determinaron qué nanoestructuras eran las más adecuadas para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas. Para ello, la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras se midió en un rango de potenciales comprendido entre  $-1$  y  $0.84 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  con una velocidad de exploración de  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $60 \text{ mV}$  ( $30 \text{ s}$ ) en oscuridad y  $20 \text{ mV}$  ( $10 \text{ s}$ ) con luz) y utilizando ciclos de luz/oscuridad. Durante estos ensayos se monitorizó la densidad de corriente frente al potencial aplicado. La **Figura 3.16** muestra un esquema de la celda electroquímica de tres electrodos utilizada.



**Figura 3.16.** Esquema de la celda electroquímica de tres electrodos con identificación de sus componentes.

La respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras se evaluó a un potencial de  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Para ello, se comparó la densidad de corriente obtenida en condiciones de iluminación ( $i_{\text{max}}$ ), el aumento en la densidad de corriente entre las condiciones de luz y oscuridad ( $\Delta i$ ) y el porcentaje de mejora en la densidad de corriente en condiciones de iluminación ( $\%_{\text{imp}}$ ) (Ec. 3.10) para cada una de las nanoestructuras sintetizadas.

$$\%_{\text{mejora}} = \frac{\Delta i_{\text{TiO}_2/\text{ZnO}} - \Delta i_{\text{TiO}_2}}{\Delta i_{\text{TiO}_2}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.10}$$

Los ensayos se realizaron en una celda de tres electrodos situada en el interior de una caja de cobre (caja de Faraday). Como electrodos de trabajo se utilizaron las nanoestructuras sintetizadas, cuya área expuesta al electrolito fue de  $0.13 \text{ cm}^2$ . La

## Metodología experimental

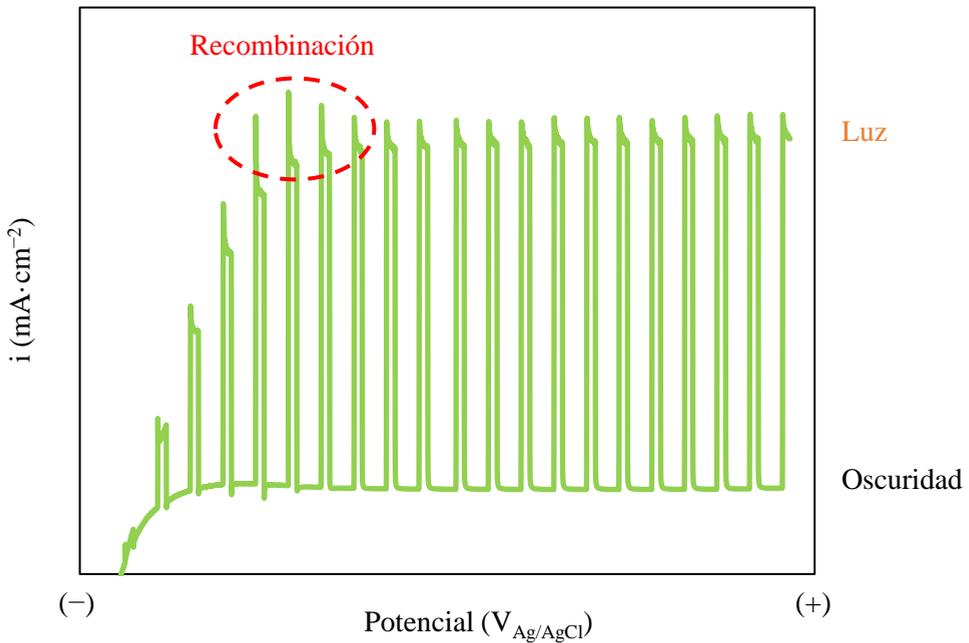
---

caja de Faraday se encontraba totalmente cerrada durante los ensayos fotoelectroquímicos para impedir el paso de la luz no controlada y las posibles perturbaciones que se pudieran ocasionar con el exterior. La luz de la lampara de Xenón incidía sobre la muestra por una apertura superior que se abría y se cerraba para controlar los ciclos de luz/oscuridad durante el barrido de potencial. La **Figura 3.17** muestra una imagen de la celda electroquímica utilizada durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.



**Figura 3.17.** Montaje de la celda electroquímica utilizada durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.

Estos ensayos proporcionaron información sobre las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de las nanoestructuras. La **Figura 3.18** muestra un diagrama típico de densidad de corriente frente al potencial aplicado en condiciones intermitentes de luz/oscuridad. Los saltos en la densidad de corriente que se observan son producidos por los ciclos intermitentes de luz/oscuridad, de manera que los valores más bajos corresponden a las condiciones de oscuridad mientras que los más altos corresponden a las condiciones de iluminación.



**Figura 3.18.** Diagrama de la densidad de corriente frente al potencial aplicado en condiciones de luz/oscuridad.

En condiciones de iluminación, el fotoánodo absorbe los fotones con energía igual o superior su banda prohibida, produciéndose la formación de pares electrón/hueco, lo que se traduce en un aumento del transporte electrónico y, por tanto, de la densidad de corriente. Los pares electrón/hueco fotogenerados son de vital importancia para llevar a cabo reacciones fotoelectroquímicas debido a que participarán en las reacciones de reducción/oxidación del electrolito, respectivamente. Cuando el valor de la densidad de corriente es similar en condiciones de iluminación y oscuridad no se lleva a cabo la separación efectiva de los portadores de carga debido a que los pares electrón/hueco fotogenerados experimentan recombinación. Conforme aumenta el potencial se produce una mejor separación de los pares electrón/hueco fotogenerados hasta alcanzar una situación de equilibrio. Este fenómeno se refleja en un aumento de la densidad de corriente con el potencial en condiciones de luz, siendo la densidad de corriente en condiciones de oscuridad similar en todo el rango de potenciales estudiado. La densidad de corriente aumenta con el potencial en condiciones de iluminación hasta llegar a un valor en el que prácticamente se

mantiene constante. Por tanto, se puede asumir que a partir de dicho valor de potencial la cantidad de pares electrón/hueco fotogenerados es similar. El valor de potencial más bajo que ofrezca la mayor densidad de corriente es el que ofrecerá la mayor respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras.

Asimismo, a partir de estos ensayos se puede conocer el potencial de inicio de fotocorriente, es decir, el potencial onset. Este potencial se corresponde con el potencial al que comienza a producirse una separación efectiva de los pares electrón/hueco, es decir, corresponde con el potencial al que se observa el primer salto de densidad de corriente en condiciones de iluminación.

### 3.3.2. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión

Además de los ensayos de fotoelectrólisis del agua, también se realizaron ensayos de estabilidad para evaluar la resistencia frente a la fotocorrosión de las nanoestructuras.

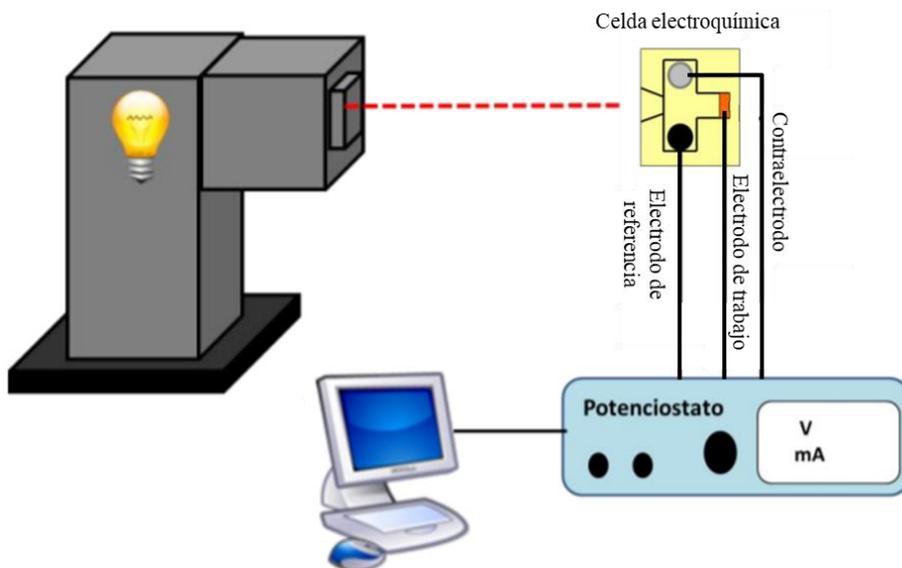
Para ello, en primer lugar se seleccionó el potencial con el que se obtuvo la mayor respuesta fotoelectroquímica durante los ensayos de fotoelectrólisis del agua, es decir, el potencial más bajo al cual se obtiene la mayor densidad de corriente. Teniendo en cuenta esto, se realizaron ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión aplicando un potencial de  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  durante 1 hora. Durante estos ensayos se registró la densidad de corriente frente al tiempo. Además, se determinó que si durante la realización del ensayo la densidad de corriente se mantenía prácticamente constante con el tiempo, las nanoestructuras eran estables frente a la fotocorrosión. Sin embargo, si la densidad de corriente sufre cambios bruscos o disminuye drásticamente significa que se están llevando a cabo reacciones de fotocorrosión, por lo que las nanoestructuras no son estables. El montaje de la celda electroquímica es el mismo que el observado en la **Figura 3.17**

La estabilidad mecánica y química a largo plazo es un requisito que deben tener los fotocatalizadores para llevar a cabo reacciones redox de larga duración. Los materiales semiconductores pueden sufrir fotocorrosión bajo irradiación de luz por efecto de los electrones y huecos fotogenerados. En la práctica se han documentado

numerosos mecanismos de desintegración de fotocatalizadores por efecto de los huecos y electrones fotogenerados. Las condiciones de reacción tienen un efecto importante sobre la estabilidad fotocatalítica de los semiconductores. El ajuste del pH, el control de la atmósfera de reacción y la selección de agentes de sacrificio pueden mejorar la resistencia frente a la fotocorrosión de los materiales semiconductores [59].

### 3.3.3. Espectroscopía de Impedancia Fotoelectroquímica (PEIS)

Una vez seleccionadas las nanoestructuras que ofrecieron la mayor respuesta fotoelectroquímica y estabilidad a la fotocorrosión, se realizaron ensayos de Espectroscopía de Impedancia Fotoelectroquímica (PEIS) para analizar su comportamiento electroquímico y fotoelectroquímico. Los ensayos se llevaron a cabo a un potencial de  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz con una amplitud de señal de 10 mV. La **Figura 3.19** muestra un esquema del montaje empleado para realizar las mediciones de impedancias.



**Figura 3.19.** Esquema del montaje empleado durante los ensayos PEIS [47].

## Metodología experimental

---

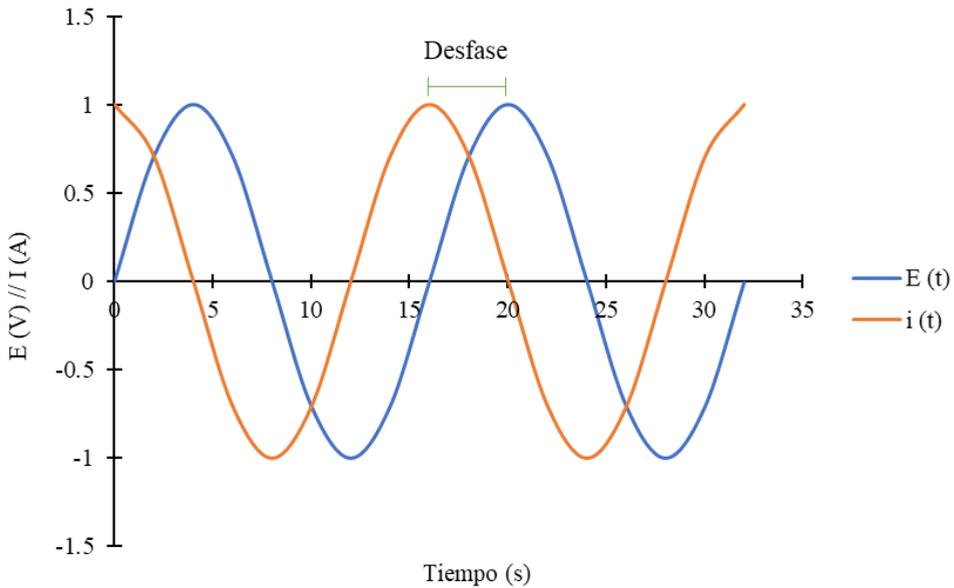
La Espectroscopía de Impedancia Fotoelectroquímica es una técnica no destructiva muy sensible a pequeñas perturbaciones empleada para caracterizar las propiedades electroquímicas de los materiales. Su principio de funcionamiento se basa en analizar la resistencia eléctrica que ofrecen los materiales. La resistencia eléctrica se conoce como la capacidad de un material para dificultar el paso de la corriente eléctrica. La ley de Ohm establece la resistencia eléctrica (R) como la relación entre el potencial (E) y la corriente (I).

$$R = \frac{E}{I} \quad \text{Ec. 3.11}$$

El uso de la ley de Ohm se limita a un solo elemento del circuito, es decir, a una resistencia ideal. Las propiedades simplificadoras de una resistencia ideal son [60]:

- Seguir la ley Ohm en todos los niveles de corriente y potencial.
- El valor de resistencia debe ser independiente de la frecuencia.
- La respuesta de la corriente y el potencial a través de la resistencia están en fase entre sí.

Sin embargo, los elementos de un circuito real exhiben un comportamiento mucho más complejo que nos lleva a utilizar el concepto de impedancia (Z), un parámetro de circuito más general. La impedancia describe la resistencia eléctrica en un circuito de corriente alterna. Es una medida de la capacidad de un circuito para resistir el flujo de la resistencia eléctrica, pero que a diferencia de la resistencia, no está limitada por las propiedades simplificadoras de las resistencias ideales. Suele obtenerse aplicando un potencial de corriente alterna a una celda electroquímica para medir la variación de corriente que experimenta la celda. Al aplicar un potencial de corriente alterna se obtiene un valor de impedancia que depende de la frecuencia aplicada. La impedancia de un sistema a una frecuencia dada está definida por la razón entre la amplitud de la señal de la corriente alterna y la amplitud de la señal del potencial alterno y el ángulo de fase [60]. La respuesta del sistema al aplicar un potencial sinusoidal es una señal de corriente alterna de la misma frecuencia pero desplazada en fase (**Figura 3.20**).



**Figura 3.20.** Representación de la respuesta sinusoidal de un sistema frente al tiempo.

Un potencial sinusoidal puede expresarse de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_t = E_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ec. 3.12}$$

donde  $E_t$  se corresponde con el valor instantáneo del potencial,  $E_0$  con la amplitud de la señal y  $\omega$  con la frecuencia angular, que se relaciona con la frecuencia según la siguiente expresión:

$$\omega = 2\pi \cdot f \quad \text{Ec. 3.13}$$

En los sistemas lineales la señal respuesta de la intensidad ( $I$ ) se desplaza en fase ( $\varphi$ ) y tiene una amplitud diferente  $I_0$ :

$$I_t = I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad \text{Ec. 3.14}$$

De esta forma, la expresión que relaciona la impedancia de un sistema viene dada por la siguiente expresión:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad \text{Ec. 3.15}$$

Por tanto, la impedancia de un sistema se puede expresar como una magnitud ( $Z_0$ ) y un ángulo de fase ( $\varphi$ ).

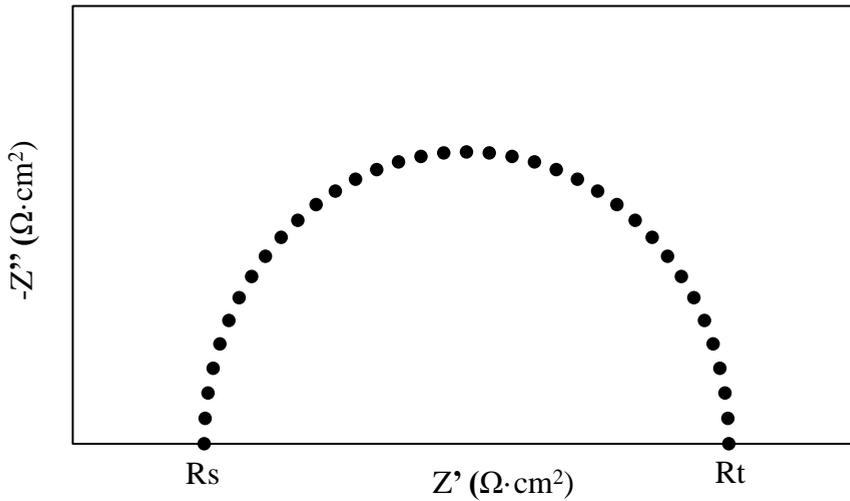
Aplicando la relación de Eulers:

$$\exp(j\Phi) = \cos\Phi + j\text{sen}\Phi \quad \text{Ec. 3.16}$$

La impedancia de un sistema se puede expresar como una función compleja:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \cdot (\cos\Phi + j\text{sen}\Phi) \quad \text{Ec. 3.17}$$

La Ec. 3.17 se compone de una parte real (término resistivo) y una parte imaginaria (término capacitivo o inductivo). Representando la parte real en el eje X y la parte imaginaria en el eje Y se obtiene un gráfico de Nyquist (**Figura 3.21**). Cada punto del gráfico de Nyquist representa la impedancia del sistema a una frecuencia dada. Las impedancias obtenidas a bajas frecuencias (resistencia total,  $R_t$ ) se muestran en el lado derecho del gráfico mientras que las obtenidas a altas frecuencias (resistencia del electrolito,  $R_s$ ) se muestran en el lado izquierdo. Las impedancias de un sistema se pueden representar mediante un vector de longitud igual al módulo de la impedancia ( $|Z|$ ), cuyo ángulo con el eje x coincide con el ángulo de fase  $\varphi$  ( $= \arg Z$ ). Dependiendo de los procesos electroquímicos que se den en el sistema, el gráfico de Nyquist puede estar compuesto por un semicírculo, un semicírculo abierto, o dos o más semicírculos [60–63].



**Figura 3.21.** Representación del gráfico de Nyquist.  $R_s$  representa la resistencia del electrolito y  $R_t$  la resistencia total del sistema.

El único inconveniente del diagrama de Nyquist es que se desconoce la frecuencia utilizada para registrar cada dato representado en el gráfico. Por esta razón, para realizar estudios de impedancias suelen utilizarse también los diagramas de Bode, en los que se representa en el eje X el logaritmo de la frecuencia. Si en el eje Y se representan el logaritmo del módulo de la impedancia, se obtiene el gráfico conocido como Bode-módulo, mientras que si en el eje Y se representa el ángulo de fase, se obtiene el gráfico conocido como Bode-fase [61,64,65].

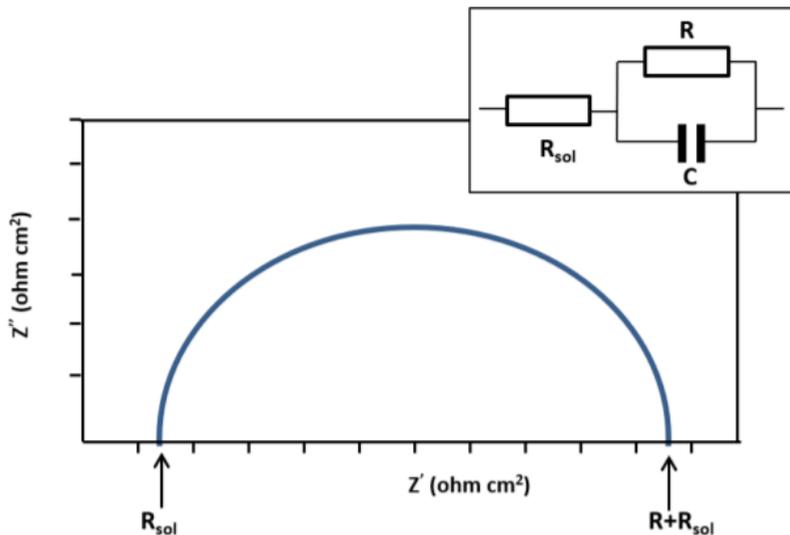
Un sistema electroquímico se puede representar mediante un modelo eléctrico denominado circuito eléctrico equivalente. Los circuitos eléctricos equivalentes se componen de una serie de elementos pasivos que ofrecen información sobre las resistencias que presentan los sistemas electroquímicos. Proporcionan información relevante sobre las resistencias de polarización y del electrolito y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz [61]. Existen dos formas diferentes para ajustar los datos experimentales a un modelo eléctrico:

1. Proponer una hipótesis mediante un planteamiento teórico para relacionar los datos experimentales con propiedades físicas y químicas del sistema.

## Metodología experimental

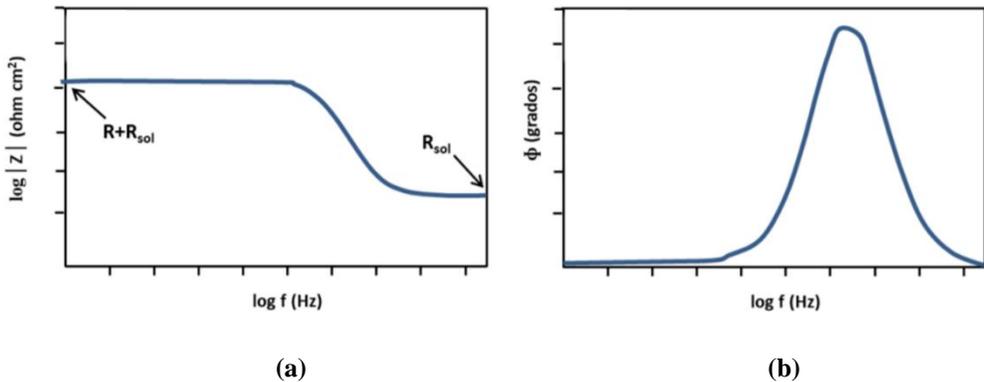
2. Considerar el sistema como una caja negra cerrada para predecir su comportamiento en el futuro, es decir, mediante un modelo experimental.

Uno de los modelos de celda más comunes es el denominado celda de Randles simplificada. Este modelo es el punto de partida para otros modelos más complejos. Se compone de una resistencia del electrolito ( $R_{sol}$ ) y de una capacitancia ( $C$ ) en paralelo con una resistencia de polarización ( $R$ , resistencia de transferencia de carga). En sistemas no ideales la capacitancia suele representarse como un condensador (CPE). El sistema en paralelo entre una resistencia ( $R$ ) y un condensador (CPE) constituye una constante de tiempo. A partir de este modelo se obtiene el siguiente diagrama de Nyquist (**Figura 3.22**).



**Figura 3.22.** Diagrama de Nyquist con circuito eléctrico equivalente [47].

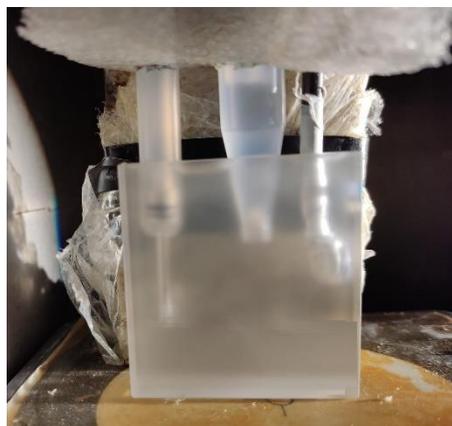
De este gráfico se pueden obtener los valores de  $R_{sol}$  y  $R$ . La resistencia del electrolito corresponde con la primera intersección del semicírculo con el eje X y la resistencia a la transferencia de carga viene determinada por la amplitud del semicírculo. Además, considerando este mismo sistema también se pueden obtener los diagramas de Bode-módulo (**Figura 3.23 (a)**) y Bode-fase (**Figura 3.23 (b)**).



**Figura 3.23.** Diagramas de (a) Bode-módulo y (b) Bode-fase [47].

A partir del gráfico de Bode-módulo (**Figura 3.23 (a)**) se puede obtener el valor de la resistencia del electrolito, valor a máxima frecuencia (parte derecha del gráfico), y el valor de la resistencia de transferencia de carga, a partir del valor obtenido a mínima frecuencia (parte izquierda). Por otro lado, el número de picos obtenidos a partir del gráfico de Bode-fase (**Figura 3.23 (b)**) determina el número de constantes de tiempo que posee el sistema.

La **Figura 3.24** muestra una imagen del montaje utilizado durante la realización de los ensayos PEIS. A la derecha de la imagen se encuentra el electrodo de trabajo, en el centro el electrodo de referencia y a la izquierda el contraelectrodo.



**Figura 3.24.** Montaje de la celda electroquímica utilizada durante los ensayos PEIS.

### 3.3.4. Análisis de Mott-Schottky

El análisis de Mott-Schottky se realizó en condiciones de iluminación y oscuridad para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO que ofrecieron una mayor respuesta fotoelectroquímica y estabilidad frente a la fotocorrosión. Esta técnica permite analizar la capacitancia electroquímica en la interfaz semiconductor/electrolito de las nanoestructuras. Los ensayos de Mott-Schottky se realizaron utilizando un barrido de potenciales comprendido entre 0.8 y -0.9 V<sub>Ag/AgCl</sub> a una frecuencia de 10 kHz y con una señal de amplitud de 10 mV. El montaje experimental es el mismo que el mostrado en las **Figuras 3.19 y 3.24**.

La técnica de Mott-Schottky se utiliza para medir los cambios que ocurren en una interfaz electroquímica en función de un potencial de corriente continua. Para ello, se aplica una excitación de un potencial de corriente alterna de baja señal y frecuencia fija, midiendo la impedancia en la interfaz del electrodo de trabajo/electrolito en función del potencial de corriente continua. Esta técnica se utiliza en gran medida para estudiar la superficie de electrodos semiconductores. Los gráficos de Mott-Schottky se utilizan para encontrar el potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ) y la densidad de portadores de carga ( $N_D$ ). Para ello, se representa  $1/C_{SC}^2$  en función del potencial aplicado de acuerdo con la Ec. 3.18 (referida a un semiconductor de tipo n) [61,64,65].

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_D} \cdot \left( E - E_{FB} - \frac{k \cdot T}{e} \right) \quad \text{Ec. 3.18}$$

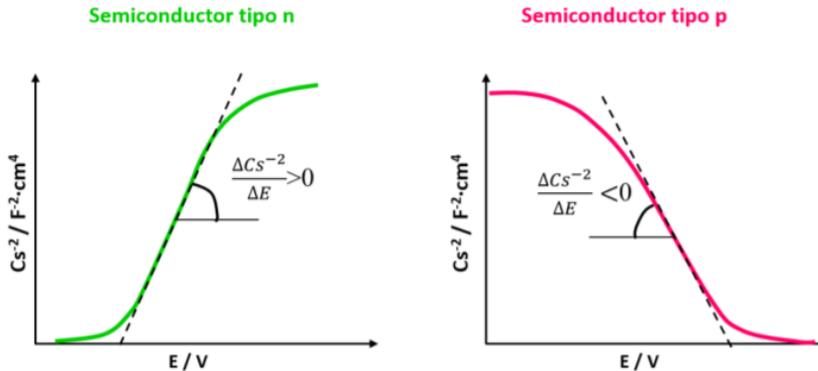
donde  $C_{SC}$  es la capacitancia de la región de carga espacial,  $e$  la carga de electrones ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  C),  $\epsilon$  la constante dieléctrica para el TiO<sub>2</sub> (100 [62,66]) y para el TiO<sub>2</sub>/ZnO (78, calculado a partir del volumen ponderado y la constante dieléctrica del TiO<sub>2</sub> y del ZnO (10 [67,68])),  $\epsilon_0$  el valor de permitividad del vacío ( $8.85 \cdot 10^{-14}$  F/cm),  $N_D$  la densidad de portadores de carga,  $E$  el potencial aplicado,  $E_{FB}$  el valor del potencial de banda plana,  $k$  la constante de Boltzman ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K) y  $T$  la temperatura absoluta.

La capacitancia de un circuito eléctrico equivalente está compuesta por la capacitancia de la región de carga espacial ( $C_{SC}$ ) y la capacitancia de la capa de Helmholtz ( $C_H$ ) de acuerdo con la Ec. 3.19:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}^2} + \frac{1}{C_H^2} \quad \text{Ec. 3.19}$$

Sin embargo, puesto que el valor de  $C_{SC}$  es mucho menor que el valor de  $C_H$ , el término  $1/C_H$  es despreciable frente al término  $C_{SC}$ . Por tanto, la representación del circuito eléctrico equivalente ( $= 1/C_{SC}^2$ ) frente al potencial aplicado ( $E$ ) muestra una línea recta a partir de la cual se puede obtener  $E_{FB}$  (mediante la ordenada en el origen) y  $N_D$  (a partir de la pendiente).

En función de si se está caracterizando un semiconductor de tipo n o p se obtendrá una pendiente positiva o negativa, respectivamente. La **Figura 3.25** muestra una representación del gráfico de Mott-Schottky para un semiconductor de tipo n y otro de tipo p.



**Figura 3.25.** Representación del gráfico de Mott-Schottky para semiconductores de tipo n y tipo p [47].

### 3.4. Aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO

Por último, se expondrá la metodología empleada para estudiar el comportamiento de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO frente a aplicaciones energéticas y medioambientales. Una vez expuesta la metodología para llevar a cabo la síntesis, optimización y caracterización de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO sintetizadas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>, se estudió el comportamiento de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO seleccionadas como óptimas en dos aplicaciones fotoelectroquímicas:

- Producción teórica de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.
- Degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas.

#### 3.4.1. Producción teórica de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis

La producción teórica de hidrógeno se obtiene a partir de los valores de densidad de corriente obtenidos durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO seleccionadas como óptimas. Durante la realización de los ensayos se produce la formación de hidrógeno gaseoso en el cátodo de acuerdo con la Ec. 3.20.



Dicha producción de hidrógeno se puede calcular de manera teórica a partir de la densidad de fotocorriente registrada durante la realización de los ensayos mediante las leyes de Faraday descritas en la Ec. 3.21.

$$n = \frac{Q}{e^- \cdot F} = \frac{I \cdot t}{e^- \cdot F} = \frac{i \cdot A \cdot t}{e^- \cdot F} \quad \text{Ec. 3.21}$$

donde  $n$  son los moles de hidrógeno,  $i$  es la densidad de fotocorriente obtenida durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis

en  $A \cdot m^{-2}$ ,  $A$  es el área del fotoelectrodo en  $m^2$ ,  $t$  es el tiempo en segundos,  $e^-$  es el número de electrones intercambiados (2, según la Ec. 3.20) y  $F$  es la constante de Faraday ( $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Reorganizando la Ec. 3.21 se pueden calcular los moles de hidrógeno en función del tiempo y el área:

$$\frac{n}{A \cdot t} = \frac{i}{e^- \cdot F} \quad \text{Ec. 3.22}$$

Asimismo, la producción de hidrógeno se puede expresar en volumen utilizando la ecuación de los gases ideales (Ec. 3.23):

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{Ec. 3.23}$$

donde  $P$  es la presión del sistema (1 atm),  $V$  el volumen de hidrógeno generado (l),  $n$  el número de moles de hidrógeno,  $R$  la constante de los gases ideales ( $0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) y  $T$  la temperatura (298 K).

Mediante estas ecuaciones es posible calcular la producción teórica de hidrógeno, expresada como litros de hidrógeno por hora de sol y metro cuadrado de fotocalizador, que se obtendría al utilizar como fotoánodos las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  seleccionadas como óptimas. Además, tomando como referencia la insolación anual en la zona de Valencia (2600 horas de sol), es posible calcular el volumen de hidrógeno que se obtendría en Valencia por año y metro cuadrado de fotocatalizador.

### 3.4.2. Degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas

Para estudiar el comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras durante la degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas se seleccionó uno de los pesticidas más utilizados en España: el fungicida Imazalil.

### 3.4.2.1. Ensayos de degradación fotoelectrocatalítica con el simulador solar

El proceso consistió en degradar una concentración inicial de 10 ppm de Imazalil en un medio óptimo. Para ello, se realizó un análisis de la influencia del pH del medio sobre la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil. Los pHs de estudio fueron 5, 6, 7, 8, 10 y 13, ajustando con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0.1 M para pHs 5 y 6 y con NaOH 1 M para pHs 7, 8, 10 y 13. Mediante la modificación del pH se pretendió estudiar la influencia del medio sobre la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil al utilizar como fotoánodos las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  seleccionadas como óptimas. Además, también se utilizó  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M para estudiar la influencia de los iones sulfatos durante el proceso de degradación fotoelectrocatalítica.

La degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil se llevó a cabo en un reactor compuesto por una cubeta de cuarzo utilizando como electrodo de trabajo las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , como contraelectrodo una punta de platino y como electrodo de referencia un electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (con  $\text{KCl}$  3 M). El volumen de la disolución a degradar fue de 14 ml y se utilizó un agitador magnético para homogeneizar la disolución durante la realización del ensayo. Además, la cubeta de cuarzo se situó a unos 30 cm del simulador solar para simular las condiciones AM 1.5 y conseguir una intensidad total de  $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

El electrodo de trabajo se preparó uniendo la base de la muestra a un cable mediante cinta adhesiva de cobre. Una vez unidos, se teflonó la parte metálica de manera que la única parte expuesta al electrolito fue la superficie de la nanoestructura híbrida de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , tal y como se mostró en la **Figura 3.8**.

El potencial aplicado fue el escogido como óptimo durante los ensayos de caracterización electroquímica y fotoelectroquímica, es decir,  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}} (\text{KCl } 3\text{M})$ . Para potenciales mayores, se observó que la densidad de fotocorriente se mantenía prácticamente constante, por lo que se determinó que este fue el potencial óptimo para llevar a cabo los ensayos de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil. El montaje experimental fue el mismo que el utilizado durante los ensayos PEIS y el análisis de Mott-Schottky, mostrado en las **Figuras 3.19** y **3.24**.

La reacción de degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil se realizó durante 24 horas tomando muestras de la disolución problema cada hora durante las ocho primeras horas de duración del ensayo, lo que permitió seguir tanto la reacción de degradación del Imazalil como las cinéticas de formación y degradación de los subproductos formados.

### **3.4.2.2. Seguimiento de la degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas**

El seguimiento de la reacción de degradación del pesticida seleccionado (Imazalil) se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos de ultra alto rendimiento y espectrometría de masas de alta resolución y masa exacta (UHPLC-MS-QTOF). La cromatografía líquida acoplada a la espectrometría de masas de tiempo de vuelo-cuadrupolo (QTOF) es una técnica altamente sensible y eficaz para la detección y cuantificación de residuos de pesticidas en aguas.

La cromatografía líquida de ultra alta resolución (UHPLC) es una técnica cromatográfica extremadamente versátil que permite separar y analizar mezclas de componentes químicos en una disolución. La técnica UHPLC-MS consta de un cromatógrafo de líquidos de ultra alta resolución acoplado a un espectrómetro de masas (MS), lo cual permite analizar y cuantificar una amplia gama de componentes. El funcionamiento del UHPLC-MS consiste en inyectar la muestra de interés en una columna compuesta por un tubo estrecho de acero inoxidable (generalmente de unos 150 mm de longitud y 2 mm de diámetro interno) relleno de finas partículas de sílice químicamente modificadas. De esta manera, los diferentes compuestos presentes en las muestras se separan en función de la interacción relativa entre las partículas de sílice de la columna (fase estacionaria) y el eluyente que pasa a través de la columna (fase móvil). Una vez salen de la columna los componentes eluyentes se introducen en el espectrómetro de masas a través de una interfaz especializada. Las dos interfaces más comunes para UHPLC-MS son la ionización por electropulverización y la ionización química a presión atmosférica [69,70].

La ionización por electropulverización consiste en aplicar un fuerte campo eléctrico al final de un capilar (normalmente al final de una columna de cromatografía de líquidos) por el que llega la muestra hasta la región de ionización donde se produce

## Metodología experimental

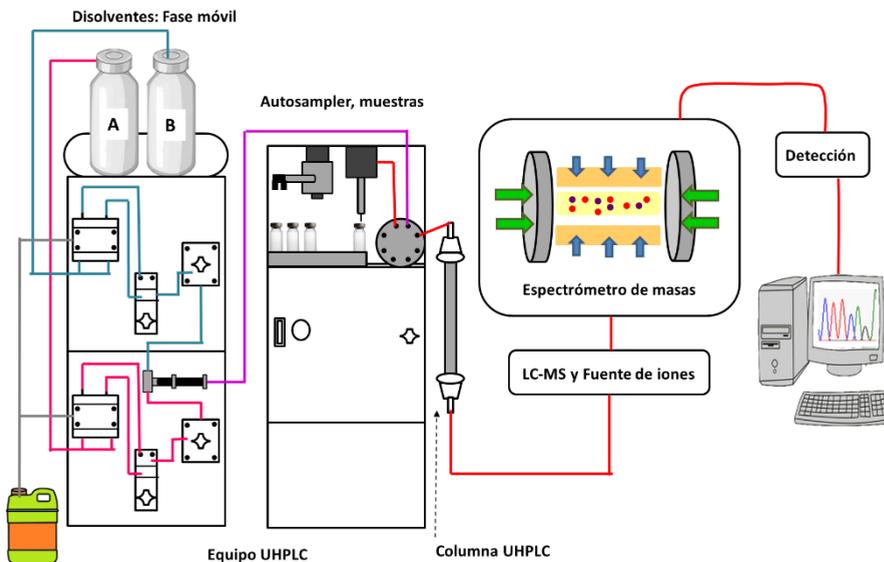
---

la dispersión de la muestra en forma de spray formando pequeñas gotas cargadas que se evaporan rápidamente liberando moléculas ionizadas a la fase gaseosa. En cuanto a la ionización química, es una técnica que utiliza moléculas de gas reactivo que reaccionan con las moléculas de la muestra en fase gaseosa para lograr la ionización [71,72].

La espectrometría de masas es una técnica analítica que se basa en medir la relación masa-carga ( $m/z$ ) de partículas cargadas (iones) utilizando campos eléctricos o magnéticos para impulsar los iones producidos a partir de un compuesto de interés y determinar su  $m/z$ . Los componentes básicos de un espectrómetro de masas son:

- La fuente de iones, donde los componentes de la muestra de estudio se ionizan mediante haces de electrones, fotones, rayos láser o descarga de corona. Durante el proceso, la fuente de iones fragmenta las moléculas de las muestras en iones gaseosos que se envían al analizador de masas para su clasificación.
- Analizador de masas, donde se aplican los campos eléctricos y magnéticos para clasificar los iones de acuerdo con sus masas. Los analizadores de masas más comunes son los analizadores de cuadrupolo (Q), tiempo de vuelo (TOF), trampas de iones y tiempo de vuelo-cuadrupolo (QTOF).
- Detector, donde se mide y amplifica la corriente de los iones para calcular su abundancia en función de sus masas.

El equipo utilizado fue Agilent 1290 Infinity equipado con una columna analítica C-18 (Agilent ZORBAX Eclipse Plus) de 50 mm x 2.1 mm con un tamaño de partícula de 1.8  $\mu\text{m}$ . Está compuesto por un cromatógrafo de líquidos de ultra alto rendimiento acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución y masa exacta (UHPLC-MS-QTOF), el cual utiliza un sistema de ionización por electropulverización. Además, el sistema posee un procesador donde se registran, almacenan y muestran los datos en un ordenador donde se podrán analizar posteriormente los resultados obtenidos. La **Figura 3.26** muestra un esquema del equipo utilizado durante el análisis de los resultados obtenidos mediante la degradación fotoelectrocatalítica del pesticida seleccionado (Imazalil).



**Figura 3.26.** Esquema del equipo UHPLC-MS-QTOF utilizado para la detección y cuantificación del Imazalil [47].

Las condiciones experimentales del sistema UHPLC que se utilizaron para analizar el Imazalil fueron las siguientes:

- Volumen de inyección: 0.2  $\mu\text{l}$ .
- Fases móviles: agua ultrapura (fase A) y acetonitrilo (fase B), ambas con un 0.1 % (v/v) de ácido acético.
- Gradiente de concentraciones: composición inicial 95 % de A y 5 % de B durante 5 minutos, seguidamente la composición pasó en 2 minutos a un 90 % de A y un 10 % de B para alcanzar una composición final del 0 % de A y 100 % de B durante 28 minutos mediante un gradiente lineal. Por último, la composición final se mantuvo constante en un 100 % de B durante 4 minutos.
- Velocidad de flujo: 1  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- Temperatura de la columna: 45  $^{\circ}\text{C}$ .

Además, las condiciones de operación del espectrómetro de masas acoplado al UHPLC fueron las siguientes:

- Ionización positiva.

## Metodología experimental

---

- Voltaje capilar: 4000 V.
- Presión del nebulizador: 40 psi.
- Caudal de gas de secado:  $9 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ .
- Temperatura del gas:  $325 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Voltaje del skimmer: 65 V.
- Octopolar rf: 250 V.
- Voltaje del fragmento: 190 V.
- Rango de registro de los espectros de masas: de 70 a 1000 m/z.

La **Figura 3.27** muestra una imagen del equipo UHPLC-MS-QTOF utilizado durante las mediciones de las degradaciones fotoelectrocatalíticas del Imazalil.



**Figura 3.27.** Imagen del equipo UHPLC-MS-QTOF utilizado durante las mediciones de las muestras obtenidas durante la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil.

### 3.4.2.3. Determinación de las cinéticas de degradación

Una vez calculadas las concentraciones de Imazalil a lo largo del tiempo durante la degradación fotoelectrocatalítica, se determinaron sus cinéticas de degradación en función del medio de reacción. La cinética de degradación expresa el cambio en la concentración de una sustancia a lo largo del tiempo. Es el estudio de las velocidades de reacción y de los mecanismos de formación de los productos. La velocidad de reacción suele expresarse como moles por litro por segundo y es proporcional a la concentración de los reactantes elevados a una potencia, por lo que se suele hablar

de ella como orden de reacción. Sin embargo, cuando en una reacción hay exceso de uno de los reactantes, de manera que su concentración no varíe apreciablemente a lo largo del tiempo, la cinética no revelará dependencia sobre la concentración de esa sustancia. En este caso el resultado es un orden diferente al real, llamado pseudo-orden [73].

En el caso de estudio, la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil se puede aproximar a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, ya que teniendo en cuenta los reactivos presentes durante la degradación fotoelectrocatalítica, Imazalil y radicales hidroxilos, la concentración de estos últimos puede considerarse prácticamente constante. Por tanto, tal y como se ha mencionado anteriormente, en este caso la velocidad de reacción será únicamente proporcional a la concentración de Imazalil e independiente del resto de concentraciones.

Las reacciones de pseudo-primer orden son equivalentes a las reacciones de segundo orden del tipo:  $A + B \rightarrow P$ . Sin embargo, puesto que la concentración de uno de los reactivos es tan superior a la del otro que prácticamente no sufre variaciones a lo largo del tiempo, la cinética original de segundo orden equivale a una de primer orden de acuerdo con la siguientes ecuación [74]:

$$\frac{dC}{dt} = -k' C_A \quad \text{Ec. 3.24}$$

Agrupando el término concentración, la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\int \frac{dC}{C_A} = -k' \cdot \int dt \quad \text{Ec. 3.25}$$

Finalmente, al integrar ambas partes se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k' \cdot t \quad \text{Ec. 3.26}$$

## Metodología experimental

---

donde “C” es la concentración de la disolución problema a tiempo “t”, “C<sub>0</sub>” es la concentración inicial y “k” la constante de velocidad.

Por tanto, a partir de la representación del  $\ln C/C_0$  frente al tiempo (t) se obtendrá una recta a partir de la cual se podrá predecir la cinética de la reacción de degradación de los pesticidas, asumiendo una cinética de pseudo-primer orden.

Con el fin de completar el análisis cinético del Imazalil también se realizó un estudio sobre sus mecanismos de degradación identificando intermedios de reacción y proporcionando posibles rutas de degradación. Además, también se estudiaron las cinéticas de formación y degradación de los intermedios. Para llevar a cabo un estudio cinético riguroso es necesario calcular las concentraciones exactas de los compuestos. Sin embargo, puesto que los compuestos intermedios no se pueden obtener comercialmente, no fue posible realizar una recta de calibrado que relacionara la intensidad de los picos asociados a los compuestos intermedios con su concentración en la disolución problema. Por ello, se decidió realizar una estimación de las velocidades de formación y degradación de los intermedios. La estimación se realizó considerando a la muestra con la que se obtuvo mayor área de pico como referencia para cada uno de los intermedios identificados, calculando el resto de las concentraciones en base a ella (Ec. 3.27). Como resultado se obtuvieron concentraciones relativas en tanto por uno con respecto a la muestra que posee mayor concentración.

$$[\text{Intermedio}]_t = \frac{\text{Área}_t}{\text{Área}_{\text{max}}} \quad \text{Ec. 3.27}$$

donde “[Intermedio]<sub>t</sub>” es la concentración relativa del intermedio para un tiempo dado, “Área<sub>t</sub>” es el área del pico asociado al intermedio en función del tiempo y “Área<sub>max</sub>” es el área del pico de mayor tamaño del intermedio.

### 3.5. Bibliografía

- [1] R. Sánchez-Tovar, E. Blasco-Tamarit, R.M. Fernández-Domene, M. Villanueva-Pascual, J. García-Antón, Electrochemical formation of novel TiO<sub>2</sub>-ZnO hybrid nanostructures for photoelectrochemical water splitting applications, *Surf. Coatings Technol.* 388 (2020) 125605. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125605.
- [2] L.M. Sánchez Botero, Síntesis y caracterización de nanoestructuras porosas de aluminio anodizado, *Trab. Final Máster.* (2009) Universidad Nacional De Colombia. <http://www.bdigital.unal.edu.co/3472/>.
- [3] E. Blasco-Tamarit, M.J. Muñoz-Portero, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, The effect of Reynolds number on TiO<sub>2</sub> nanosponges doped with Li<sup>+</sup> cations, *New J. Chem.* 42 (2018) 11054–11063. doi:10.1039/c8nj00800k.
- [4] R. Sánchez-Tovar, E. Blasco-Tamarit, R.M. Fernández-Domene, B. Lucas-Granados, J. García-Antón, Should TiO<sub>2</sub> nanostructures doped with Li<sup>+</sup> be used as photoanodes for photoelectrochemical water splitting applications?, *J. Catal.* 349 (2017) 41–52. doi:10.1016/j.jcat.2017.03.001.
- [5] R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, S. Sánchez-González, J. García-Antón, Photoelectrochemical characterization of anatase-rutile mixed TiO<sub>2</sub> nanosponges, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 18380–18388. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.012.
- [6] R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, D.M. García-García, J. García-Antón, Enhancement of photoelectrochemical activity for water splitting by controlling hydrodynamic conditions on titanium anodization, *J. Power Sources.* 286 (2015) 224–231. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.174.
- [7] N.S. Allen, N. Mahdjoub, V. Vishnyakov, P.J. Kelly, R.J. Kriek, The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), *Polym. Degrad. Stab.* 150 (2018) 31–36. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008.
- [8] C.A. Duarte, L.R. Goulart, letícia de S.C. Filice, I.L. De Lima, E. Campos-Fernandes, N.O. Dantas, A.C.A. Silva, M.B.P. Soares, R.R. Santos, C.M.A. Cardoso, L.S. de A. França, V.P.C. Rocha, A. rosa L.P. Ribeiro, G. Perez,

- L.N. Carvalho, V. Alonso-Goulart, Characterization of Crystalline Phase of TiO<sub>2</sub>, *Materials* (Basel). 13 (2020) 4071.
- [9] J. Yu, B. Wang, Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 295–302. doi:10.1016/j.apcatb.2009.12.003.
- [10] R. Sanchez-Tovar, K. Lee, J. Garcia-Anton, P. Schmuki, Photoelectrochemical Properties of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanosponge Layers, *Ecs Electrochem. Lett.* 2 (2013) H9–H11. doi:10.1149/2.005303eel.
- [11] R. Sánchez-Tovar, K. Lee, J. García-Antón, P. Schmuki, Formation of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube or nanosponge morphology determined by the electrolyte hydrodynamic conditions, *Electrochem. Commun.* 26 (2013) 1–4. doi:10.1016/j.elecom.2012.09.041.
- [12] C. Yilmaz, U. Unal, Effect of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> concentration in hydrothermal-electrochemical deposition on morphology and photoelectrochemical properties of ZnO nanorods, *Appl. Surf. Sci.* 368 (2016) 456–463. doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.253.
- [13] H. Chen, L. Zhu, H. Liu, W. Li, Effects of preparing conditions on the nanostructures electrodeposited from the Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> electrolyte containing KCl, *Thin Solid Films.* 534 (2013) 205–213. doi:10.1016/j.tsf.2013.02.060.
- [14] S. Otani, J. Katayama, H. Umemoto, M. Matsuoka, Effect of Bath Temperature on the Electrodeposition Mechanism of Zinc Oxide Film from Zinc Nitrate Solution, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) C551. doi:10.1149/1.2205187.
- [15] M. Skompska, K. Zarebska, Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates—a Review, *Electrochim. Acta.* 127 (2014) 467–488. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.049.
- [16] T. Marimuthu, N. Anandhan, Growth and characterization of ZnO nanostructure on TiO<sub>2</sub>-ZnO films as a light scattering layer for dye sensitized solar cells, *Mater. Res. Bull.* 95 (2017) 616–624. doi:10.1016/j.materresbull.2017.04.051.
- [17] S. Jiang, M. Wu, Y. Zhou, Y. Wen, C. Yang, S. Zhang, Effects of electrodeposition conditions on the microstructures of ZnO thin films, *Integr. Ferroelectr.* 88 (2007) 33–43. doi:10.1080/10584580601098563.

- [18] G.H.A. Therese, P. V. Kamath, Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1195–1204. doi:10.1021/cm990447a.
- [19] S. Dai, Y. Li, Z. Du, K.R. Carter, Electrochemical Deposition of ZnO Hierarchical Nanostructures from Hydrogel Coated Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) D156–D162. doi:10.1149/2.064304jes.
- [20] Z. Zhang, Y. Yuan, L. Liang, Y. Cheng, G. Shi, L. Jin, Preparation and photoelectrocatalytic activity of ZnO nanorods embedded in highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode for azo dye degradation, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 517–522. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.118.
- [21] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincot, Temperature effects on ZnO electrodeposition, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2239–2248. doi:10.1016/j.electacta.2004.10.007.
- [22] S. Sun, S. Jiao, K. Zhang, D. Wang, S. Gao, H. Li, J. Wang, Q. Yu, F. Guo, L. Zhao, Nucleation effect and growth mechanism of ZnO nanostructures by electrodeposition from aqueous zinc nitrate baths, *J. Cryst. Growth.* 359 (2012) 15–19. doi:10.1016/j.jcrysro.2012.08.016.
- [23] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths, *Thin Solid Films.* 451–452 (2004) 166–169. doi:10.1016/j.tsf.2003.10.097.
- [24] B. Xue, Y. Liang, L. Donglai, N. Eryong, S. Congli, F. Huanhuan, X. Jingjing, J. Yong, J. Zhifeng, S. Xiaosong, Electrodeposition from ZnO nanorods to nano-sheets with only zinc nitrate electrolyte and its photoluminescence, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10317–10321. doi:10.1016/j.apsusc.2011.05.132.
- [25] M.S. Abdel-Wahed, A. Abdel-Karim, F.H. Margha, T.A. Gad-Allah, UV sensitive ZnO and TiO<sub>2</sub>-ZnO nanocrystalline transparent glass-ceramic materials for photocatalytic decontamination of surface water and textile industry wastewater, *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 40 (2021) e13653. doi:https://doi.org/10.1002/ep.13653.
- [26] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania nanotubes prepared by chemical processing, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307–1311. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199910)11:15<1307::AID-

- ADMA1307>3.0.CO;2-H.
- [27] D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, A. Schulte, Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method, *Phys. B Condens. Matter.* 403 (2008) 3713–3717. doi:10.1016/j.physb.2008.06.020.
- [28] T. Frade, K. Lobato, J.F.C. Carreira, J. Rodrigues, T. Monteiro, A. Gomes, TiO<sub>2</sub> anatase intermediary layer acting as template for ZnO pulsed electrodeposition, *Mater. Des.* 110 (2016) 18–26. doi:10.1016/j.matdes.2016.07.122.
- [29] I. PhotoMetrics, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) – PhotoMetrics, (2017). <https://photometrics.net/field-emission-scanning-electron-microscopy-fesem/> (accessed November 26, 2021).
- [30] Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía, (2021). <https://www.csic.es/es/investigacion/catalogo-de-servicios-cientifico-tecnico/servicios/microscopia-electronica-de-0> (accessed November 26, 2021).
- [31] J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2003. doi:10.1007/978-1-4615-0215-9\_4.
- [32] U.P. de Valencia, Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo : Servicio de Microscopía Electrónica : UPV, (2020) 1. <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html> (accessed November 26, 2021).
- [33] Energy Dispersive Spectroscopy, (2020). <https://photometrics.net/energy-dispersive-spectroscopy-eds/> (accessed July 14, 2022).
- [34] S.J. Pennycook, Transmission Electron Microscopy, in: F. Bassani, G.L. Liedl, P.B.T.-E. of C.M.P. Wyder (Eds.), Elsevier, Oxford, 2005: pp. 240–247. doi:<https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00582-9>.
- [35] Politécnica de V., Microscopía electrónica de transmisión : Servicio de Microscopía Electrónica : UPV, (2019) 1. <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html> (accessed November 29, 2021).
- [36] P.J. Kempen, Chapter 7 - Electron microscopy and its application to the

- characterization of omega-3 delivery systems, in: P.J. García-Moreno, C. Jacobsen, A.-D. Moltke Sørensen, B.B.T.-O.-3 D.S. Yesiltas (Eds.), Academic Press, 2021: pp. 149–164. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821391-9.00018-1>.
- [37] A. Villanueva-Luna, J. Castro-Ramos, C. Ortiz-Lima, Raman spectroscopy and its applications, *Opt. Pura y Apl.* 46 (2013) 83–95. doi:[10.7149/OPA.46.1.83](https://doi.org/10.7149/OPA.46.1.83).
- [38] P. Colomban, G. Gouadec, Raman Spectroscopy of Nanostructures and Nanosized Materials, *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 598–603. doi:[10.1002/jrs.1749](https://doi.org/10.1002/jrs.1749).
- [39] E. Smith, G. Dent, Introduction, Basic Theory and Principles, in: John Wiley & Sons (Ed.), *Mod. Raman Spectrosc. A Pract. Approach*, LTD, 2019: pp. 1–21. doi:[10.1002/9781119440598](https://doi.org/10.1002/9781119440598).
- [40] H. Berger, H. Tang, F. Lévy, Growth and Raman spectroscopic characterization of TiO<sub>2</sub> anatase single crystals, *J. Cryst. Growth.* 130 (1993) 108–112. doi:[10.1016/0022-0248\(93\)90842-K](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90842-K).
- [41] J. Das, S. Pradhan, R.C. Sahu, D. Mishra, S. Sarangi, B. Nayak, S. Verma, B.K. Roul, Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics, *Phys. B-Condensed Matter - Phys. B.* 405 (2010) 2492–2497. doi:[10.1016/j.physb.2010.03.020](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.03.020).
- [42] H.W. Cho, K.L. Liao, J.S. Yang, J.J. Wu, Revelation of rutile phase by Raman scattering for enhanced photoelectrochemical performance of hydrothermally-grown anatase TiO<sub>2</sub> film, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 125–132. doi:[10.1016/j.apsusc.2018.01.139](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.139).
- [43] W. Zhang, Y.L. He, M. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, Raman Scattering Study on Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33 (2000) 912. doi:[10.1088/0022-3727/33/8/305](https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/8/305).
- [44] S. Sinha Ray, Techniques for characterizing the structure and properties of polymer nanocomposites, in: S. Sinha Ray (Ed.), *Environ. Friendly Polym. Nanocomposites*, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2013: pp. 74–88. doi:[10.1533/9780857097828.1.74](https://doi.org/10.1533/9780857097828.1.74).
- [45] M. Farré, D. Barceló, Introduction to the analysis and risk of nanomaterials in environmental and food samples, *Compr. Anal. Chem.* 59 (2012) 1–32. doi:[10.1016/B978-0-444-56328-6.00001-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56328-6.00001-3).

- [46] S. Sinha Ray, Structure and Morphology Characterization Techniques, in: S. Sinha Ray (Ed.), Clay-Containing Polym. Nanocomposites, Clay-Containing Polymer Nanocomposites, Elsevier, 2013: pp. 39–66. doi:10.1016/b978-0-444-59437-2.00003-x.
- [47] G. Roselló-Márquez, Eliminación de pesticidas organofosforados mediante fotoelectrocatalisis, Universitat Politècnica de València, 2021. doi:10.4995/Thesis/10251/174712.
- [48] I. Physical Electronics, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Surface Analysis Technique, Phys. Electron. Inc. (2022) 1–2. <https://www.phis.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html> (accessed December 13, 2021).
- [49] M.H. Engelhard, T.C. Droubay, Y. Du, X-ray photoelectron spectroscopy applications, *Encycl. Spectrosc. Spectrom.* 2017 (2017) 716–724. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.12102-X.
- [50] C. Good, H. Facey, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) - Chemistry LibreTexts, MindTouch. (2020). [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Spectroscopy/X-ray\\_Photoelectron\\_Spectroscopy\\_\(XPS\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/X-ray_Photoelectron_Spectroscopy_(XPS)) (accessed December 13, 2021).
- [51] O.J. Guy, K.A.D. Walker, Graphene Functionalization for Biosensor Applications, in: Silicon Carbide Biotechnol. A Biocompatible Semicond. Adv. Biomed. Devices Appl. Second Ed., Second Edi, Elsevier Inc., 2016: pp. 85–141. doi:10.1016/B978-0-12-802993-0.00004-6.
- [52] C. Outline, Methods for Assessing Surface Cleanliness, in: K.L.M. Rajiv Kohli (Ed.), Dev. Surf. Contam. Clean., Elsevier, 2019: pp. 23–105. doi:10.1016/b978-0-12-816081-7.00003-6.
- [53] X-ray Powder Diffraction (XRD), (2022). [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html) (accessed December 16, 2021).
- [54] M. Gonon, Case studies in the X-ray diffraction of ceramics, *Encycl. Mater. Tech. Ceram. Glas.* 1–3 (2021) 560–577. doi:10.1016/B978-0-12-818542-1.00005-9.
- [55] L. Rashidi, Magnetic nanoparticles: synthesis and characterization, in: P.N.-

- T. Andrea Ehrmann, Tuan Anh Nguyen, Mazaher Ahmadi, Ali Farmani (Ed.), *Magn. Nanoparticle-Based Hybrid Mater.*, Woodhead Publishing, 2021: pp. 3–32. doi:10.1016/b978-0-12-823688-8.00035-1.
- [56] K. Torres-Rivero, J. Bastos-Arrieta, N. Fiol, A. Florido, Metal and metal oxide nanoparticles: An integrated perspective of the green synthesis methods by natural products and waste valorization: applications and challenges, in: A.K. Das Sandeep Kumar Verma (Ed.), *Compr. Anal. Chem.*, 1st ed., Elsevier, 2021: pp. 433–469. doi:10.1016/bs.coac.2020.12.001.
- [57] M. Faraji, Y. Yamini, N. Salehi, Characterization of magnetic nanomaterials, in: T.M. Mazaher Ahmadi, Abbas Afkhami (Ed.), *Magn. Nanomater. Anal. Chem.*, Elsevier, 2021: pp. 39–60. doi:10.1016/b978-0-12-822131-0.00014-5.
- [58] A. Dolgonos, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier, Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method, *J. Solid State Chem.* 240 (2016) 43–48. doi:10.1016/j.jssc.2016.05.010.
- [59] B. Weng, M.Y. Qi, C. Han, Z.R. Tang, Y.J. Xu, Photocorrosion Inhibition of Semiconductor-Based Photocatalysts: Basic Principle, Current Development, and Future Perspective, *ACS Catal.* 9 (2019) 4642–4687. doi:10.1021/acscatal.9b00313.
- [60] Gamry Instruments Inc., Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy Impedance Values, *Appl. Note Rev.* 2.0. (2014) 1–28. <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (accessed May 22, 2017).
- [61] S. Hernández, D. Hidalgo, A. Sacco, A. Chiodoni, A. Lamberti, V. Cauda, E. Tresso, G. Saracco, Comparison of photocatalytic and transport properties of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanostructures for solar-driven water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 7775–7786. doi:10.1039/c4cp05857g.
- [62] J. Borràs-Ferrís, R. Sánchez-Tovar, E. Blasco-Tamarit, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Effect of Reynolds number and lithium cation insertion on titanium anodization, *Electrochim. Acta.* 196 (2016) 24–32. doi:10.1016/j.electacta.2016.02.160.
- [63] S. Meng, W. Sun, S. Zhang, X. Zheng, X. Fu, S. Chen, Insight into the Transfer Mechanism of Photogenerated Carriers for WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

- Heterojunction Photocatalysts: Is It the Transfer of Band–Band or Z-Scheme? Why?, *J. Phys. Chem. C.* 46 (2018) 26326–26336. doi:10.1021/acs.jpcc.8b07524.
- [64] F. Xu, J. Mei, X. Li, Y. Sun, D. Wu, Z. Gao, Q. Zhang, K. Jiang, Heterogeneous three-dimensional TiO<sub>2</sub>/ZnO nanorod array for enhanced photoelectrochemical water splitting properties, *J. Nanoparticle Res.* 19 (2017) 297. doi:10.1007/s11051-017-3982-8.
- [65] S. Hernández, V. Cauda, A. Chiodoni, S. Dallorto, A. Sacco, D. Hidalgo, E. Celasco, C.F. Pirri, Optimization of 1D ZnO@TiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting under solar light illumination, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 12153–12167. doi:10.1021/am501379m.
- [66] L. Ainouche, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, D. Bradai, Interfacial barrier layer properties of three generations of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, *Electrochim. Acta.* 133 (2014) 597–609. doi:10.1016/j.electacta.2014.04.086.
- [67] I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 18–21. doi:10.1063/1.2390667.
- [68] C.C. Wang, C.Y. Chou, S.R. Yi, H.D. Chen, Deposition of heterojunction of ZnO on hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by atomic layer deposition for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 28685–28697. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.09.133.
- [69] N. Wu, A.M. Clausen, Fundamental and practical aspects of ultrahigh pressure liquid chromatography for fast separations, *J. Sep. Sci.* 30 (2007) 1167–1182. doi:10.1002/jssc.200700026.
- [70] S.J. Bos, S.M. Van Leeuwen, U. Karst, From fundamentals to applications: Recent developments in atmospheric pressure photoionization mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 85–99. doi:10.1007/s00216-005-0046-1.
- [71] N.B. Cech, C.G. Enke, Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals, *Mass Spectrom. Rev.* 20 (2001) 362–387. doi:10.1002/mas.10008.

- [72] E.M. Thurman, I. Ferrer, D. Barceló, Choosing between atmospheric pressure chemical ionization and electrospray ionization interfaces for the HPLC/MS analysis of pesticides, *Anal. Chem.* 73 (2001) 5441–5449. doi:10.1021/ac010506f.
- [73] E.E. Mitsika, C. Christophoridis, K. Fytianos, Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology, *Chemosphere*. 93 (2013) 1818–1825. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.06.033.
- [74] P. Chelme-Ayala, M.G. El-Din, D.W. Smith, Kinetics and mechanism of the degradation of two pesticides in aqueous solutions by ozonation, *Chemosphere*. 78 (2010) 557–562. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.11.014.



# Capítulo 4.

---

Análisis y discusión de resultados



## Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados

El objetivo de este capítulo es analizar los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente tesis. El análisis y discusión de resultados permitirá obtener una conclusión clara para cada uno de los aspectos estudiados, tanto individualmente como en su conjunto. Este capítulo se ha dividido de acuerdo con las etapas llevadas a cabo durante la presente investigación. En primer lugar, se muestran los resultados obtenidos durante la síntesis de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos al realizar la síntesis de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  utilizando dos procedimientos distintos. En cada uno de los apartados se realizará una caracterización morfológica, química y estructural y una caracterización fotoelectroquímica. Por último, se analizará el comportamiento de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  óptimas al ser empleadas en aplicaciones energéticas y medioambientales. Teniendo en cuenta esto, los resultados se han dividido en los siguientes apartados:

1. Síntesis y caracterización de nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .
2. Síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  obtenidas mediante electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  amorfo.
3. Síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  obtenidas mediante electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino.
4. Aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  óptimas.

### 4.1. Síntesis y caracterización de nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>

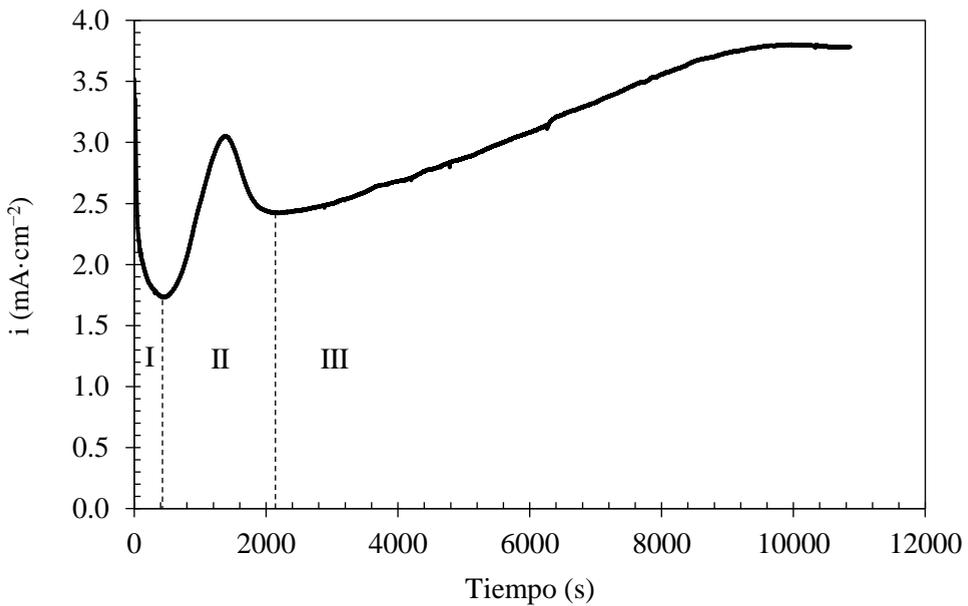
En esta primera etapa se llevó a cabo la síntesis y caracterización de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> sobre las cuales se realizó posteriormente la electrodeposición de ZnO para formar las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO.

#### 4.1.1. Síntesis de nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>

La síntesis de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo mediante anodizado electroquímico en condiciones hidrodinámicas siguiendo el método de síntesis desarrollado y optimizado en anteriores trabajos [1–4] y detallado en el apartado “3.1.1. Síntesis de nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>” del “Capítulo 3. Metodología experimental”.

A continuación, se analiza el transitorio de densidad de corriente obtenido durante el anodizado electroquímico de titanio para formar nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> en condiciones hidrodinámicas (3000 rpm) a temperatura ambiente a un potencial de 30 V durante 3 horas en un electrolito compuesto por glicerol/agua (60:40 vol.) y NH<sub>4</sub>F 0.27 M. El análisis del transitorio de densidad de corriente obtenido durante el anodizado proporciona información sobre cómo se está produciendo el anodizado y sobre las fases que se dan durante la síntesis de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>.

Los transitorios de densidad de corriente recogidos durante el anodizado proporcionan información sobre la cinética de los procesos electroquímicos que se están llevando a cabo sobre la superficie del electrodo. La **Figura 4.1** muestra la densidad de corriente (*i*) frente al tiempo obtenida durante la formación de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> sobre la superficie del titanio metálico durante las tres horas de anodizado a un potencial de 30 V. En ella se pueden observar tres etapas claramente diferenciadas.



**Figura 4.1.** Transitorio de densidad de corriente durante el anodizado electroquímico de titanio para formar nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .

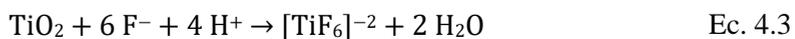
En la **Figura 4.1** se aprecia que durante los primeros segundos del anodizado la densidad de corriente disminuyó bruscamente hasta alcanzar un valor mínimo (etapa I). La densidad de corriente bajó desde unos  $3.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  hasta un valor de aproximadamente  $1.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En esta primera etapa, la densidad de corriente disminuyó como consecuencia del aumento de la resistencia causado por la formación de una capa compacta de  $\text{TiO}_2$  de alta resistencia sobre el titanio metálico. Al reducir la superficie de titanio expuesta al electrolito, bloqueada por la película compacta de  $\text{TiO}_2$  que dificulta el paso de la corriente eléctrica, la densidad de corriente disminuye rápidamente. Por tanto, esta etapa el proceso se caracterizó por estar dominada por la resistencia eléctrica de la capa compacta de  $\text{TiO}_2$  [2,3,5,6]. En las Ec. 4.1 y Ec. 4.2 se pueden observar las reacciones involucradas durante la oxidación del Ti metálico para formar  $\text{TiO}_2$ .



## Análisis y discusión de resultados

---

En la segunda etapa (II), la densidad de corriente aumentó hasta un valor máximo de aproximadamente  $3.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y, posteriormente, disminuyó nuevamente. El aumento en la densidad de corriente se produjo como consecuencia de una disminución de la resistencia eléctrica del electrodo. En esta etapa, los fluoruros comenzaron a atacar la capa compacta de  $\text{TiO}_2$  produciendo la formación y disolución del complejo  $\text{TiF}_6^{-2}$  (Ec. 4.3). La disolución de la capa compacta de  $\text{TiO}_2$  produjo la formación de pequeños nanoporos a lo largo de toda la superficie del  $\text{TiO}_2$ , lo que disminuyó la resistencia eléctrica del electrodo. Posteriormente, la densidad de corriente volvió a disminuir como consecuencia del inicio de la formación de una capa nanoestructurada e irregular [2,3,6].



Finalmente, la tercera etapa (III) se caracteriza por un aumento progresivo de la densidad de corriente hasta alcanzar un estado de equilibrio entre la formación de óxido en la interfaz metal/óxido y la disolución del óxido en la interfaz óxido/electrolito [5,6]. En esta etapa, tuvo lugar la formación y el crecimiento de una capa nanoestructurada (nanoesponja) regular a lo largo de toda la superficie del electrodo [3,4,6].

A partir del análisis de los registros de la densidad de corriente frente al tiempo se pudo conocer el mecanismo de formación de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Además, los transitorios de densidad de corriente permitieron verificar que todas las muestras se sintetizaron de manera similar y que no hubo anomalías durante el proceso de síntesis que pudieran alterar las propiedades físicas, químicas y estructurales de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , formadas posteriormente mediante electrodeposición de  $\text{ZnO}$ .

Una vez finalizado el proceso de anodizado electroquímico fue necesario realizar un tratamiento térmico para convertir la estructura amorfa de las nanoesponjas del  $\text{TiO}_2$  en una estructura cristalina necesaria para poder utilizar las nanoestructuras como fotocatalizadores en aplicaciones fotoelectroquímicas. A diferencia de lo que ocurre con los materiales semiconductores amorfos, en los que la disposición atómica de los átomos no sigue ningún orden establecido generando una gran cantidad de defectos estructurales que actúan como centros de recombinación, los

semiconductores con estructura cristalina poseen una disposición atómica ordenada en la cual los  $e^-/h^+$  se pueden mover por toda la red cristalina aumentando la transferencia de carga durante los procesos fotoelectroquímicos.

Teniendo en cuenta las consideraciones explicadas anteriormente e investigaciones previas [1,2,7–9], se realizó un tratamiento térmico a 450 °C durante 1 hora para transformar la estructura amorfa del  $TiO_2$  en fase anatasa.

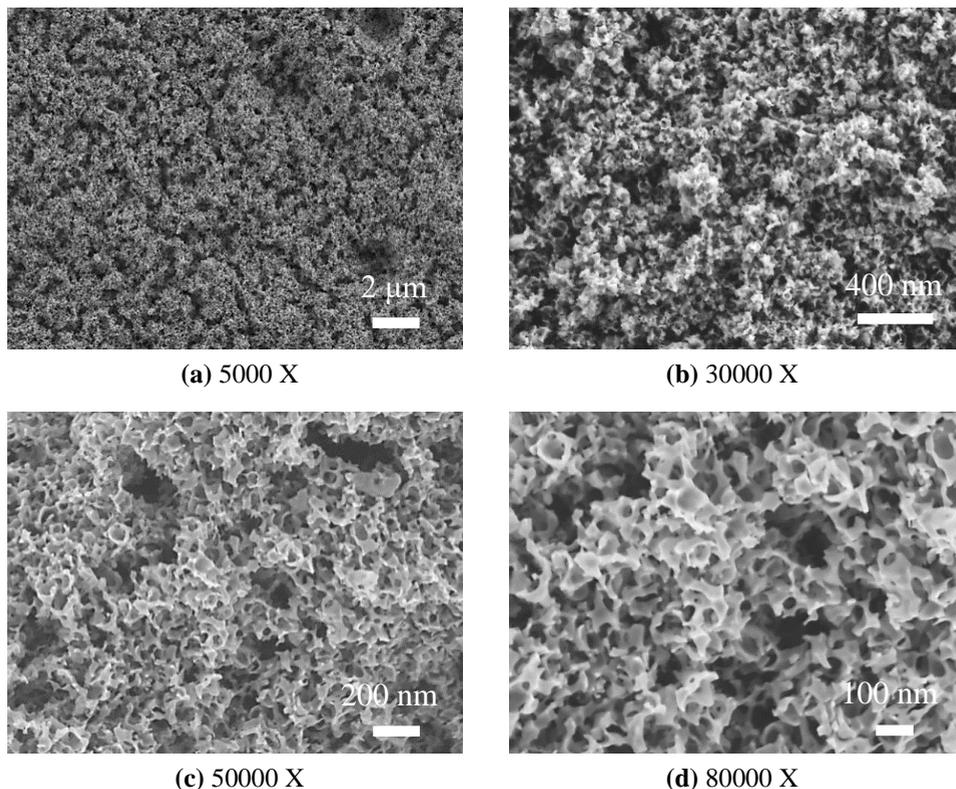
Tras finalizar el proceso de síntesis de las nanoesponjas de  $TiO_2$ , se llevó a cabo tanto su caracterización morfológica, química y estructural como su caracterización fotoelectroquímica. En este apartado, se comprobó que se habían obtenido con éxito nanoesponjas de  $TiO_2$  y que su respuesta fotoelectroquímica era la adecuada. Sin embargo, en etapas posteriores de la investigación sí que se realizó una caracterización rigurosa y completa de las nanoesponjas de  $TiO_2$  con el fin de comparar las mejoras que implica formar nanoestructuras híbridas de  $TiO_2/ZnO$  respecto a las nanoesponjas de  $TiO_2$ .

### 4.1.2. Caracterización morfológica, química y estructural

En primer lugar se realizó la caracterización morfológica, química y estructural de las nanoesponjas de  $TiO_2$ . Para ello, se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM), la Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y la Microscopía Láser Confocal Raman.

#### 4.1.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)

En la **Figura 4.2** se muestran las imágenes de las nanoesponjas de  $TiO_2$  sintetizadas en condiciones hidrodinámicas (3000 rpm) a un potencial de 30 V durante 3 horas a temperatura ambiente y utilizando un electrolito compuesto por glicerol/agua (60:40 vol.) con una concentración de  $NH_4F$  de 0.27 M. Estas imágenes se tomaron tras realizar el tratamiento térmico a 450 °C durante 1 hora. Las imágenes de la **Figura 4.2** se obtuvieron mediante FE-SEM de alta resolución a cuatro aumentos diferentes: (a) 5000 X, (b) 30000 X, (c) 50000 X y (d) 80000 X.



**Figura 4.2.** Imágenes FE-SEM de alta resolución de la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  tras realizar el tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

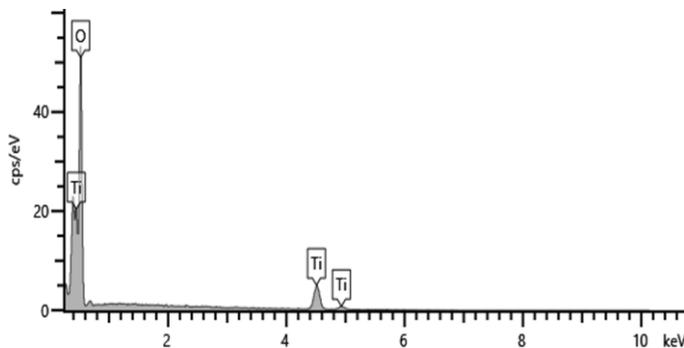
En las imágenes de la **Figura 4.2** se observa una superficie muy rugosa con una elevada área específica. Esta morfología es de tipo nanoesponja y está relacionada con el transitorio de densidad de corriente que se muestra en la **Figura 4.1**. Las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  se caracterizan por formar una red fuertemente interconectada con rutas de electrones conectadas directamente entre sí y por tener una elevada área específica [2–4]. A partir de las imágenes FE-SEM de la **Figura 4.2** se pudo confirmar que al realizar el anodizado en las condiciones descritas anteriormente se obtiene una morfología uniforme, regular y bien definida de tipo nanoesponja.

Se habla de nanoesponjas porque, a grandes rasgos, se observa que la morfología está totalmente conectada entre sí formando una “maraña”. La **Figura 4.2 (a)** está en escala micrométrica y en ella se puede observar una superficie rugosa totalmente

homogénea y uniforme compuesta por cavidades y grietas. Al realizar imágenes con mayor número de aumentos (**Figuras 4.2 (b), 4.2 (c) y 4.2 (d)**) se puede apreciar con detalle la morfología en forma de nanoesponja, la cual se basa en una red de estructuras enredadas y entrecruzadas sin una forma aparente y con una gran cantidad de pequeñas cavidades.

#### 4.1.2.2. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

Además del análisis mediante FE-SEM también se analizó la composición de las nanoestructuras sintetizadas mediante EDX. La **Figura 4.3** muestra el espectro de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  obtenido mediante EDX.



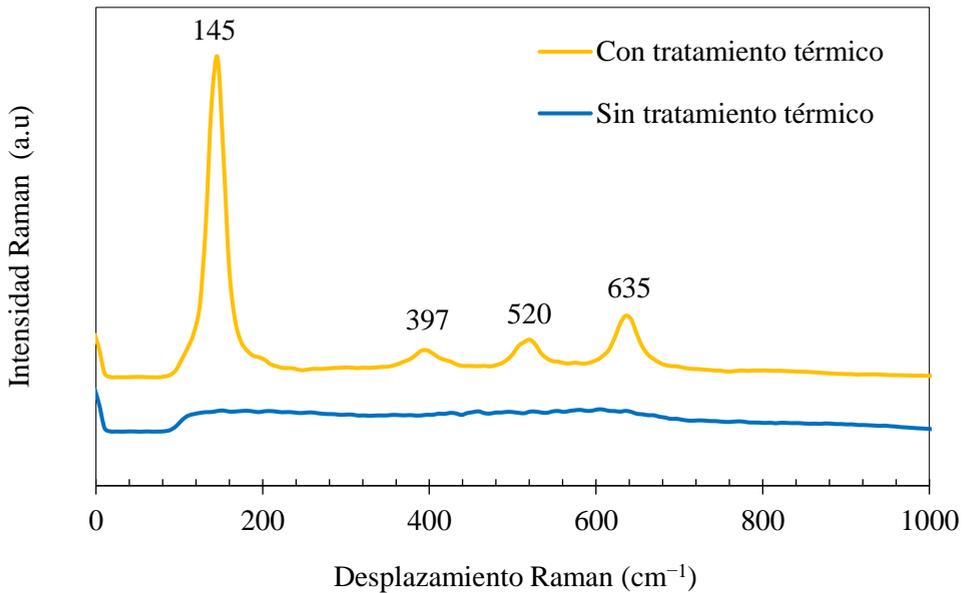
**Figura 4.3.** Espectro EDX de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  tras realizar el tratamiento térmico a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

La **Figura 4.3** muestra el espectro de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  formadas mediante anodizado electroquímico. En ella se puede observar que solamente se aprecian los picos EDX asociados al titanio (Ti) y al oxígeno (O). Además, se obtuvo que el porcentaje atómico del Ti en las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  se situó entre un 37 % y un 39 %, mientras que el del O se situó entre un 61 % y un 63 %. Por tanto, la relación atómica O/Ti se situó en un 1.6 – 1.8 %, muy cerca de la relación estequiométrica del  $\text{TiO}_2$ . La no estequiometría del  $\text{TiO}_2$  puede deberse a dos razones. En primer lugar, podría deberse a que el haz de electrones incidentes del EDX ha atravesado en su totalidad la capa de  $\text{TiO}_2$  detectando el Ti metálico que se encuentra bajo ella. De esta forma, el EDX no solo estaría analizando la capa de  $\text{TiO}_2$  sino que también estaría obteniendo datos del Ti metálico, lo que aumentaría el porcentaje de Ti

detectado. Sin embargo, también podría deberse a que el  $\text{TiO}_2$  formado mediante anodizado electroquímico posee vacantes estequiométricas de O, al igual que ocurre en otras investigaciones [1–4,10]. Las vacantes estequiométricas en los electrodos semiconductores aumentan la cantidad de defectos presentes en la red, lo que se traduce en una mejora del comportamiento fotoelectroquímico. Los defectos de la red actúan como donantes de carga, colocándose entre las bandas de valencia y conducción, disminuyendo así los centros de recombinación de pares electrón-hueco y aumentando la transferencia de carga. Este comportamiento se traduce en un aumento de la conductividad eléctrica y, por tanto, mejora la actividad fotoelectroquímica de las muestras.

### 4.1.2.3. Microscopía Láser Confocal Raman

Una vez confirmada la morfología y composición de las nanoestructuras sintetizadas, se caracterizó la estructura cristalina de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  mediante Microscopía Láser Confocal Raman. Para ello, se analizó la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  antes y después de realizar el tratamiento térmico. La **Figura 4.4** muestra los espectros obtenidos mediante Raman de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  antes y después de realizar un tratamiento térmico a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora.



**Figura 4.4.** Espectros Raman de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> antes y después de realizar un tratamiento térmico a 450 °C durante 1 h.

La microscopía Raman es una técnica que es capaz de detectar las fases cristalinas de los materiales. En la **Figura 4.4** se observa que el espectro Raman de las muestras que no fueron sometidas a un tratamiento térmico no posee ningún pico característico de ninguna estructura cristalina. Por lo que se determinó que las muestras de TiO<sub>2</sub> recién anodizadas poseían una estructura amorfa. Por otro lado, las muestras de TiO<sub>2</sub> que fueron sometidas a un tratamiento térmico a 450 °C durante 1 hora mostraron cuatro picos característicos de la fase cristalina anatasa del TiO<sub>2</sub> (~ 145, ~ 397, ~ 520 y ~ 635 cm<sup>-1</sup>) [4,7,11–15]. Estos resultados indicaron que tras realizar el tratamiento térmico a 450 °C durante 1 hora, la estructura amorfa del TiO<sub>2</sub> se transformó en la estructura cristalina anatasa, sin la presencia de otras fases cristalinas como el rutilo o la brookita.

Los picos Raman 145, 397, 520 y 635 cm<sup>-1</sup> pueden asignarse a los modos característicos Raman E<sub>g</sub>, B<sub>1g</sub>, A<sub>1g</sub> o B<sub>1g</sub> y E<sub>g</sub> de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, respectivamente [13]. Las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> sometidas a tratamiento térmico muestran un modo de baja frecuencia intenso y bien definido a 145 cm<sup>-1</sup> que corresponde con el modo Raman E<sub>g</sub>. El resto de picos muestran poca intensidad y

## Análisis y discusión de resultados

---

una elevada amplitud, lo que implica que estos modos Raman son imperfectos y carecen de buena cristalinidad.

El modo Raman más característico de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  es el  $E_g$  a  $145 \text{ cm}^{-1}$  y surge de la vibración externa de su estructura. Tanto la estructura anatasa como rutilo pueden verse como una red de octaedros de  $\text{TiO}_6$  coordinados. Sin embargo, la coordinación de octaedros de la fase anatasa es menos densa que la de la fase rutilo, haciendo que la fase anatasa sea una estructura más abierta y flexible. El modo de baja frecuencia de la fase anatasa (a  $145 \text{ cm}^{-1}$ ) corresponde con la vibración de flexión en los enlaces Ti-O-Ti ( $E_g$ ). Este modo está caracterizado por tener una constante de fuerza débil debido a que las fuerzas de repulsión entre los dos átomos de oxígeno son débiles, como consecuencia de la elevada distancia que existe entre los dos átomos de oxígeno en la estructura anatasa ( $3.04 \text{ \AA}$ ). La alta eficiencia en la dispersión Raman de este modo indica que la polarización varió mucho en relación con esta vibración [13–15].

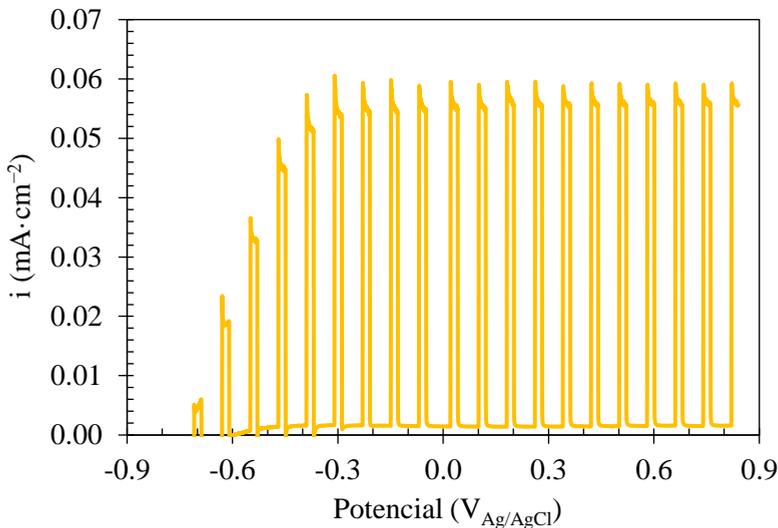
### 4.1.3. Caracterización fotoelectroquímica

Por último, se evaluó la respuesta fotoelectroquímica de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  mediante ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis y ensayos de resistencia frente a la fotocorrosión. Los ensayos se llevaron a cabo en una celda con configuración de tres electrodos en condiciones de iluminación (AM 1.5,  $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) y oscuridad utilizando una disolución de NaOH 0.1 M como electrolito. El área de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  (electrodos de trabajo) expuesta al electrolito fue de  $0.13 \text{ cm}^2$ .

#### 4.1.3.1. Rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis

Los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis se realizaron con un barrido de potenciales comprendido entre  $-1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  y  $0.84 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  utilizando ciclos de iluminación y oscuridad ( $60 \text{ mV}$  en oscuridad y  $20 \text{ mV}$  con luz). Para evaluar el comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras, se registró la intensidad de corriente en función del potencial. Los

datos se normalizaron con el área del electrodo de trabajo obteniéndose una gráfica de densidad de corriente ( $i$ ) frente al potencial aplicado (**Figura 4.5**).

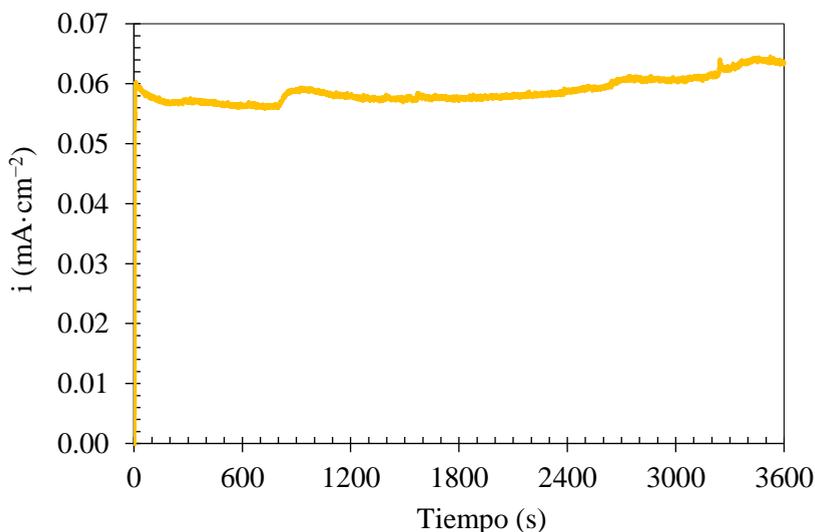


**Figura 4.5.** Respuesta fotoelectroquímica de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.

La **Figura 4.5** muestra la respuesta fotoelectroquímica de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  frente al potencial aplicado. El aumento y la disminución de la densidad de corriente corresponden al encendido y apagado de la iluminación. Bajo iluminación, se observa un aumento muy significativo de la densidad de corriente en todo el rango de potencial, mientras que en condiciones de oscuridad, la densidad de corriente es prácticamente nula. Este hecho indica que no se han producido reacciones de oxidación no deseadas y que las nanoestructuras son adecuadas para emplearlas como fotoánodos durante el proceso de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis. Además, también se puede observar que la densidad de corriente en condiciones de luz se mantiene prácticamente constante a un valor de aproximadamente  $0.06 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a partir de un potencial de  $-0.3 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , lo cual es una ventaja para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas porque no es necesario aplicar elevadas polarizaciones [16].

### 4.1.3.2. Estabilidad frente a la fotocorrosión

Los ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  se realizaron aplicando un potencial de  $0.84 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  durante 1 hora en condiciones de iluminación. Este es el potencial máximo empleado durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis. De este modo se pudo conocer si las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas mediante anodizado eran resistentes frente a la fotocorrosión. Durante estos ensayos se registró la intensidad de corriente frente al tiempo y se normalizó con el área del electrodo de trabajo, obteniéndose una gráfica de densidad de corriente frente al tiempo (**Figura 4.6**).



**Figura 4.6.** Respuesta fotoelectroquímica durante los ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .

En la **Figura 4.6** se puede observar que la densidad de corriente prácticamente no varía durante la duración del ensayo, por lo que se concluyó que las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  fueron estables frente a la fotocorrosión. En caso de que la densidad de corriente sufriera variaciones bruscas con el tiempo, indicaría que se están llevando a cabo reacciones químicas no deseadas ajenas al proceso de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis, como por ejemplo el deterioro de la capa de  $\text{TiO}_2$ .

Los resultados obtenidos durante la caracterización morfológica, química y estructural y la caracterización fotoelectroquímica de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  determinaron que el proceso de síntesis de estas mediante anodizado electroquímico de Ti en condiciones hidrodinámicas se llevó a cabo con éxito.

Por tanto, la siguiente etapa de la investigación consistió en sintetizar y optimizar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas previamente.

### **4.2. Síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO obtenidas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> amorfo**

Una vez finalizada la síntesis de nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>, se electrodepositó ZnO sobre las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> utilizando una disolución acuosa de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El proceso de formación de ZnO a partir de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> viene recogido en las Ecs 3.2 a 3.5 del apartado “3.1.2. *Electrodeposición de ZnO*” del capítulo “3. *Metodología Experimental*”. Esta etapa de la investigación se basó en encontrar y optimizar un método de síntesis adecuado para formar nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>. Según nuestro conocimiento, esta es la primera vez que se electrodeposita ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas mediante anodizado electroquímico en condiciones hidrodinámicas.

El proceso experimental se llevó a cabo según la metodología desarrollada en una investigación previa [7], en la cual se electrodepositó ZnO sobre nanotubos de TiO<sub>2</sub> con estructura amorfa y, posteriormente, se realizó un tratamiento térmico para convertir la estructura amorfa del TiO<sub>2</sub> en estructura cristalina (fase anatasa). Por tanto, en esta primera etapa se llevó a cabo la electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> con estructura amorfa, es decir, la electrodeposición de ZnO se realizó antes del tratamiento térmico. En estos ensayos se estudió la influencia de la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.5, 1, 5 y 10 mM) la temperatura (25, 65 y 75 °C) y el tiempo de electrodeposición (15, 30 y 60 min).

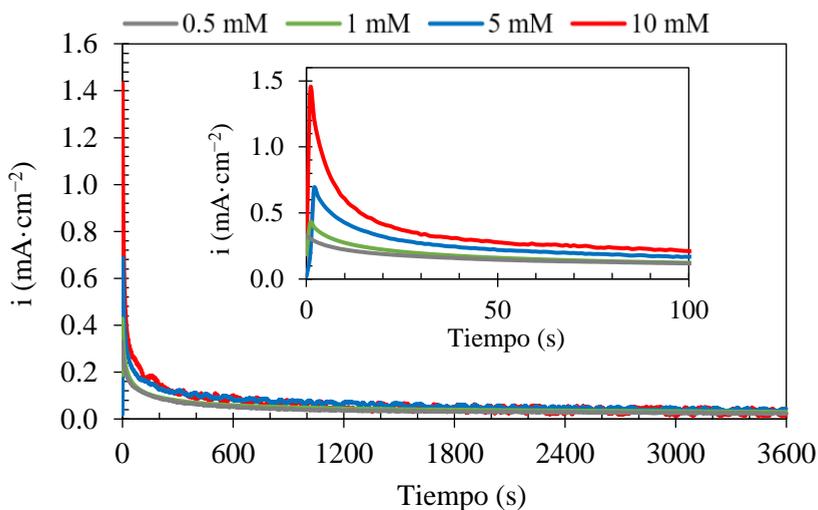
Para cada serie de ensayos, en primer lugar, se analizarán los transitorios de densidad de corriente frente al tiempo obtenidos durante el proceso de electrodeposición de ZnO. A continuación, se analizará la morfología y composición de las nanoestructuras y, por último, se mostrará la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras obtenida mediante ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.

### 4.2.1. Influencia de la concentración de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Para la realización de estos ensayos se partió de la temperatura de electrodeposición ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) y tiempo de electrodeposición (60 min) óptimos determinados durante la investigación previa de partida en la que se sintetizaron nanotubos de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  [7]. En dicha investigación se concluyó que para un tiempo de electrodeposición de 60 min, disminuyendo la temperatura de electrodeposición y la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  se obtenía un aumento del rendimiento fotoelectroquímico de los nanotubos de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , en un rango de temperaturas comprendido entre  $25$  y  $65\text{ }^\circ\text{C}$  y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 1 y 10 mM. Teniendo en cuenta estos resultados, en esta etapa se decidió emplear el mismo tiempo de electrodeposición (60 min) y la temperatura óptima de electrodeposición ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), variando la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  en un rango más amplio de concentraciones (0.5, 1, 5 y 10 mM).

#### 4.2.1.1. Electrodeposición de ZnO

La **Figura 4.7** muestra la densidad de corriente frente al tiempo obtenida durante la electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  con estructura amorfa durante los 60 minutos de electrodeposición a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  variando la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.5, 1, 5 y 10 mM). Además, también se muestra una ampliación de los primeros 100 segundos del proceso de electrodeposición.



**Figura 4.7.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de ZnO sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo durante 60 minutos a  $25^\circ\text{C}$  utilizando diferentes concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , con una ampliación de los primeros 100 segundos.

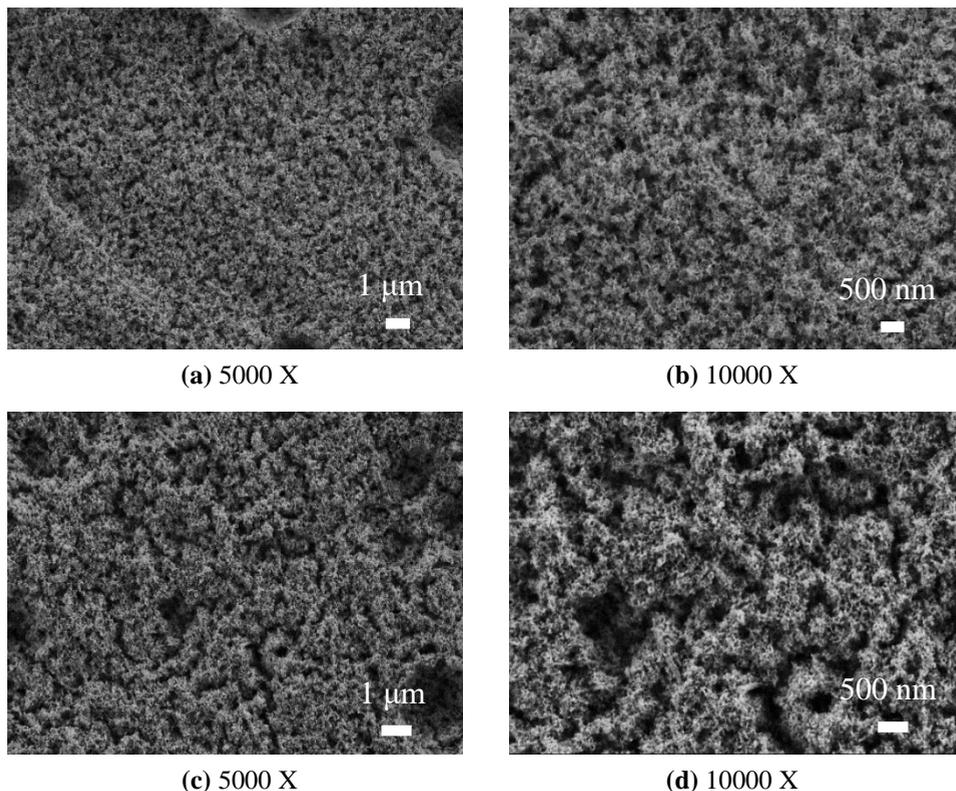
En la **Figura 4.7** se puede observar que la tendencia general de la curva de densidad de corriente frente al tiempo es similar en todo el rango de concentraciones estudiado. Al comenzar el proceso, la densidad de corriente alcanza un valor máximo a partir del cual comienza a descender a lo largo del tiempo. Este valor máximo está relacionado con la reducción de los iones nitrato a nitrito y con la formación de iones  $\text{OH}^-$  sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ . La reducción de iones nitrato es la primera etapa del proceso de formación de ZnO a partir de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (Ecs. 3.2 a 3.5) [7].

La ampliación de la **Figura 4.7** muestra que la densidad de corriente máxima obtenida al comenzar el proceso de electrodeposición aumenta a medida que aumenta la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Este fenómeno está relacionado con un aumento en la cantidad de iones  $\text{OH}^-$  formados sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Cuanto mayor sea la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  en la disolución, mayor cantidad de nitratos podrán reducirse en las inmediaciones del  $\text{TiO}_2$  y, por lo tanto, se formarán mayor cantidad de iones  $\text{OH}^-$ . Por otro lado, la densidad de corriente obtenida al finalizar el proceso es similar en todos los casos y no sigue una tendencia aparente.

Una vez finalizado el proceso de electrodeposición, las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  fueron calentadas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora para convertir la estructura amorfa del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa y mejorar así su comportamiento como fotocatalizadores en aplicaciones fotoelectroquímicas.

### 4.2.1.2. Caracterización morfológica, química y estructural

La caracterización morfológica, química y estructural de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se realizó mediante FE-SEM y EDX. A continuación, la **Figura 4.8** muestra imágenes FE-SEM a dos aumentos diferentes (5000 y 10000 X) de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM (**Figuras 4.8 (a) y 4.8 (b)**) y 10 mM (**Figuras 4.8 (c) y 4.8 (d)**).

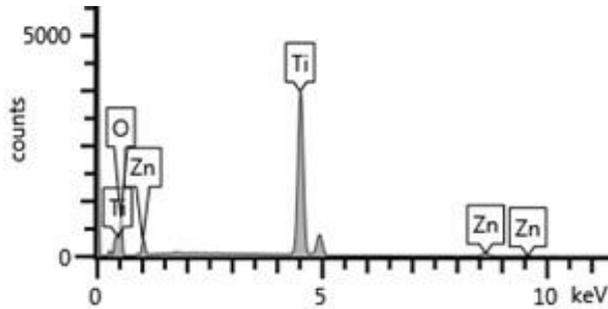


**Figura 4.8.** Imágenes FE-SEM de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25^\circ\text{C}$  durante 60 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (a) y (b) 1 mM y (c) y (d) 10 mM.

En la **Figura 4.8** se puede observar una morfología similar a la de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  (**Figura 4.2**). No se aprecia la presencia de formaciones de  $\text{ZnO}$  ni de ningún otro elemento sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ , al contrario de lo que ocurre al realizar el proceso sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$  [7]. Sin embargo, podría ser que el  $\text{ZnO}$  se hubiera incrustado en la matriz del  $\text{TiO}_2$  no siendo visible mediante FE-SEM. Por esta razón se realizó un análisis de la composición de las nanoestructuras mediante EDX.

El análisis EDX determinó que la composición de  $\text{Zn}$  de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo (antes del tratamiento térmico) estaba comprendida entre un porcentaje en peso (% peso) del 0.1 y del 1 % peso, aumentando la cantidad de  $\text{Zn}$  a medida que aumentaba la concentración de

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durante el proceso de electrodeposición. La **Figura 4.9** muestra, a modo de ejemplo, el espectro EDX obtenido para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> amorfo a 25 °C durante 60 minutos con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 10 mM.

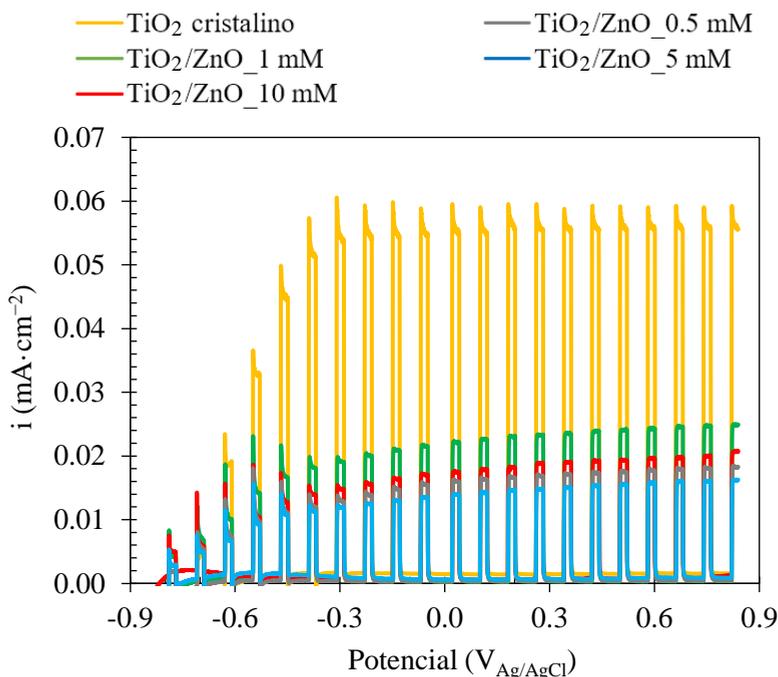


**Figura 4.9.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> amorfo a 25 °C durante 60 minutos con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 10 mM.

Aunque el espectro EDX detectó la presencia de ZnO en las nanoestructuras, antes de continuar y realizar una caracterización más profunda de las nanoestructuras, se decidió comprobar su comportamiento como fotocatalizadores durante el proceso de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.

#### 4.2.1.3. Caracterización fotoelectroquímica

La respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras se midió mediante ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis. La **Figura 4.10** muestra los resultados obtenidos durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis en condiciones de iluminación y oscuridad para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> amorfo (antes del tratamiento térmico) a 25 °C con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 0.5, 1, 5 y 10 mM durante 60 minutos. El aumento y la disminución de la densidad de corriente corresponden al encendido y apagado de la iluminación.



**Figura 4.10.** Efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 minutos.

La **Figura 4.10** muestra que la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 minutos es menor que la obtenida con nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino en todo el rango de concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  estudiado. Las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  que ofrecieron una mayor respuesta fotoelectroquímica fueron las electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  1 mM. Sin embargo, no se observó una clara tendencia que relacionara la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  con la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  utilizada durante el proceso de electrodeposición.

Estos resultados junto con los obtenidos durante la caracterización morfológica podrían indicar que las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  sufrieron cambios en sus propiedades que empeoraron su comportamiento como fotocatalizadores. En otras

investigaciones se ha relacionado este fenómeno con el bloqueo de la superficie de la nanoestructura de  $\text{TiO}_2$  por efecto de las partículas de  $\text{ZnO}$ , disminuyendo así el área específica de las nanoestructuras y, por tanto, su absorción de luz [7]. Sin embargo, tal y como se ha podido comprobar en la **Figura 4.8** no se observaron partículas de  $\text{ZnO}$  que pudieran obstruir la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Por tanto, puesto que no se apreciaron diferencias significativas entre la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  (**Figura 4.8**) y la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  (**Figura 4.2**), el empeoramiento de las propiedades fotoelectroquímicas de las nanoestructuras se debió a otros factores.

Un factor significativo que pudo afectar al rendimiento de los fotocatalizadores fue la aplicación de un potencial negativo durante el proceso de electrodeposición de  $\text{ZnO}$  que pudo implicar la reducción del  $\text{Ti}^{+4}$  a  $\text{Ti}^{+3}$ , reduciendo así la absorción de luz visible y, por tanto, la respuesta fotoelectroquímica de los fotoelectrodos [4]. El potencial aplicado tiene una influencia directa sobre la capacitancia de las nanoestructuras, la cual se atribuye a un exceso de electrones en la banda de conducción. En consecuencia, se produce un aumento en la resistencia de los fotoánodos y una aceleración en la cinética de recombinación de carga, lo que conlleva a una disminución del rendimiento fotoelectroquímico de la celda [17]. Otro factor que pudo afectar al comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras híbridas fue la deposición de  $\text{ZnO}$  sobre el  $\text{TiO}_2$  amorfo. Al realizar el proceso de electrodeposición sobre una estructura amorfa, el  $\text{ZnO}$  podría haberse introducido aleatoriamente en la matriz de  $\text{TiO}_2$ , generando tensiones y deformaciones en las muestras durante el proceso de calentamiento posterior, por efecto de la reorganización atómica de la estructura del  $\text{TiO}_2$  [4].

Además, también es posible que durante el proceso de electrodeposición el  $\text{ZnO}$  no se adhiriera correctamente sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ . En diferentes investigaciones se ha informado sobre la baja adhesión del  $\text{ZnO}$  cuando se deposita sobre algunos tipos de sustratos [18–20]. Este fenómeno puede estar relacionado con el carácter hidrofóbico del  $\text{ZnO}$ , lo que provoca que no se adhiera correctamente sobre sustratos que contienen agua [19,20]. Durante la preparación de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ , se utilizó una gran cantidad de agua en el electrolito (40 % en volumen) que pudo adsorberse en las nanoestructuras y no eliminarse hasta que se realizó el tratamiento

térmico. Por tanto, el agua adsorbida en las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  podría dificultar la adición de  $\text{ZnO}$  sobre la superficie de las muestras.

Puesto que en estas condiciones de electrodeposición no se consiguió mejorar la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras, se decidió aumentar la temperatura de electrodeposición para favorecer el proceso de formación de  $\text{ZnO}$  [21–23]. Para ello, se fijó la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  con la que se obtuvo la mejor respuesta fotoelectroquímica hasta el momento, es decir, una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM. De esta forma, durante los siguientes ensayos se realizó la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos variando la temperatura de electrodeposición (25, 65 y 75 °C).

### 4.2.2. Influencia de la temperatura de electrodeposición

La temperatura de electrodeposición juega un papel muy importante en las reacciones electroquímicas implicadas en la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  (Ecs. 3.2 a 3.5). Uno de los aspectos más relevantes de la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  es la influencia del pH en la estabilidad del  $\text{ZnO}$ . El aumento de la temperatura conduce a desplazamientos en las curvas de solubilidad hacia pHs más bajos, lo que favorece la formación de  $\text{ZnO}$ . Además, cuanto mayor es la temperatura de electrodeposición, mayor es la cristalinidad del  $\text{ZnO}$  electrodepositado, lo cual debería ser beneficioso para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas [24–26].

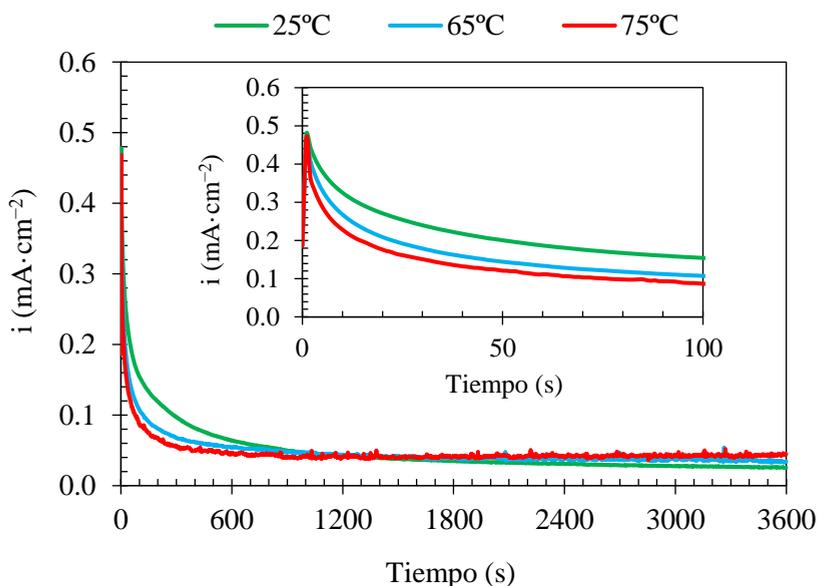
La formación de  $\text{ZnO}$  se lleva a cabo a partir del precursor  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (Ec. 3.5) a temperaturas inferiores a 60 °C. Sin embargo, el  $\text{ZnO}$  se forma directamente a temperaturas superiores a 60 °C, sin llegar a formarse el precursor  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . El cambio en el mecanismo de formación se atribuye a la mayor estabilidad del  $\text{ZnO}$  a temperaturas elevadas [24,26]. Además, en diferentes publicaciones se ha informado que la reacción de formación del  $\text{ZnO}$  a partir del  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (Ec. 3.5) es extremadamente rápida a temperaturas superiores a 70 °C [21–23]. Por estas razones, en esta investigación se decidió utilizar:

- 1) Una temperatura de electrodeposición de 25 °C que pudo servir como referencia de la temperatura ambiente. A esta temperatura la formación de ZnO se lleva a cabo a partir del precursor  $\text{Zn(OH)}_2$  (Ecs. 3.2 a 3.5).
- 2) Una temperatura de electrodeposición de 65 °C, en la cual el mecanismo de formación de ZnO se lleva a cabo de forma directa sobre el  $\text{TiO}_2$ .
- 3) Una temperatura de electrodeposición de 75 °C en la cual la formación de ZnO se lleva a cabo de forma directa sobre el  $\text{TiO}_2$  a una velocidad extremadamente rápida.

Por tanto, durante estos ensayos se electrodepositó ZnO sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a 25, 65 y 75 °C utilizando las condiciones de electrodeposición que ofrecieron la mayor respuesta fotoelectroquímica durante el estudio de la influencia de la concentración, es decir, realizando el proceso de electrodeposición de ZnO con una concentración de  $\text{Zn(NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos.

### 4.2.2.1. Electrodeposición de ZnO

La **Figura 4.11** muestra la densidad de corriente frente al tiempo obtenida durante la electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  amorfo utilizando diferentes temperaturas de electrodeposición (25, 65 y 75 °C) con una concentración de  $\text{Zn(NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos. Además, también se muestra una ampliación de los primeros 100 segundos del proceso de electrodeposición.

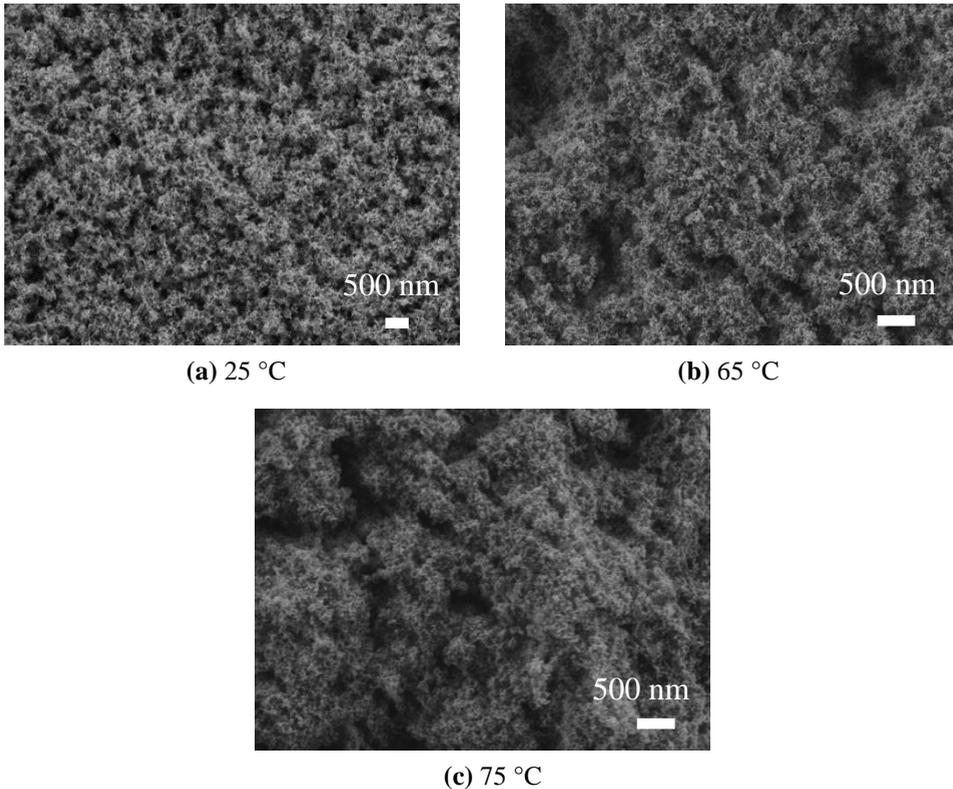


**Figura 4.11.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de ZnO sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo utilizando diferentes temperaturas de electrodeposición con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos, con una ampliación de los primeros 100 segundos.

La **Figura 4.11** muestra que la tendencia general de la densidad de corriente durante el proceso de electrodeposición es similar para todas las temperaturas estudiadas. Por un lado, contrariamente a lo que sucede al estudiar la influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , no existen diferencias significativas en la densidad de corriente máxima alcanzada al inicio del proceso para ninguna de las temperaturas de electrodeposición utilizadas (inserto de la **Figura 4.11**). La formación inicial de iones  $\text{OH}^-$  es similar en todos los casos porque la cantidad de nitratos en disolución es la misma. Por tanto, la nucleación de los cristales de ZnO será muy similar. Por otro lado, en los momentos finales del proceso de electrodeposición (tiempo  $> 3000$  segundos), la densidad de corriente aumenta con la temperatura. Este fenómeno está relacionado con una mayor conductividad de la disolución provocada por el aumento de temperatura.

#### 4.2.2.2. Caracterización morfológica, química y estructural

La caracterización morfológica, química y estructural de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se realizó mediante FE-SEM y EDX. La **Figura 4.12** muestra, a modo de ejemplo, tres imágenes FE-SEM a 10000 aumentos de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos a 25 °C (**Figura 4.12 (a)**), 65 °C (**Figura 4.12 (b)**) y 75 °C (**Figura 4.12 (c)**).



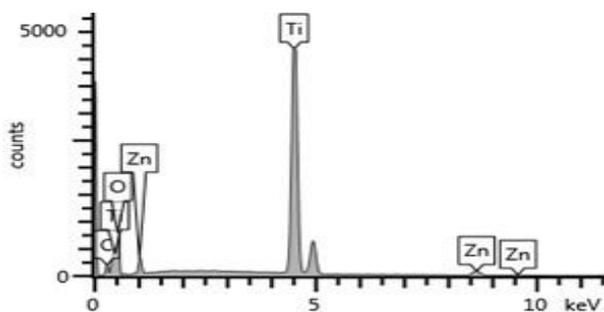
**Figura 4.12.** Imágenes FE-SEM a 10000 X de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos a una temperatura de electrodeposición de (a) 25 °C, (b) 65 °C y (c) 75 °C.

Al analizar mediante FE-SEM la morfología de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante

## Análisis y discusión de resultados

60 minutos a 25, 65 y 75 °C, se observa que el aspecto general de la superficie de las nanoestructuras es el mismo que el observado en las **Figuras 4.2 y 4.8**. La **Figura 4.12** muestra una morfología en forma de nanoesponjas sin la presencia de partículas anómalas, a pesar de que al aumentar la temperatura de electrodeposición se favorece el proceso de formación de ZnO [7,21–23,27,28]. Este hecho puede indicar que el ZnO se electrodepositó en el interior de la matriz del TiO<sub>2</sub>, oculto y sin formar aglomeraciones, o que en estas condiciones de electrodeposición el ZnO no se adhiere a las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>.

Para verificar la formación de ZnO también se realizó un análisis EDX. Los resultados EDX determinaron que la concentración de Zn se encontraba comprendida entre un 0.1 y un 0.6 % peso, independientemente de la temperatura de electrodeposición empleada. Por tanto, se determinó que el aumento en la temperatura de electrodeposición no tuvo efecto sobre la cantidad de ZnO electrodepositada sobre las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> con estructura amorfa. La **Figura 4.13** muestra, a modo de ejemplo, el espectro EDX para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> amorfo a 75 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 60 minutos.

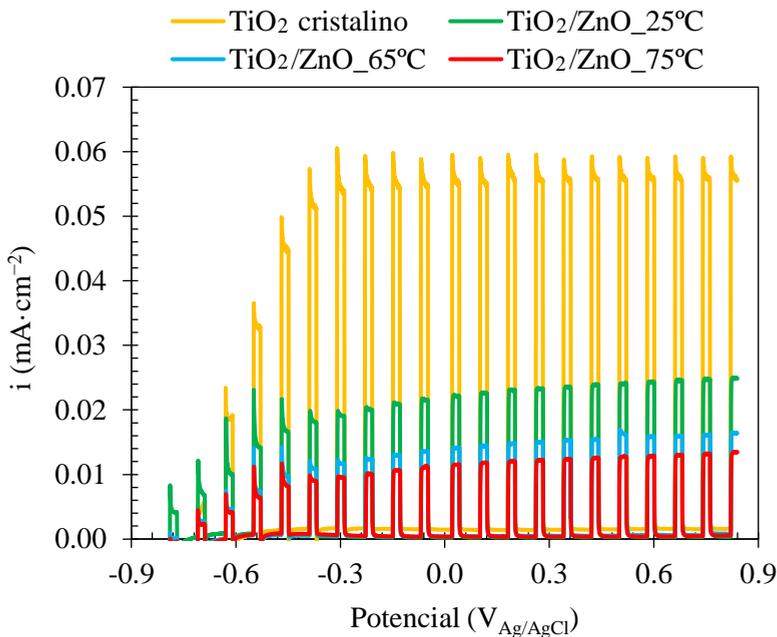


**Figura 4.13.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> amorfo a 75 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 60 minutos.

Por último, se midió la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras mediante el proceso de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis para evaluar el efecto de la temperatura de electrodeposición sobre la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO.

### 4.2.2.3. Caracterización fotoelectroquímica

La **Figura 4.14** muestra los resultados obtenidos durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis en condiciones de iluminación y oscuridad para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos a 25, 65 y 75 °C. El aumento y la disminución de la densidad de corriente corresponden al encendido y apagado de la iluminación.



**Figura 4.14.** Efecto de la temperatura de electrodeposición sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos.

La **Figura 4.14** muestra que, al igual que ocurría durante el estudio de la influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , la densidad de corriente obtenida a partir de fotocatalizadores híbridos de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  es bastante inferior a la obtenida con nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino. También se puede observar que al utilizar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos la densidad de corriente en

## Análisis y discusión de resultados

---

condiciones de oscuridad es prácticamente cero, mientras que en condiciones de iluminación la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras aumenta a medida que aumenta el potencial aplicado. Además, el rendimiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  disminuye con el aumento de la temperatura de electrodeposición.

De este estudio se pudo extraer la conclusión de que aumentar la temperatura de electrodeposición de  $\text{ZnO}$  en estas condiciones no implica un aumento en la cantidad de  $\text{Zn}$  presente en las nanoestructuras. Además, el aumento en la temperatura de electrodeposición implicó una disminución de la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . Por tanto, al igual que sucedió durante el estudio de la influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , se determinó que la reducción del rendimiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  pudo estar asociada con la aplicación de un potencial negativo sobre la estructura amorfa de la nanoesponja de  $\text{TiO}_2$ , lo cual influyó negativamente sobre las propiedades fotoelectroquímicas de las nanoestructuras [4,17]. Además, también se determinó que el deterioro de las propiedades fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se vio acentuado por el aumento en la temperatura de electrodeposición.

Teniendo en cuenta estos resultados, en la siguiente etapa se decidió disminuir el tiempo de electrodeposición con el fin de poder obtener un procedimiento mediante el cual se puedan formar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  sin alterar las propiedades fotoelectroquímicas de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  amorfo que actúa como sustrato sobre el que se electrodeposita el  $\text{ZnO}$ .

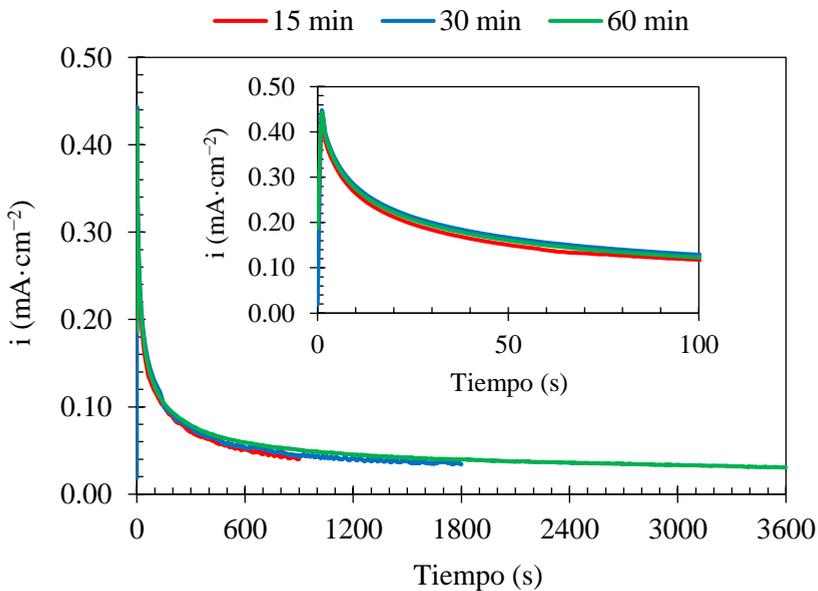
### 4.2.3. Influencia del tiempo de electrodeposición

La influencia del tiempo de electrodeposición se analizó fijando la temperatura de electrodeposición con la que se obtuvo la mayor respuesta fotoelectroquímica durante el estudio de la influencia de la temperatura de electrodeposición (25 °C) y la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  con la que se obtuvo la mayor respuesta fotoelectroquímica durante el estudio de la influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (1 mM). De esta forma, durante los siguientes ensayos se realizó la

electrodeposición de ZnO sobre TiO<sub>2</sub> amorfo a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM variando el tiempo de electrodeposición (15, 30 y 60 minutos). Los tiempos de electrodeposición se seleccionaron en base a diferentes investigaciones realizadas por distintos autores [7,21,22,29].

#### 4.2.3.1. Electrodeposición de ZnO

La **Figura 4.15** muestra la densidad de corriente frente al tiempo obtenida durante la electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> amorfo a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 15, 30 y 60 minutos. Además, también se muestra una ampliación de los primeros 100 segundos del proceso de electrodeposición.



**Figura 4.15.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> amorfo a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM utilizando diferentes tiempos de electrodeposición, con una ampliación de los primeros 100 segundos.

La **Figura 4.15** muestra que los transitorios de densidad de corriente obtenidos durante el proceso de electrodeposición de ZnO fueron similares para todos los

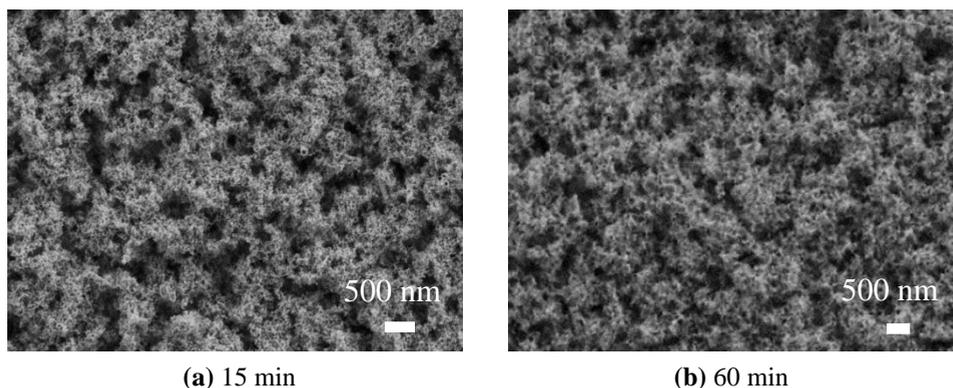
## Análisis y discusión de resultados

---

tiempos de electrodeposición y mostraron la misma tendencia que la observada en las **Figuras 4.7** y **4.11** para las nanoestructuras electrodepositadas con una temperatura de 25 °C y una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM. Simplemente se diferenciaron en la longitud de la curva debido a los diferentes tiempos de electrodeposición empleados. Por tanto, tal y como cabía esperar, la densidad de corriente obtenida durante el proceso de electrodeposición es independiente del tiempo de electrodeposición utilizado.

### 4.2.3.2. Caracterización morfológica, química y estructural

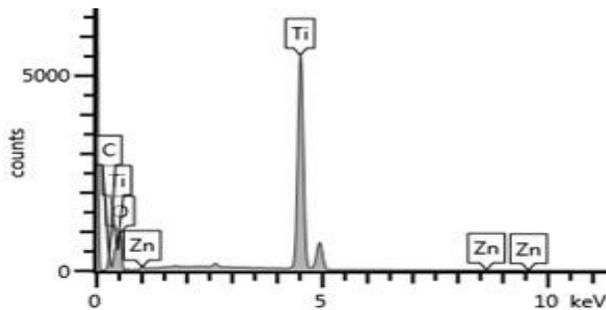
Las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas a 25 °C con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15, 30 y 60 minutos fueron analizadas mediante FE-SEM y EDX. La **Figura 4.16** muestra, a modo de ejemplo, imágenes realizadas mediante FE-SEM a 10000 aumentos de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  electrodepositadas a 25 °C con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15 y 60 minutos.



**Figura 4.16.** Imágenes FE-SEM a 10000 X de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a 25 °C con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante (a) 15 minutos y (b) 60 minutos.

La **Figura 4.16** muestra que la superficie de las nanoestructuras es similar a la observada hasta ahora y que no se aprecian diferencias asociadas a los diferentes tiempos de electrodeposición. Se observa una morfología en forma de nanoesponjas sin la presencia de partículas sobre su superficie.

Además, también se realizó un análisis EDX mediante el cual se determinó que el contenido de Zn en las nanoestructuras no siguió una tendencia específica, obteniéndose un % peso comprendido entre 0.1 y 0.5 para todas las nanoestructuras. La **Figura 4.17** muestra el espectro EDX obtenido para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> amorfo a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 15 minutos.

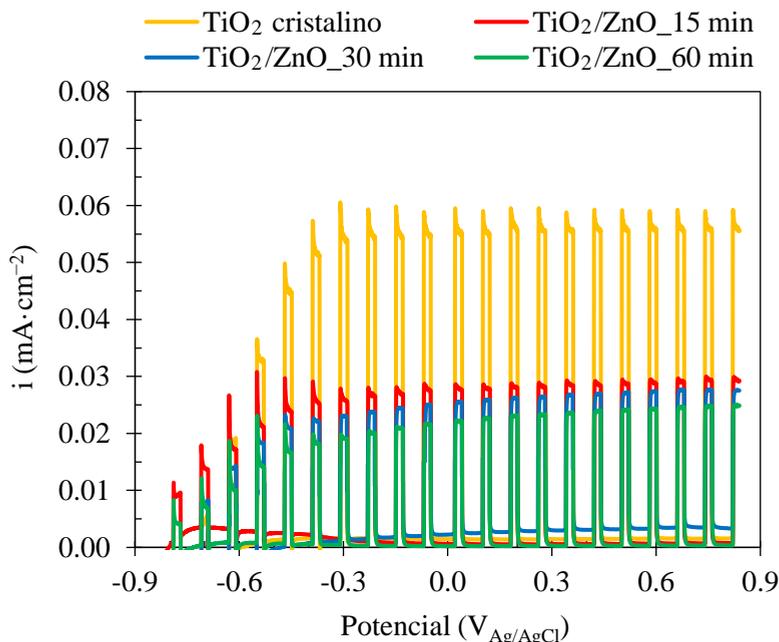


**Figura 4.17.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> amorfo a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 15 minutos.

Por último, se estudió la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras mediante ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.

#### 4.2.3.3. Caracterización fotoelectroquímica

La **Figura 4.18** muestra los resultados obtenidos durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis en condiciones de iluminación y oscuridad para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 15, 30 y 60 minutos. El aumento y la disminución de la densidad de corriente corresponden al encendido y apagado de la iluminación.



**Figura 4.18.** Efecto del tiempo de electrodeposición sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM.

En la **Figura 4.18** se puede observar que, al igual que para el resto de las condiciones de electrodeposición de ZnO estudiadas, al utilizar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  la densidad de corriente en condiciones de oscuridad es prácticamente nula, mientras que la densidad de corriente en condiciones de iluminación aumenta a medida que aumenta el potencial aplicado. Además, nuevamente el rendimiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  disminuye con respecto al de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Para las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , los mejores resultados se obtuvieron realizando la electrodeposición de ZnO durante 15 minutos. Al disminuir el tiempo de electrodeposición desde 60 hasta 15 minutos, aumentó la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas. Sin embargo, en este caso la mejora de la respuesta fotoelectroquímica no fue tan notoria como en el resto de factores estudiados (temperatura de electrodeposición y concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ).

Teniendo en cuenta estos resultados, se determinó nuevamente que el factor más importante que afecta a la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  fue el deterioro de sus propiedades fotoelectroquímicas al realizar la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo [4,17]. Estos resultados estuvieron en línea con el resto de resultados obtenidos durante los estudios de la influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y la temperatura. Cuanto más severas fueron las condiciones de electrodeposición (temperaturas más altas, concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  más altas y tiempos más largos), peor fue la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas.

Hay varias posibilidades para justificar el peor comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  en comparación con las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Es posible que el empeoramiento de la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  con respecto a las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  sea debido a que durante el proceso de electrodeposición de  $\text{ZnO}$  en estas condiciones, las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  sufriesen alteraciones en su estructura química que disminuyeron su actividad fotocatalítica, tales como la reducción de  $\text{Ti}^{+4}$  a  $\text{Ti}^{+3}$  por la aplicación de un potencial negativo [4,17], o la introducción aleatoria de  $\text{ZnO}$  en la matriz amorfa de  $\text{TiO}_2$  generando tensiones y deformaciones [4]. Además, también es posible que el  $\text{ZnO}$  no se adhiriera bien sobre la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  debido a su baja adherencia sobre algunos sustratos [18], como podría ser el  $\text{TiO}_2$  amorfo. Por todas estas razones, se determinó que no es posible formar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  que presenten un buen comportamiento fotoelectroquímico mediante este procedimiento, es decir, realizando la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo (antes del tratamiento térmico).

Tras finalizar la síntesis, caracterización y optimización de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo, se pudieron extraer las siguientes conclusiones:

- La electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo disminuye la actividad fotoelectrocatalítica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  en comparación con las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino.
- Cuanto más severas fueron las condiciones de electrodeposición (temperaturas más altas, concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  más altas y tiempos más largos) menor fue la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .
- El proceso de electrodeposición de  $\text{ZnO}$  produce alteraciones en la estructura de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  amorfo que hace empeorar sus propiedades fotoelectrocatalíticas.

Teniendo en cuenta estos resultados, se decidió realizar la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  después del tratamiento térmico del  $\text{TiO}_2$  con el fin de agregar  $\text{ZnO}$  sobre  $\text{TiO}_2$  con estructura cristalina (fase anatasa), en vez de realizar la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre la estructura amorfa del  $\text{TiO}_2$ .

Por tanto, en la siguiente etapa de la investigación se llevó a cabo la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino y se estudió nuevamente la influencia del tiempo de electrodeposición, concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y temperatura de electrodeposición. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos anteriores, se decidió fijar en primer lugar la variable que mostró una menor influencia, es decir, el tiempo de electrodeposición, para estudiar a continuación la influencia de la temperatura de electrodeposición y la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

### **4.3. Síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO obtenidas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino**

Durante estos ensayos se llevó a cabo la electrodeposición de ZnO después del tratamiento térmico, es decir, sobre TiO<sub>2</sub> cristalino. De esta forma se pretendía insertar el ZnO en localizaciones estratégicas de la matriz del TiO<sub>2</sub> en lugar de hacerlo en lugares desordenados que pudiesen generar tensiones y deformaciones, para así mejorar la adherencia del ZnO y aumentar la estabilidad del TiO<sub>2</sub> frente a potenciales negativos durante el proceso de electrodeposición [4,30]. Con todo ello se pretendía mejorar el comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO. Se realizaron estudios sobre la influencia del tiempo, y la influencia de la temperatura y la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durante el proceso de electrodeposición de ZnO sobre TiO<sub>2</sub> cristalino.

En primer lugar, se analizarán los transitorios de densidad de corriente frente al tiempo obtenidos durante el proceso de electrodeposición de ZnO. A continuación, se analizará la morfología y composición de las nanoestructuras y, por último, se mostrará la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras obtenida mediante ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.

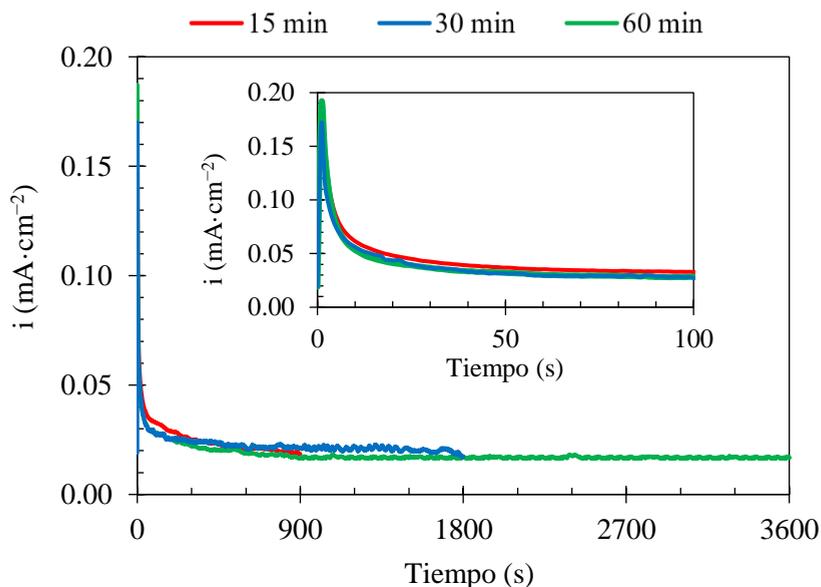
#### **4.3.1. Influencia del tiempo de electrodeposición**

En este apartado se analizó la influencia del tiempo durante el proceso de electrodeposición de ZnO sobre las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> con estructura cristalina. Las condiciones de electrodeposición se fijaron a 25 °C y con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM, siendo estos valores los óptimos obtenidos durante los ensayos de electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> amorfo.

Los tiempos de electrodeposición empleados fueron los mismos que los utilizados durante el estudio de la influencia del tiempo de electrodeposición sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> amorfo (15, 30 y 60 minutos).

### 4.3.1.1. Electrodeposición de ZnO

La **Figura 4.19** muestra la densidad de corriente frente al tiempo obtenida durante la electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 15, 30 y 60 minutos. Además, también se muestra una ampliación de los primeros 100 segundos del proceso de electrodeposición.



**Figura 4.19.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de ZnO sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM utilizando diferentes tiempos de electrodeposición, con una ampliación de los primeros 100 segundos.

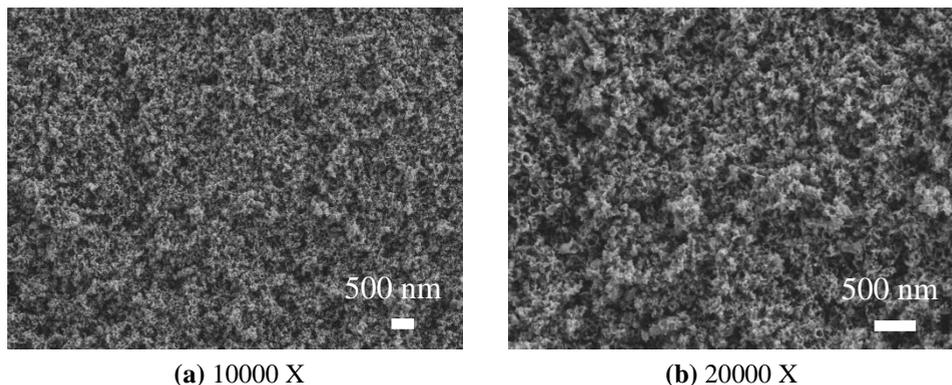
La **Figura 4.19** muestra que los 3 transitorios siguen la misma tendencia y únicamente se diferencian en su longitud debido a los diferentes tiempos de electrodeposición empleados. Durante los primeros instantes de electrodeposición la densidad de corriente máxima es similar para los tres tiempos, lo que indica que la nucleación de cristales de ZnO será similar.

Además, la tendencia de los tres transitorios de densidad de corriente fue similar a la obtenida en la **Figura 4.15** para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO

electrodepositadas a 25 °C con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM. Sin embargo, la densidad de corriente máxima que se obtiene durante los primeros instantes del proceso de electrodeposición de ZnO sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino ( $0.19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) es mucho menor que la obtenida durante la electrodeposición de ZnO sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo ( $0.47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Puesto que las condiciones de electrodeposición fueron las mismas, la diferencia en la densidad de corriente máxima obtenida durante los primeros instantes podría estar relacionada con las propiedades del sustrato, es decir, con la estructura del  $\text{TiO}_2$ . El aumento de la intensidad de corriente podría provocar un aumento en la cantidad de  $\text{Ti}^{+4}$  reducido a  $\text{Ti}^{+3}$  [4,17]. Por tanto, la mayor intensidad de corriente obtenida al realizar la electrodeposición de ZnO sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo podría ser una de las causas por la que se alteran las propiedades fotoelectrocatalíticas de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Además, realizar el tratamiento térmico después del proceso de electrodeposición de ZnO podría provocar tensiones y deformaciones en la red del  $\text{TiO}_2$  como consecuencia del reordenamiento atómico del  $\text{TiO}_2$  amorfo para formar  $\text{TiO}_2$  cristalino, lo que también podría afectar a las propiedades fotoelectrocatalíticas de las nanoestructuras [4].

#### 4.3.1.2. Caracterización morfológica, química y estructural

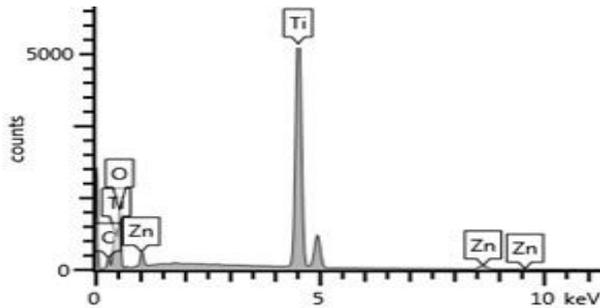
A continuación, se realizó un análisis de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 25 °C con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15, 30 y 60 mediante FE-SEM y EDX. A partir del análisis de la morfología mediante FE-SEM se pudieron extraer las mismas conclusiones y se observó la misma morfología para los tres tiempos de electrodeposición estudiados. Por tanto, solo se mostrarán, a modo de ejemplo, imágenes FE-SEM a 10000 X (**Figura 4.20 (a)**) y 20000 X (**Figura 4.20 (b)**) de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 25 °C con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15 minutos.



**Figura 4.20.** Imágenes FE-SEM de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15 minutos: (a) 10000 X y (b) 20000 X.

En la **Figura 4.20** se observa una morfología en forma de nanoesponja similar a la observada para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  (**Figura 4.2**) y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  formadas hasta el momento (**Figuras 4.8, 4.12 y 4.16**). Además, para estas condiciones de electrodeposición tampoco se observan partículas sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Por tanto, la presencia de partículas de  $\text{ZnO}$  no se pudo verificar mediante el análisis de la superficie con FE-SEM.

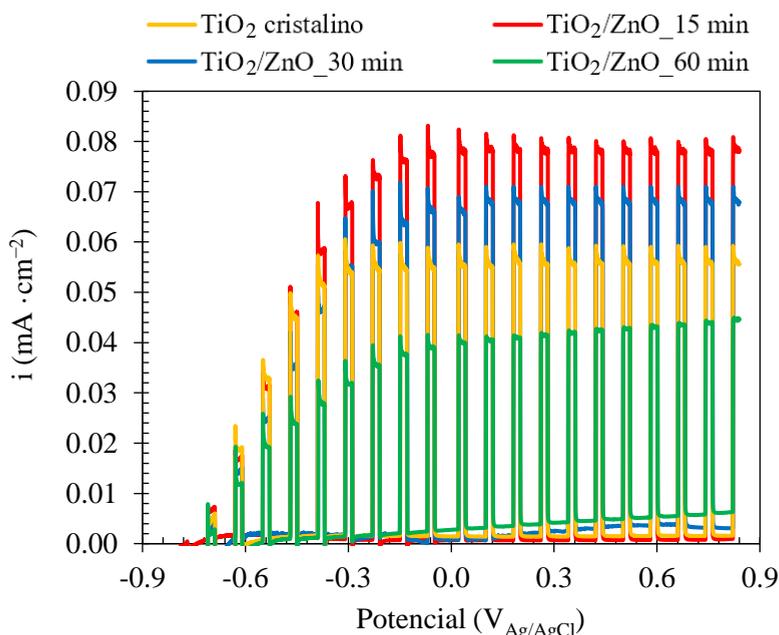
Por otro lado, también se cuantificó la cantidad de Zn presente en las nanoestructuras mediante EDX. Los resultados obtenidos mediante EDX fueron muy similares y no siguieron una clara tendencia. Se obtuvo un % peso de Zn comprendido entre un 0.3 y un 0.6 para todas las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas en estas condiciones. La **Figura 4.21** muestra el espectro EDX obtenido para las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15 minutos. En dicho espectro se observan claramente los picos correspondientes al Zn.



**Figura 4.21.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15 minutos.

#### 4.3.1.3. Caracterización fotoelectroquímica

Por último, se evaluó la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras mediante ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis. La **Figura 4.22** muestra los resultados obtenidos durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis en condiciones de iluminación y oscuridad para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15, 30 y 60 minutos. El aumento y la disminución de la densidad de corriente corresponden al encendido y apagado de la iluminación.



**Figura 4.22.** Efecto del tiempo de electrodeposición sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $25^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM.

La **Figura 4.22** muestra que realizando la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino es posible incrementar la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  por encima de la obtenida con nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas durante 15 minutos. La respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas disminuyó a medida que aumentó el tiempo de electrodeposición. Este fenómeno podría haber estado ocasionado bien por el bloqueo de la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  como consecuencia de la deposición de partículas de  $\text{ZnO}$  sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  o bien por la reducción del  $\text{Ti}^{+4}$  a  $\text{Ti}^{+3}$  al aplicar un potencial negativo durante un tiempo más prolongado [4,17]. Dado que, tal y como se ha comentado anteriormente, no se observaron partículas ni cambios morfológicos en la superficie de las nanoestructuras, se estimó que aumentar el tiempo de electrodeposición tenía una consecuencia directa sobre el deterioro de las propiedades fotoelectroquímicas de las

nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  causado por la aplicación de un potencial negativo durante el proceso de electrodeposición de  $\text{ZnO}$ .

La densidad de corriente de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  sintetizadas en estas condiciones se mantuvo prácticamente constante a partir de un valor aproximado de  $0.1 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , lo cual es una ventaja para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas porque no es necesario aplicar elevadas polarizaciones [16]. A modo de comparación de los resultados obtenidos, se seleccionó un potencial de  $0.6 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  como valor de referencia. La densidad de fotocorriente a un potencial de  $0.6 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas durante 15 minutos aumentó en un 37.5 % en comparación a la obtenida con nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Comparando la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas a  $25^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15 minutos ( $i_{\text{max}} = 0.077 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) con los resultados óptimos obtenidos durante la investigación de partida [7], en la cual se utilizaron nanotubos híbridos de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositados a  $25^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos ( $i_{\text{max}} = 0.036 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), se obtuvo un incremento de un 114 %. Lo cual evidencia la mejora del comportamiento fotoelectroquímico que supone emplear nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  frente a nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

A partir de este estudio se pudo establecer un método adecuado para sintetizar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  que ofrezcan una mejora de la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  en comparación con la obtenida con nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . A continuación, se fijó la variable tiempo en 15 minutos y se realizó un estudio detallado de la influencia de la temperatura de electrodeposición y la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

### **4.3.2. Influencia de la temperatura de electrodeposición y de la concentración de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$**

Una vez fijado el tiempo de electrodeposición en 15 minutos, se estudió la influencia de la temperatura de electrodeposición y de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . En este apartado se realizó la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 25, 65 y

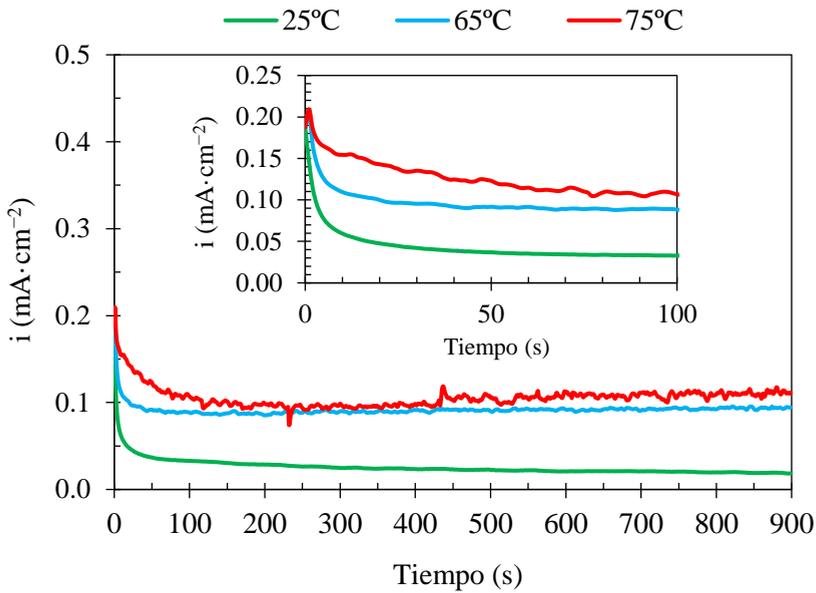
75 °C utilizando concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 0.5, 1, 3, 5 y 10 mM para cada una de las temperaturas de electrodeposición seleccionadas.

La selección de las temperaturas de electrodeposición se realizó tal y como se comentó en el apartado “4.2.2. *Influencia de la temperatura de electrodeposición*”, donde se especificó que la temperatura juega un papel muy importante en las reacciones electroquímicas involucradas en la electrodeposición de ZnO. De manera que en diferentes investigaciones se ha observado que la electrodeposición de ZnO se lleva a cabo extremadamente rápida para temperaturas de electrodeposición superiores a 70 °C [21–24,26]. En cuanto a la selección de las concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  se siguieron los mismos criterios que los utilizados en el apartado “4.2.1. *Influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$* ”. Se seleccionó el mismo rango de concentraciones utilizado en la investigación de partida (1 – 10 mM) [7], pero disminuyéndolo hasta 0.5 mM debido a que los resultados de la investigación de partida determinaron que disminuyendo la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  mejoraba la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras.

### 4.3.2.1. Electrodeposición de ZnO

#### - **Influencia de la temperatura de electrodeposición**

En este apartado se estudiará la influencia de la temperatura durante el proceso de electrodeposición. Los resultados obtenidos para todas las concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  utilizadas (0.5, 1, 3, 5 y 10 mM) siguen la misma tendencia. Por tanto, solamente se mostrará, a modo de ejemplo, los transitorios de densidad de corriente frente al tiempo obtenidos durante la electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15 minutos utilizando temperaturas de electrodeposición de 25, 65 y 75 °C (**Figura 4.23**). Además, también se muestra una ampliación de los primeros 100 segundos del proceso de electrodeposición.



**Figura 4.23.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de ZnO sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino utilizando diferentes temperaturas de electrodeposición con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15 minutos, con una ampliación de los primeros 100 segundos.

La **Figura 4.23** muestra que durante los primeros segundos de electrodeposición no existen diferencias significativas en los registros de densidad de corriente para cada una de las temperaturas de electrodeposición estudiadas. Este factor está relacionado con la reducción de los nitratos presentes en la disolución. El hecho de que la densidad de corriente máxima para cada una de las curvas sea semejante supone que la formación inicial de iones  $\text{OH}^-$  es similar, debido a que la cantidad de nitratos presentes en la disolución es la misma. A continuación, la densidad de corriente comienza a disminuir con diferentes velocidades hasta llegar a un valor prácticamente constante que se mantiene hasta el final del proceso. La velocidad de descenso de la densidad de corriente disminuye a medida que aumenta la temperatura. El valor de densidad de corriente constante obtenido al final del proceso de electrodeposición aumenta con el incremento de la temperatura. Este fenómeno, además de estar relacionado con un aumento de la conductividad de la disolución provocada por el aumento de la temperatura, podría deberse a un aumento en la

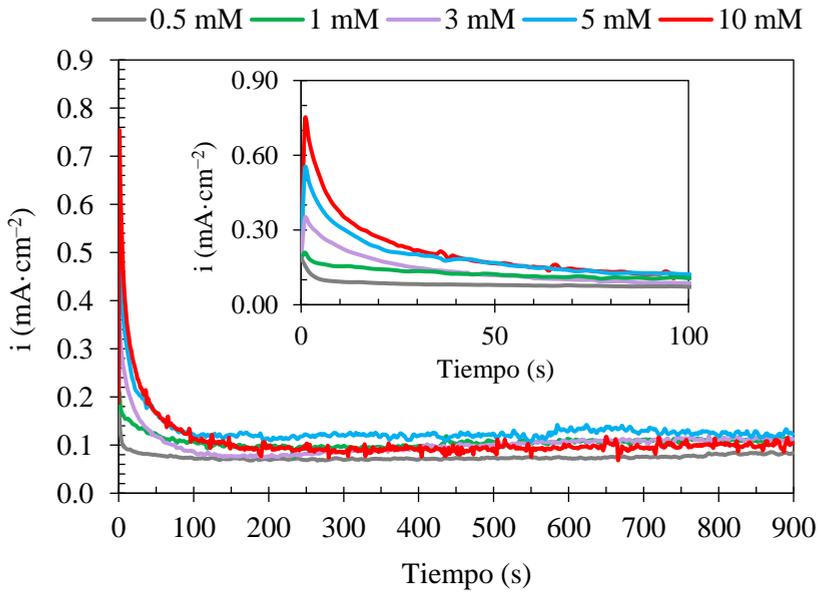
## Análisis y discusión de resultados

---

cantidad de cristales de ZnO formados. Además, también podría estar relacionado con una variación en el tamaño y forma de los cristales provocado por diferencias en el crecimiento longitudinal y transversal de los cristales de ZnO formados. El crecimiento longitudinal y transversal de los cristales de ZnO depende de la velocidad de difusión de los iones  $Zn^{+2}$  y de la velocidad de formación de los iones  $OH^-$  [7,25]. En diferentes investigaciones se verificó que un aumento de la temperatura implica un aumento en la cantidad de ZnO electrodepositado [7,22,23].

### - **Influencia de la concentración de $Zn(NO_3)_2$**

A continuación, se analizará el transitorio de la densidad de corriente obtenido durante el proceso de electrodeposición de ZnO en función de la concentración de  $Zn(NO_3)_2$ . Puesto que los resultados extraídos para cada una de las temperaturas son similares, solamente se mostrará, a modo de ejemplo, los transitorios de densidad de corriente frente al tiempo obtenidos durante la electrodeposición de ZnO a 75 °C durante 15 min utilizando concentraciones de  $Zn(NO_3)_2$  de 0.5, 1, 3, 5 y 10 mM (**Figura 4.24**). Además, también se muestra una ampliación de los primeros 100 segundos del proceso de electrodeposición.



**Figura 4.24.** Transitorios de densidad de corriente obtenidos durante la electrodeposición de ZnO sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos utilizando diferentes concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , con una ampliación de los primeros 100 segundos.

La **Figura 4.24** muestra que para todas las concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  al comienzo del proceso de electrodeposición de ZnO se alcanza un valor máximo de densidad de corriente que va disminuyendo a lo largo del tiempo hasta llegar a un valor que se mantiene prácticamente constantes hasta que finaliza el proceso. La densidad de corriente obtenida al inicio del proceso está relacionada con la reducción de nitratos y la formación de  $\text{OH}^-$  sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ , de manera que cuanto mayor sea la densidad de corriente máxima, mayor será la cantidad de iones  $\text{OH}^-$  formada. El proceso de reducción de nitratos a nitritos permite la formación de ZnO a partir de los iones  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  [7].

En la ampliación de la **Figura 4.24** se observa que durante los instantes iniciales del proceso la densidad de corriente máxima aumenta con la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Por tanto, al aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  aumenta la cantidad de iones  $\text{Zn}^{+2}$  y la cantidad de nitratos reducidos sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  (Ec. 3.3), proporcionando así una mayor cuantía de iones  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{OH}^-$  en disolución, lo que

conlleva a un aumento en la cantidad de ZnO electrodepositado sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>.

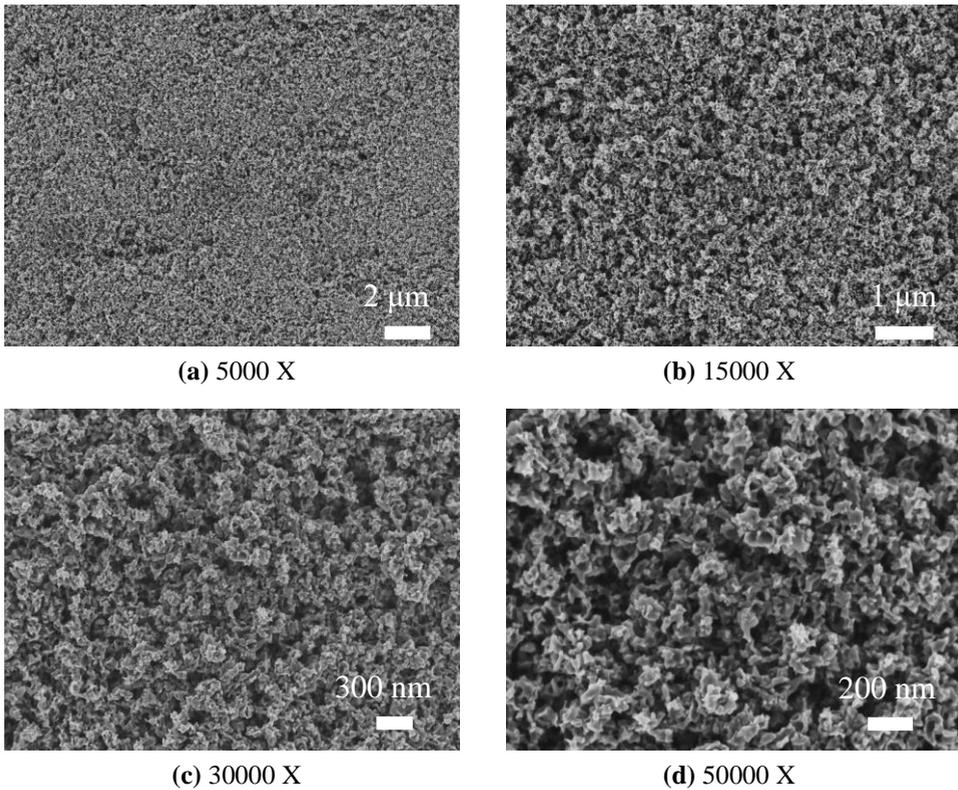
A continuación, se realizó un análisis morfológico, químico y estructural detallado de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO sintetizadas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino a 25, 65 y 75 °C con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 0.5, 1, 3, 5 y 10 mM durante 15 minutos.

### 4.3.2.2. Caracterización morfológica, química y estructural

Una vez finalizado el proceso de síntesis de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO se realizó una caracterización morfológica, química y estructural para verificar la presencia de ZnO en las nanoestructuras. Para ello, se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM), la Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y la Difracción de Rayos X (DRX).

#### - Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)

El análisis FE-SEM se llevó a cabo para caracterizar la morfología de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino durante 15 minutos a diferentes temperaturas (25, 65 y 75 °C) y concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.5, 1, 3, 5 y 10 mM). La **Figura 4.25** muestra, a modo de ejemplo, el aspecto general de la superficie de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 10 mM durante 15 min. En ella se muestran imágenes FE-SEM de alta resolución a cuatro aumentos diferentes (5000 X, 15000 X, 30000 X y 50000 X). El resto de nanoestructuras sintetizadas a diferentes temperaturas y concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mostraron una apariencia similar, por lo que las conclusiones que se pudieron extraer son las mismas que las obtenidas para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas a 75 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 10 mM durante 15 min.



**Figura 4.25.** Imágenes FE-SEM de alta resolución de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM durante 15 min.

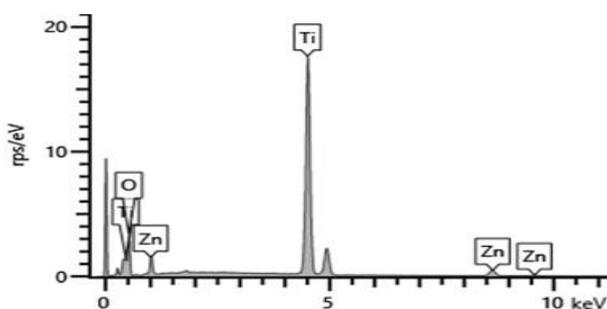
En la **Figura 4.25** se puede observar que el aspecto general de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM durante 15 min es igual al observado para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  (**Figura 4.2**). Las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  muestran una nanoestructura en forma de nanoesponja sin la presencia de elementos anómalos sobre su superficie. En el rango de concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y temperaturas estudiado no se apreciaron partículas de  $\text{ZnO}$  sobre las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Esto indicó que en el caso de que el proceso de electrodeposición de  $\text{ZnO}$  se hubiera llevado a cabo correctamente, el  $\text{ZnO}$  se habría depositado sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  de manera dispersa y sin formar aglomeraciones. Dado que se produjo una mejora de la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras

## Análisis y discusión de resultados

híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de  $1\text{ mM}$  durante  $15$  minutos respecto a las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ , se asumió que el  $\text{ZnO}$  se integró en la red del  $\text{TiO}_2$  aunque éste no fuera visible. Este hecho se comprobó mediante los análisis de EDX, XPS y DRX.

### - Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

El análisis EDX se realizó para detectar y cuantificar el  $\text{ZnO}$  presente en las nanoestructuras. La **Figura 4.26** muestra, a modo de ejemplo, el espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de  $10\text{ mM}$  durante  $15$  minutos. Los átomos de carbono se omitieron del análisis porque son elementos residuales que proceden de moléculas orgánicas adsorbidas por las nanoestructuras durante la etapa de síntesis o durante su manipulación.



**Figura 4.26.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de  $10\text{ mM}$  durante  $15$  minutos.

En la **Figura 4.26** se muestran los picos asociados al titanio, oxígeno y zinc para las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de  $10\text{ mM}$  durante  $15$  minutos. El análisis EDX detectó la presencia de  $\text{Zn}$  en las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante  $15$  minutos en el rango de temperaturas y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  estudiadas. Además, también se pudo cuantificar la cantidad de  $\text{ZnO}$  presente en las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  con el fin de analizar la influencia de la temperatura y la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

sobre la cantidad de ZnO electrodepositada sobre las nanoestructuras. La **Tabla 4.1** muestra los resultados EDX de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino durante 15 minutos a diferentes temperaturas (25, 65 y 75 °C) y concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1, 5 y 10 mM). Los resultados EDX se muestran como porcentaje en peso (% peso), porcentaje atómico (% at.) y relación atómica (at./at.).

**Tabla 4.1.** Resultados EDX de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a diferentes temperaturas y concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Muestra	Ti		O		Zn		O/Ti at./at.
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.	
TiO <sub>2</sub>	63.08	36.33	36.92	63.67	0.00	0.00	1.75
TiO <sub>2</sub> /ZnO_25°C_10mM	62.23	35.85	36.98	63.81	0.79	0.34	1.78
TiO <sub>2</sub> /ZnO_65°C_10mM	59.03	34.04	37.30	64.40	3.67	1.55	1.89
TiO <sub>2</sub> /ZnO_75°C_10mM	57.81	34.43	35.04	62.45	7.15	3.12	1.81
TiO <sub>2</sub> /ZnO_75°C_5mM	58.08	34.10	36.07	63.39	5.85	2.51	1.86
TiO <sub>2</sub> /ZnO_75°C_1mM	57.56	32.92	38.11	65.26	4.33	1.82	1.98

La **Tabla 4.1** muestra que la cantidad de Zn presente en las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO aumentó con la temperatura de electrodeposición y la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Sin embargo, la temperatura de electrodeposición tuvo un mayor efecto que la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ya que al realizar la electrodeposición con la temperatura más baja (25 °C) y la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> más alta (10 mM) se obtuvo un % atómico significativamente menor (0.34 % at.) que el obtenido con una temperatura de 75 °C y una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1 mM (1.82 % at.). Además, también se observó que la relación atómica entre el O/Ti de las nanoesponjas es de aproximadamente un 1.75, mientras que en las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO se situó aproximadamente entre 1.8 y 2. El aumento en la relación atómica O/Ti puede explicarse por la presencia de átomos de O unidos al Zn. En caso de que la electrodeposición de ZnO no se hubiera llevado a cabo con éxito, la relación O/Ti se habría mantenido constante en todas las nanoestructuras formadas [7,31,32].

## Análisis y discusión de resultados

---

Por un lado, la **Tabla 4.1** muestra que la cantidad de Zn presente en las muestras para una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  10 mM aumenta desde un 0.34 %at. hasta un 3.12 %at. al aumentar la temperatura de electrodeposición desde 25 °C hasta 75 °C. A pesar de que la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  fue la misma, al aumentar la temperatura de electrodeposición aumentó la cantidad de Zn presente en las nanoestructuras. Este factor también podría confirmar que el proceso de electrodeposición se llevó a cabo con éxito, ya que al mantener constante la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  la cantidad residual de Zn presente en las muestras debería ser similar para todas las temperaturas de electrodeposición utilizadas. Tomando como referencia una temperatura de 25 °C, se observa que al aumentar la temperatura de electrodeposición desde 25 °C hasta 65 °C, el porcentaje atómico de Zn aumentó desde un 0.34 hasta un 1.55, lo que equivale a un 0.030 %at. por grado centígrado. Mientras que, al aumentar la temperatura de electrodeposición desde 25 °C hasta 75 °C, el porcentaje atómico de Zn aumentó desde un 0.34 hasta un 3.12, lo que equivale a un 0.056 %at. por grado centígrado. Por tanto, con tan solo aumentar la temperatura de electrodeposición unos 10 °C (desde 65 °C hasta 75 °C) se puede obtener un aumento en la eficiencia del proceso de electrodeposición de ZnO de un 87 %. Estos resultados están en línea con los observados en la investigación realizada por Otani [26], donde se puso de manifiesto que el proceso de electrodeposición de ZnO se lleva a cabo de forma extremadamente rápida al aumentar la temperatura de electrodeposición por encima de 70 °C.

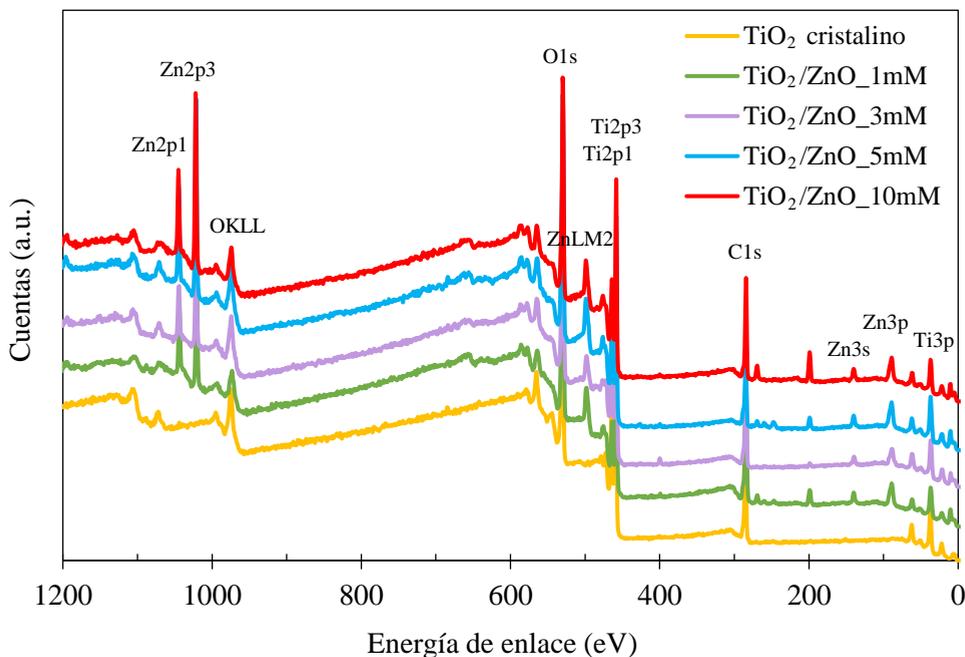
Por otro lado, en la **Tabla 4.1** también se observa que para una temperatura de 75 °C un aumento de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  implica un aumento en la cantidad de Zn presente en las muestras. Para una temperatura de electrodeposición de 75 °C el %at. aumenta desde 1.82 a 3.12 al aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  desde 1 a 10 mM. Esto está de acuerdo con diferentes investigaciones que relacionan el aumento en la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  con una mayor cantidad de ZnO electrodepositado [7,22,23,25].

Aunque estos resultados han sentado las bases para demostrar la presencia de ZnO en las nanoestructuras, es necesario verificar la presencia de ZnO mediante otras técnicas. Para ello, se seleccionaron la Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X

(XPS) y la Difracción de Rayos X (DRX), ambas técnicas proporcionaron información muy precisa sobre la estructura electrónica de los compuestos.

- **Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

A continuación, se verificó la presencia de ZnO mediante la técnica XPS. Con el fin de optimizar recursos, solamente se realizó un análisis XPS de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  que presentaron un mayor porcentaje de ZnO, es decir, las electrodepositadas a  $75\text{ }^\circ\text{C}$ . La **Figura 4.27** muestra los espectros XPS de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 min con un rango de concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendido entre 1 y 10 mM.



**Figura 4.27.** Espectros XPS de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 min con diferentes concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

## Análisis y discusión de resultados

---

La **Figura 4.27** muestra los picos de intensidad relacionados con los orbitales moleculares de los compuestos que componen las nanoestructuras. En literatura, existen valores de referencia para las energías de enlace de muchos compuestos, que pueden variar entre 0.1 y 10 eV dependiendo del elemento químico al que se une [33]. A partir de estos valores de referencia se pueden asignar cada uno de los picos de intensidad obtenidos mediante XPS a un compuesto determinado.

Mediante este análisis se pudo verificar que las nanoestructuras están compuestas principalmente por titanio (Ti), oxígeno (O), zinc (Zn) y carbono (C). Los átomos de carbono proceden de moléculas residuales adheridas a las nanoestructuras. Con el fin de simplificar los resultados obtenidos se han nombrado los principales picos relacionados con los átomos de Ti, O, Zn y C para los niveles de energía 1, 2 y 3 de los orbitales moleculares s y p. Además, también se muestra el pico Auger del Zn (ZnLM2).

A grandes rasgos, en la **Figura 4.27** se observa que además de los picos relacionados con el Ti, el O y el Zn, en todos los espectros XPS aparece el pico correspondiente al C1s en la posición 284.6 eV, el cual está relacionado con los átomos de carbono de las especies orgánicas involucradas durante la síntesis de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> (glicerol) y con los contaminantes orgánicos adsorbidos por las nanoestructuras durante su manipulación. La posición del pico C1s puede usarse como referencia para el resto de los picos involucrados en los espectros XPS [12,34]. De esta manera, un desplazamiento producido en dicho pico equivaldría al desplazamiento de todos los picos involucrados en el espectro XPS. Además, como era de esperar, los picos relacionados con el Zn solo se observan en las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO.

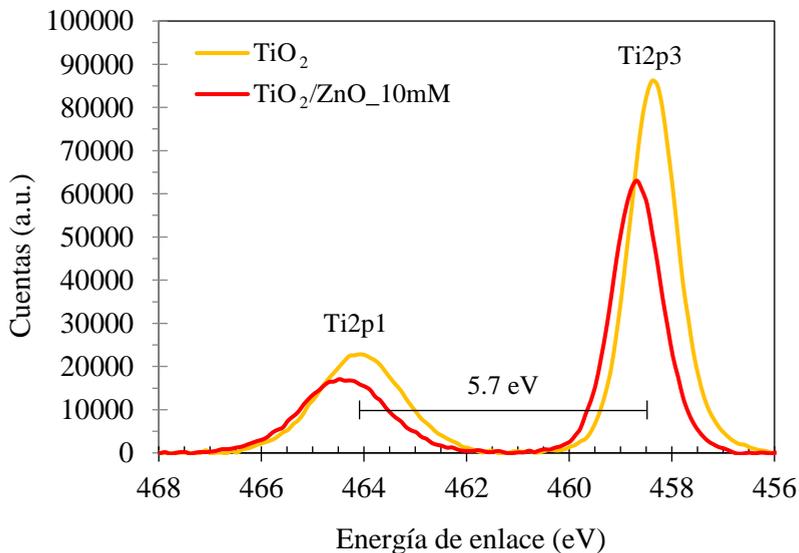
Aunque en la **Figura 4.27** parece que la intensidad de los picos es similar en todas las muestras estudiadas, los espectros de alta resolución mostraron pequeñas diferencias que proporcionaron información adicional. Por ello, se realizó un análisis más exhaustivo de las regiones que ofrecieron mayor interés, es decir las regiones Ti2p, Zn2p y O1s.

En primer lugar, se mostrarán a modo de comparación los espectros XPS de alta resolución de las nanoestructuras que ofrecieron mayores diferencias, es decir, los espectros XPS de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y de las nanoestructuras híbridas de

TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas a 75 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos. Posteriormente, se mostrará una tabla con los porcentajes atómicos de los elementos más relevantes obtenidos a partir de las áreas de los picos de XPS para cada una de las muestras analizadas (**Tabla 4.2**).

- Orbital Ti2p

En primer lugar, se analizó la región del orbital Ti2p. Esta región tiene asociados dos picos relacionados con los electrones de spin orbital 1/2 (Ti2p1) y 3/2 (Ti2p3). La **Figura 4.28** muestra los dos picos característicos del Ti2p que forman los fotoelectrones 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub> en las posiciones 464.1 eV y 458.4 eV, respectivamente.



**Figura 4.28.** Espectros XPS de alta resolución del Ti2p para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos.

En todas las muestras analizadas se han detectado los dos picos característicos relacionados con el TiO<sub>2</sub>, el Ti2p1 y el Ti2p3 [12,34–37]. La **Figura 4.28** muestra los picos Ti2p que forman los fotoelectrones 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub> en las posiciones 464.1 eV y 458.4 eV, respectivamente. Tanto la posición como la separación entre ellos (5.7 eV) están asociadas al estado de valencia del Ti<sup>+4</sup> y, por tanto, confirman la

## Análisis y discusión de resultados

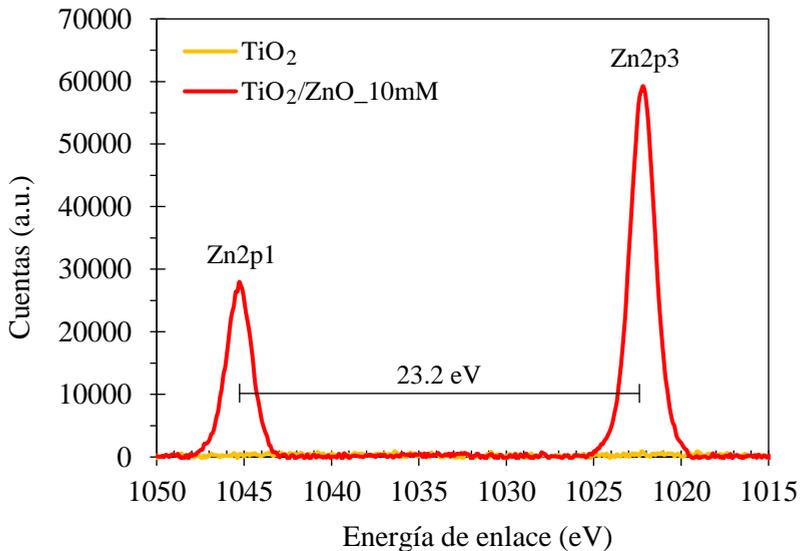
---

presencia de  $\text{TiO}_2$  en las nanoestructuras. El desplazamiento químico de los picos para las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  hacia valores de energía de enlace un poco más altos se debe al desequilibrio de carga causado por la introducción de  $\text{ZnO}$  en la nanoestructura del  $\text{TiO}_2$ , ya que el zinc ( $1.6 \text{ eV}\cdot\text{e}^{-1}$ ) posee un valor de electronegatividad de Pauling más alto que el titanio ( $1.5 \text{ eV}\cdot\text{e}^{-1}$ ) [12,35,36]. En general, los valores de energía de enlace (eV) aumentan a medida que aumenta la electronegatividad de los elementos enlazados.

Además, en la **Figura 4.28** también se observa un descenso en la intensidad de los picos  $\text{Ti}2\text{p}$  para las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  que se puede asociar con una menor proporción de  $\text{TiO}_2$  presente en las muestras como consecuencia de la electrodeposición del  $\text{ZnO}$ . La intensidad de los picos  $\text{Ti}2\text{p}$  disminuye a medida que aumenta la cantidad de  $\text{ZnO}$  electrodepositada porque el análisis XPS detecta una mayor cantidad de elementos como consecuencia de la aparición de  $\text{ZnO}$  dentro de la nanoestructura de  $\text{TiO}_2$ , lo que conlleva a que la proporción de titanio respecto del total de elementos detectados disminuya.

- Orbital  $\text{Zn}2\text{p}$

En segundo lugar, se analizó la región característica de los orbitales  $2\text{p}$  del  $\text{ZnO}$ . Esta región también se divide en dos picos: uno correspondiente con los fotoelectrones del orbital  $2\text{p}_{1/2}$  y otro con los fotoelectrones del orbital  $2\text{p}_{3/2}$ . La **Figura 4.29** muestra el espectro de alta resolución de la región  $\text{Zn}2\text{p}$  para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de  $10 \text{ mM}$  durante  $15 \text{ minutos}$ .



**Figura 4.29.** Espectros XPS de alta resolución del Zn2p para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos.

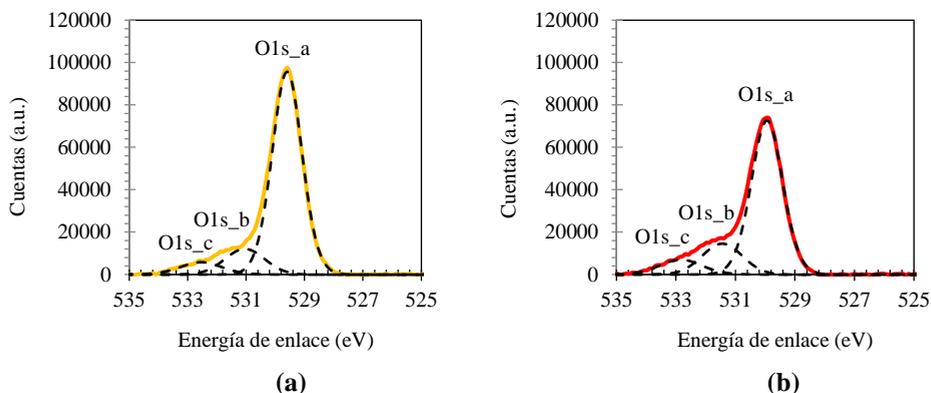
Tal y como cabía esperar, en la **Figura 4.29** se observa que solo se detectaron los picos Zn2p para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos. Los espectros de alta resolución de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO mostraron los picos del doblete correspondientes al Zn2p1 y Zn2p3 a aproximadamente 1045.2 y 1022 eV, respectivamente. Además, la diferencia de energía de enlace del Zn2p1 y Zn2p3 fue de 23.2 eV y su relación de intensidad fue de 1:2, lo que reflejan que el Zn se encuentra en su estado de oxidación Zn<sup>+2</sup>, confirmando la presencia de ZnO en las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO [12,35,37–41].

- Orbital O1s

Por último, se analizaron los espectros de alta resolución para el orbital molecular O1s. La **Figura 4.30** muestra las deconvoluciones realizadas de la región O1s para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> (**Figura 4.30 (a)**) y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración

## Análisis y discusión de resultados

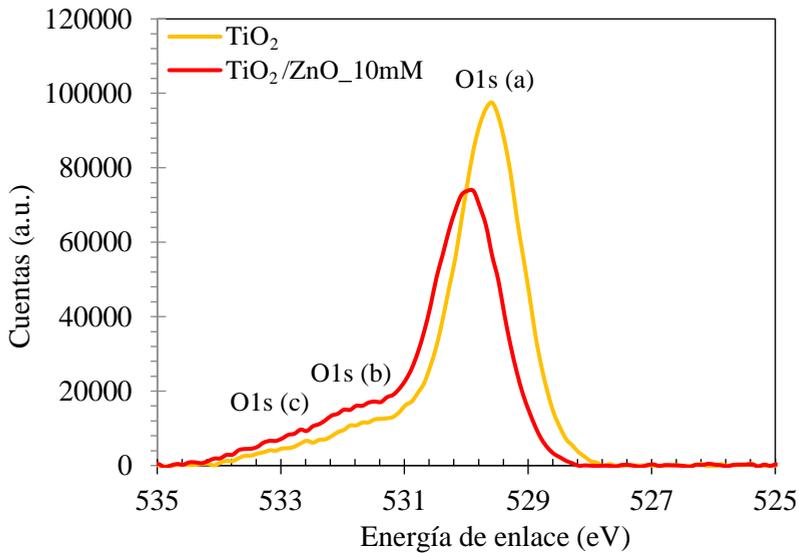
de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM durante 15 minutos (**Figura 4.30 (b)**). Ambos espectros se han dividido en tres deconvoluciones denominadas O1s\_a, O1s\_b y O1s\_c.



**Figura 4.30.** Espectros XPS de alta resolución del O1s para (a) las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y (b) las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM durante 15 minutos.

En la **Figura 4.30** se observa que ambos espectros presentan una forma similar y que pueden dividirse en tres picos claramente diferenciados. El componente principal (O1s\_a) tiene una energía de enlace de aproximadamente 529.6 eV y se asigna al oxígeno reticular (Lo) del  $\text{TiO}_2$ , es decir, corresponde a los átomos de  $\text{O}^{-2}$  en coordinación total con el  $\text{Ti}^{+4}$  en la red  $\text{TiO}_2$ . El segundo componente (O1s\_b) tiene una energía de enlace de 531.1 eV y se relaciona con las vacantes de oxígeno (Vo) presentes en la red de  $\text{TiO}_2$ . Por último, el tercer pico (O1s\_c) tiene una energía de enlace de 532.5 eV y está relacionado con los átomos de oxígeno del agua, las especies orgánicas y/o con átomos de  $\text{O}_2$  que reaccionan sobre la superficie de las muestras [8,42–45]. Las especies orgánicas podrían provenir de compuestos químicos utilizados durante la síntesis o de contaminantes adsorbidos en la superficie de las muestras.

Una vez explicadas las deconvoluciones asociadas a los picos O1s se van a comparar ambos espectros conjuntamente. La **Figura 4.31** muestra los espectros O1s de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM durante 15 minutos.



**Figura 4.31.** Espectros XPS de alta resolución del O1s para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM durante 15 minutos.

En la **Figura 4.31** se observa que el pico asociado con los átomos de  $\text{O}^{2-}$  en la red (O1s\_a, 529.6 eV) es mayor para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Esto se debe a una mayor proporción de oxígeno en la red de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  como consecuencia de que al introducir  $\text{ZnO}$  en la red del  $\text{TiO}_2$ , el oxígeno se está añadiendo en una proporción 1:1, mientras que para el  $\text{TiO}_2$  la proporción de oxígeno se sitúa en un 1:2. Por tanto, la proporción de oxígeno estequiométrico está disminuyendo en comparación con el total de elementos presentes en las nanoestructuras. Además, si se analiza el pico O1s\_b (531.1 eV) se puede determinar que las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  presentan una mayor cantidad de vacantes de oxígeno, ya que el pico O1s(b) de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  es mayor que el de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Esto se debe a que al electrodepositar  $\text{ZnO}$  sobre la matriz de  $\text{TiO}_2$  se produce la formación de una mayor cantidad de defectos en la red. Finalmente, el pico O1s\_c es el asociado principalmente con contaminantes presentes en las nanoestructuras, por lo que no está influenciado por la composición de las mismas.

## Análisis y discusión de resultados

Además, al igual que sucedió en la **Figura 4.28**, los picos O1s de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO aparecen desplazados hacia valores de energía de enlace un poco más altos por el efecto de la introducción de ZnO en la nanoestructura.

- Porcentajes atómicos XPS

La **Tabla 4.2** muestra el porcentaje atómico (%at.) obtenido del análisis XPS para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1, 3, 5 y 10 mM durante 15 minutos. Se muestran los porcentajes atómicos de los picos O1s (O1s\_a, O1s\_b y O1s\_c), Ti<sup>+4</sup> y Zn<sup>+2</sup>. El resto de los elementos presentes en las nanoestructuras se han omitido porque son contaminantes adsorbidos por las muestras que pueden afectar al análisis de los resultados.

**Tabla 4.2.** Porcentajes atómicos de O1s (O1s\_a, O1s\_b y O1s\_c), Ti<sup>+4</sup> y Zn<sup>+2</sup> para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C con distintas concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durante 15 minutos.

Espectro	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /ZnO	TiO <sub>2</sub> /ZnO	TiO <sub>2</sub> /ZnO	TiO <sub>2</sub> /ZnO
	(%at.)	1 mM (%at.)	3 mM (%at.)	5 mM (%at.)	10 mM (%at.)
O1s_a	58.46	49.64	47.34	46.70	41.50
O1s_b	9.68	10.55	12.11	13.05	19.01
O1s_c	4.94	6.35	6.58	5.86	7.42
Ti <sup>+4</sup>	26.91	25.25	24.72	22.07	18.32
Zn <sup>+2</sup>	0.00	8.20	9.25	12.32	13.77

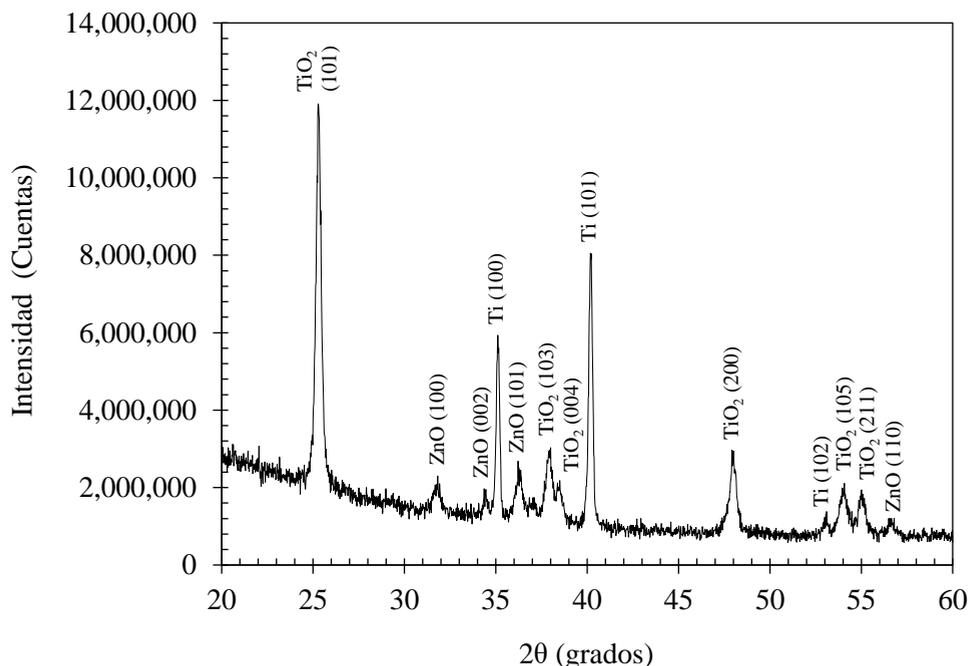
A partir del análisis de composición XPS se pudieron extraer dos hechos significativos. El primero de ellos está relacionado con las áreas XPS del Zn<sup>+2</sup>. En la **Tabla 4.2** se observa que el porcentaje atómico del Zn<sup>+2</sup> se incrementa al aumentar la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durante el proceso de electrodeposición. Este factor podría indicar que cuanto mayor sea la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, mayor cantidad de ZnO se electrodepositará sobre las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> en el rango de concentraciones estudiado. El segundo está relacionado con las deconvoluciones de

los picos O1s. La **Tabla 4.2** muestra un aumento en la concentración de vacantes de oxígeno (O1s\_b) a medida que aumenta el porcentaje de ZnO en las nanoestructuras. Al insertar ZnO en la red de TiO<sub>2</sub>, se genera una mayor cantidad de vacantes de oxígeno que son defectos beneficiosos para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas. Las vacantes de oxígeno actúan como donantes de carga, disminuyendo los procesos de recombinación y mejorando la transferencia de carga [46]. Además, también se observa que el porcentaje atómico de O<sup>-2</sup> en la red (O1s\_a) disminuye a medida que aumenta la cantidad de Zn<sup>+2</sup> presente en las nanoestructuras. Este hecho se debe a que la proporción de oxígenos estequiométricos de la red está disminuyendo como consecuencia de la adición de ZnO en una proporción de Zn/O 1:1, en comparación con la red de TiO<sub>2</sub> que posee una proporción Ti/O 1:2.

Los porcentajes atómicos obtenidos mediante XPS no son comparables a los obtenidos con EDX porque los resultados están influenciados por las energías utilizadas y el grado de penetración de los electrones incidentes en las nanoestructuras. Sin embargo, con ambas técnicas se han podido extraer las mismas conclusiones.

#### - **Difracción de Rayos X (DRX)**

Una vez verificada la electrodeposición de ZnO, se decidió caracterizar la estructura cristalina de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). La Difracción de Rayos X es una técnica analítica que permite determinar la geometría tridimensional de los materiales cristalinos. Con ella se pudieron determinar las fases cristalinas de los compuestos que forman las nanoestructuras. A modo de simplificar los resultados obtenidos, solo se mostrará el patrón DRX de las nanoestructuras que presentaron mayor cantidad de ZnO, es decir, las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos (**Figura 4.32**). Las conclusiones que se pueden extraer para estas nanoestructuras pueden interpolarse para el resto de nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos en el rango de concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> estudiado.



**Figura 4.32.** Patrón DRX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM durante 15 minutos.

En la **Figura 4.32** aparecen identificados todos los picos detectados durante el análisis DRX junto con sus planos cristalográficos. Se puede observar que todos ellos corresponden a las fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{ZnO}$ . Todos los picos observados para el  $\text{TiO}_2$  proceden de la fase anatasa. El más característico de ellos es el más intenso, ubicado en la posición de  $2\theta$  25.3 grados. Este pico corresponde a la principal reflexión característica de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (101) (de acuerdo a JCPDS 21-1272) [47,48]. Por otro lado, para el  $\text{ZnO}$  se encuentran cuatro de los principales planos cristalográficos de la estructura wurtzita del  $\text{ZnO}$  (según JCPDS 36-1451), ubicados en las posiciones  $2\theta$  31.8 grados (100), 34.4 grados (002), 36.2 grados (101) y 56.7 grados (110) [48–51]. Esto confirma que el  $\text{ZnO}$  se electrodepositó directamente sobre el  $\text{TiO}_2$  en su fase cristalina wurtzita, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en otras investigaciones [24–26].

Tras realizar el análisis morfológico, químico y estructural, se pudo demostrar que el proceso de electrodeposición de ZnO sobre las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino durante 15 minutos en el rango de concentraciones y temperaturas estudiado se llevó a cabo con éxito. Por último, se estudió la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras mediante ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.

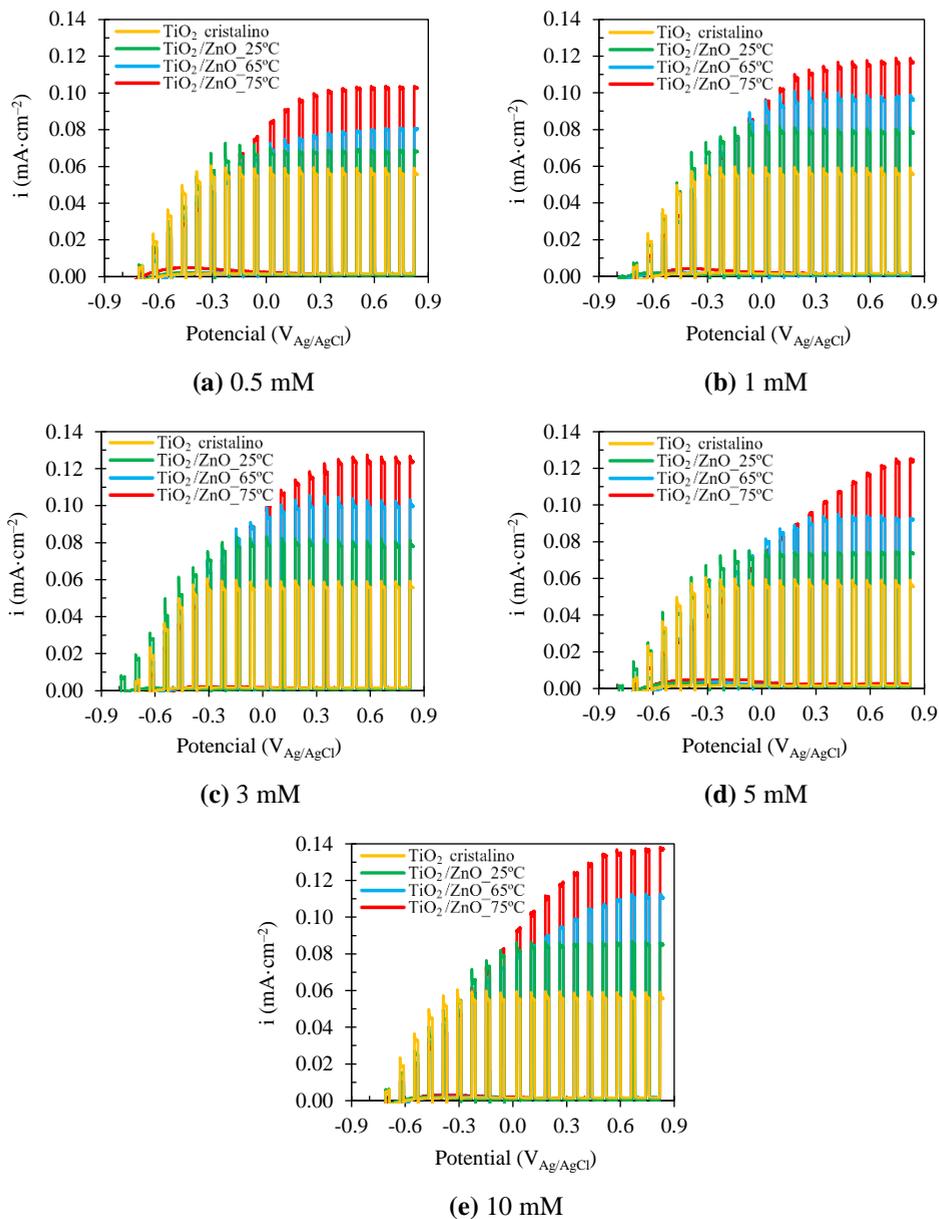
### 4.3.2.3. Caracterización fotoelectroquímica

A continuación, se realizaron ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis para medir la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras en función de la cantidad de ZnO electrodepositado sobre las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>. En primer lugar, se analizará la influencia de la temperatura de electrodeposición sobre la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras y, a continuación, se analizará la influencia de la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

#### - **Influencia de la temperatura de electrodeposición**

En este apartado se analizará la influencia de la temperatura de electrodeposición sobre la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras. La **Figura 4.33** muestra la densidad de corriente frente al potencial aplicado para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 25, 65 y 75 °C con diferentes concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.5, 1, 3, 5, y 10 mM) durante 15 minutos.

## Análisis y discusión de resultados



**Figura 4.33.** Efecto de la temperatura de electrodeposición sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 min con diferentes concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

La **Figura 4.33** muestra los resultados obtenidos durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis. La subida y bajada de la densidad de corriente corresponde al encendido y apagado de la iluminación (AM 1.5). En condiciones de iluminación se observa un aumento muy significativo de la densidad de corriente en todo el rango de potencial estudiado. Sin embargo, en condiciones de oscuridad la densidad de corriente es prácticamente nula para todo el rango de concentraciones y temperaturas estudiado, lo que indica que no se produjeron reacciones de oxidación no deseadas durante el proceso de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis y, por tanto, que no se llevaron a cabo reacciones de fotocorrosión en el ánodo. Estos factores determinaron que las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  fueron adecuadas para llevar a cabo la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis [7,29].

La actividad fotoelectroquímica de las nanoestructuras mejoró cuando se incorporó  $\text{ZnO}$  en la matriz cristalina del  $\text{TiO}_2$ . De manera general, el valor máximo de fotocorriente se obtiene para un potencial de  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  y prácticamente no varía al aplicar potenciales más altos, lo cual es una ventaja durante la realización de aplicaciones fotoelectroquímicas porque no es necesario aplicar polarizaciones muy elevadas [16]. Además, para todas las concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , cuanto mayor es la temperatura de electrodeposición, mayor es la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas. El incremento de la actividad fotoelectroquímica de las nanoestructuras con la temperatura se debe a una mayor cantidad de  $\text{ZnO}$  presente en las muestras, el cual actúa como trampas de carga altamente eficientes distribuidas por toda la superficie, aumentando la separación de cargas y reduciendo los procesos de recombinación [7,17,52]. El aumento de la temperatura conduce a desplazamientos en las curvas de solubilidad hacia pHs más bajos, lo que favorece la formación de  $\text{ZnO}$ . Además, se sabe que aumentar la temperatura de electrodeposición implica un aumento en la cristalinidad del  $\text{ZnO}$  electrodepositado [24–26], lo cual mejora considerablemente la actividad fotoelectroquímica de los fotocatalizadores [17,53,54].

Teniendo en cuenta todo el rango de temperatura y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  estudiado, las nanoestructuras que ofrecieron el mejor rendimiento fotoelectroquímico fueron las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

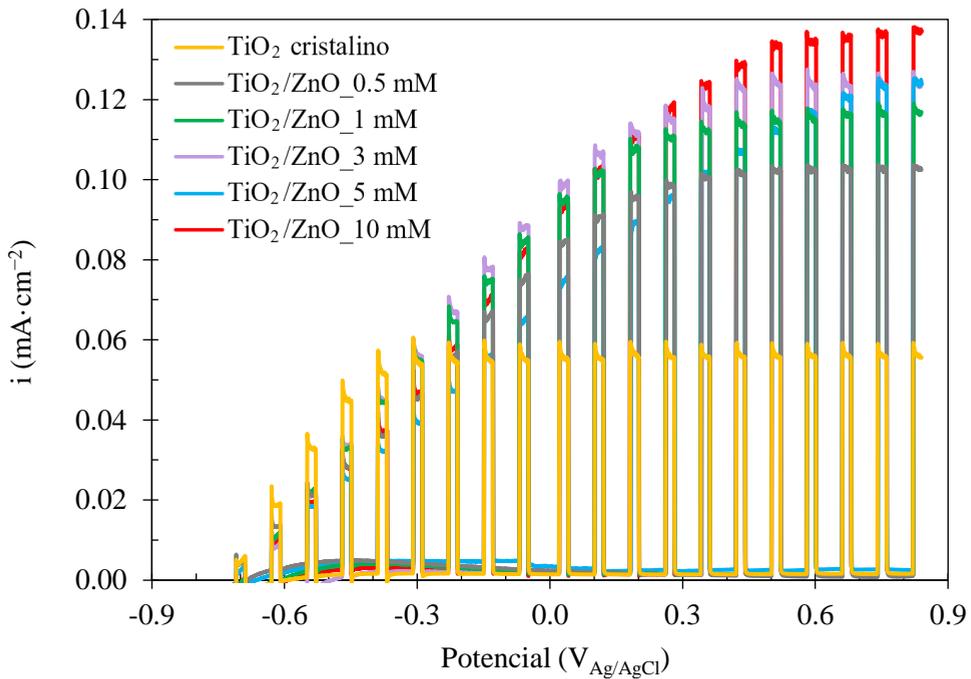
## Análisis y discusión de resultados

---

electrodepositadas a 75 °C con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM durante 15 min. Utilizando estas nanoestructuras como fotoánodos durante el proceso de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis se consiguió aumentar la respuesta fotoelectroquímica en un 125 % ( $i_{\text{max}} = 0.135 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), en comparación con la respuesta fotoelectroquímica obtenida utilizando las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  ( $i_{\text{max}} = 0.06 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

### - **Influencia de la concentración de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$**

En este apartado se analizará la influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras. Puesto que ya se han mostrado todos los resultados obtenidos durante el estudio de la influencia de la temperatura de electrodeposición, en este apartado solo se mostrarán, a modo de ejemplo para poder evaluar la influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , los pulsos de densidad de corriente frente al potencial aplicado obtenidos para las condiciones de tiempo y temperatura que dieron la mejor respuesta fotoelectroquímica (15 min y 75 °C) y a diferentes concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.5, 1, 3, 5 y 10 mM) (**Figura 4.34**). Las conclusiones extraídas para 25 °C y 65 °C son las mismas que las obtenidas para 75 °C.



**Figura 4.34.** Efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos.

En la **Figura 4.34** se observa que al aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  durante el proceso de electrodeposición aumenta la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas. Este aumento se produce por efecto de una mayor cantidad de  $\text{ZnO}$  presente en las nanoestructuras. La mayor nucleación de cristales de  $\text{ZnO}$  que se produce al aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  aumenta la actividad fotoelectrocatalítica de las nanoestructuras híbridas y la vida de los electrones fotoexcitados, reduciendo así los procesos de recombinación de carga [7,32,34,36] y mejorando su respuesta fotoelectroquímica.

A continuación, para todos los ensayos realizados se comparará la densidad de corriente obtenida a un potencial de  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , potencial a partir del cual la densidad de corriente se mantiene prácticamente constante, para las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 minutos.

## Análisis y discusión de resultados

La **Tabla 4.3** muestra la densidad de corriente obtenida con las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino durante 15 minutos durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis a un potencial de 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub> en condiciones de iluminación (*i*<sub>max</sub>), el incremento entre las condiciones de iluminación y oscuridad ( $\Delta i$ ) y el porcentaje de mejora respecto de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> (%<sub>mejora</sub>) calculado de acuerdo con la Ec. 4.4, siendo  $\Delta i_{TiO_2}$  de 0.059 mA·cm<sup>-2</sup>.

$$\%_{mejora} = \frac{\Delta i_{TiO_2/ZnO} - \Delta i_{TiO_2}}{\Delta i_{TiO_2}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 4.4}$$

**Tabla 4.3.** Respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino durante 15 minutos en condiciones de iluminación (*i*<sub>max</sub>), incremento entre condiciones de iluminación y oscuridad ( $\Delta i$ ) y porcentaje de mejora respecto de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> (%<sub>mejora</sub>).

Temperatura (°C)	Concentración Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mM)	<i>i</i> <sub>max</sub> (mA·cm <sup>-2</sup> )	$\Delta i_{TiO_2/ZnO}$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	% <sub>mejora</sub>
25	0.5	0.068	0.067	13.56
	1	0.077	0.077	30.51
	3	0.078	0.077	30.51
	5	0.073	0.072	22.03
	10	0.085	0.085	44.07
65	0.5	0.093	0.093	57.63
	1	0.096	0.096	62.71
	3	0.099	0.098	66.10
	5	0.103	0.102	72.88
	10	0.109	0.105	77.97
75	0.5	0.103	0.102	72.88
	1	0.114	0.113	91.53
	3	0.123	0.122	106.78
	5	0.117	0.112	89.83
	10	0.135	0.134	127.12

En la **Tabla 4.3** se puede observar que la tendencia general para cada una de las temperaturas de electrodeposición utilizadas es que un aumento de la concentración

de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  se traduce en un aumento de la densidad de corriente. Este fenómeno se debe a una mayor cantidad de  $\text{ZnO}$  presente en las nanoestructuras, tal y como se ha comentado anteriormente. Además, la diferencia entre la densidad de corriente en condiciones de iluminación y oscuridad ( $\Delta i$ ) fue similar a la densidad de corriente obtenida en condiciones iluminación ( $i_{\text{max}}$ ). Por tanto, no se llevaron a cabo reacciones de oxidación no deseadas, por lo que los fotoelectrodos fueron estables frente a la corrosión en el rango de potenciales estudiado. Para las tres temperaturas de electrodeposición utilizadas (25, 65 y 75 °C) se obtuvo la mejor respuesta fotoelectroquímica al utilizar una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM.

#### 4.3.2.4. Análisis estadístico

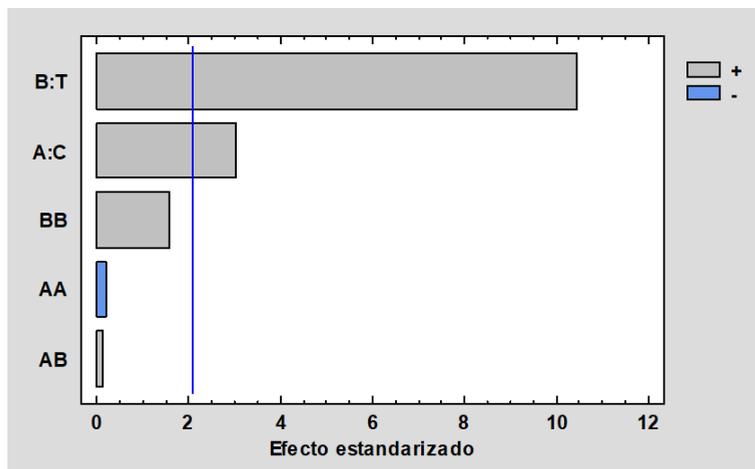
Por último, se realizó un análisis estadístico de los resultados fotoelectroquímicos obtenidos durante el estudio de la influencia de la temperatura de electrodeposición y la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . El estudio se realizó sobre estas variables y su interacción para confirmar su influencia sobre la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras.

Los datos necesarios para llevar a cabo el análisis se muestran en la **Tabla 4.3**, los cuales se obtuvieron a partir de los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis en condiciones de iluminación utilizando como fotoelectrodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 minutos a diferentes temperaturas de electrodeposición (25, 65 y 75 °C) y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.5, 1, 3, 5 y 10 mM). La variable respuesta seleccionada fue la densidad de corriente obtenida a un potencial de 0.6  $V_{\text{Ag}/\text{Ag}/\text{Cl}}$ .

La **Figura 4.35** muestra el diagrama de Pareto de efecto estandarizado obtenido a partir del estudio estadístico. En él se muestran los factores estudiados ordenados según su influencia sobre la variable respuesta (densidad de corriente). La longitud de cada barra es proporcional al nivel de significancia de cada efecto, de manera que aquellos efectos que no alcancen un determinado nivel (marcado en el diagrama mediante una línea de color azul) se catalogarán como no significativos, siendo el intervalo de confianza del 95 %. El símbolo “+” representado en el diagrama con el color gris indica que la variable respuesta se incrementa al aumentar el valor del

## Análisis y discusión de resultados

factor, mientras que el símbolo “-” representado en el diagrama con el color azul indica que la variable respuesta aumenta al disminuir el valor del factor. El factor A:C corresponde con la influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , mientras que el factor B:T corresponde con la influencia de la temperatura de electrodeposición.

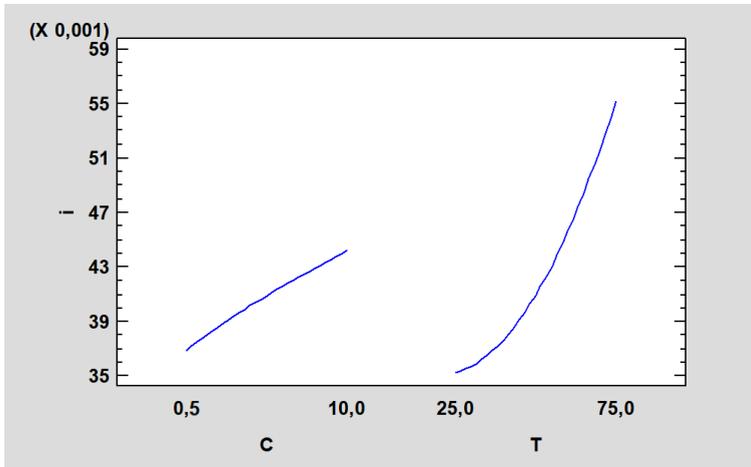


**Figura 4.35.** Diagrama de Pareto de efecto estandarizado para la densidad de corriente obtenida utilizando como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 minutos a diferentes temperaturas (25, 65 y 75 °C) y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.5, 1, 3, 5 y 10 mM).

El diagrama de Pareto de la **Figura 4.35** muestra que tanto la temperatura (factor B:T) como la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (factor A:C) son significativamente influyentes, siendo la influencia de la temperatura de electrodeposición mucho más notoria que la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Sin embargo, tanto la interacción entre ambos factores como sus efectos cuadráticos resultaron no ser influyentes bajo un nivel de confianza del 95 %.

Por otro lado, en el gráfico de Efectos Principales (**Figura 4.36**) se observa que la densidad de corriente sigue una tendencia ascendente al aumentar tanto la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (desde 0.5 hasta 10 mM) como la temperatura de electrodeposición (desde 25 hasta 75 °C). Este gráfico muestra el efecto que tiene cada factor por separado sobre la densidad de corriente. La línea indica los cambios estimados en la densidad de corriente cuando cada factor pasa de su nivel más bajo

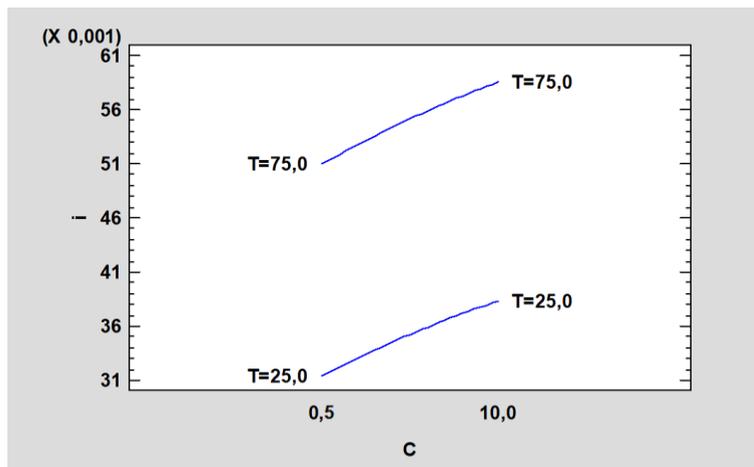
a su nivel más alto, manteniendo el resto de factores constantes en un valor intermedio entre sus valores altos y bajos.



**Figura 4.36.** Gráfico de efectos principales para la densidad de corriente obtenida utilizando como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 minutos a diferentes temperaturas (25, 65 y 75 °C) y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.5, 1, 3, 5 y 10 mM).

En la **Figura 4.36** se observa que la pendiente que relaciona la densidad de corriente con la temperatura de electrodeposición es mucho más pronunciada que la pendiente que relaciona la densidad de corriente con la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , lo cual indica que el efecto de aumentar la temperatura de electrodeposición desde 25 hasta 75 °C es mucho más notorio que el efecto de aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  desde 0.5 hasta 10 mM.

Finalmente, la **Figura 4.37** muestra el gráfico de Interacciones entre la temperatura de electrodeposición y la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . El análisis del gráfico de Interacciones es muy importante debido a que permite observar los efectos sinérgicos de los factores estudiados, hecho que no podría apreciarse con el gráfico de Efectos Principales.



**Figura 4.37.** Gráfico de interacción para la densidad de corriente obtenida utilizando como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 minutos a diferentes temperaturas (25, 65 y 75 °C) y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.5, 1, 3, 5 y 10 mM).

En el gráfico de interacciones (**Figura 4.37**) se puede apreciar la influencia de cada factor entre sus niveles bajos y altos. El hecho de que ambas líneas sean paralelas es síntoma de que entre ambos factores (temperatura de electrodeposición y la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) no existe interacción. Por tanto, la mayor densidad de corriente que se obtiene al aumentar tanto la temperatura de electrodeposición como la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  es consecuencia de la suma del efecto de ambos factores por separado y no es consecuencia de un efecto sinérgico entre ambos.

A modo de conclusión, la **Tabla 4.4** muestra la tabla ANOVA obtenida a partir del análisis estadístico. En ella se puede apreciar la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental, de manera que si el p-Value es inferior a 0.05 indicará que el factor es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 4.4.** Análisis de la varianza para la densidad de corriente ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) de los factores individuales de concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  y temperatura de electrodeposición, la interacción entre ellos y sus efectos cuadráticos.

	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	$F_{\text{ratio}}$	p-Value
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0.00016737	1	0.00016737	9.28	0.0057
Temperatura	0.00197606	1	0.00197606	109.55	0.0000
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2^2$	$5.88984 \cdot 10^{-7}$	1	$5.88984 \cdot 10^{-7}$	0.03	0.8582
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot T$	$2.58574 \cdot 10^{-7}$	1	$2.58574 \cdot 10^{-7}$	0.01	0.9057
Temperatura <sup>2</sup>	0.0000449854	1	0.0000449854	2.49	0.1279
Error residual	0.000414857	23	0.0000180372		
Total	0.00264598	29			

Factor estadísticamente significativo cuando el valor p-Value es inferior a 0.05.

La **Tabla 4.4** muestra que los valores p-Value inferiores a 0.05 corresponden al efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.0057) y la temperatura de electrodeposición (0.0000), por lo que ambos parámetros son estadísticamente significativos, siendo la influencia de la temperatura de electrodeposición un parámetro de vital importancia al tener un p-Value igual a 0. Estos resultados confirmaron que durante el proceso de electrodeposición de ZnO, a medida que aumenta la temperatura y la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (dentro del rango estudiado), aumenta la densidad de fotocorriente de las nanoestructuras híbridas  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 minutos. Tal y como se comentó anteriormente, este fenómeno se debe a una mayor cantidad de ZnO presente en las nanoestructuras. El resto de factores, incluyendo las posibles interacciones entre la temperatura y la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , tuvieron un p-Value considerablemente superior a 0.05, por lo que no eran estadísticamente significativos.

Al finalizar estas series de ensayos se determinó que el proceso de electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> solo es viable si se efectúa sobre TiO<sub>2</sub> cristalino, obteniéndose un incremento de la respuesta fotoelectroquímica muy significativo para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO, en comparación con las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>. Además, un aumento en la cantidad de ZnO presente en las nanoestructuras híbridas produjo un incremento de la respuesta fotoelectroquímica.

La proporción de ZnO presente en las muestras aumentó con la temperatura y la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durante el proceso de electrodeposición, en el rango de temperaturas y concentraciones estudiado. De hecho, en las condiciones óptimas obtenidas, es decir, realizando la electrodeposición de ZnO sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 10 mM durante 15 min, se logró **mejorar la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO** durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis **en un 127 %** con respecto a la obtenida con nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>. Comparando estos resultados con los mejores resultados obtenidos en la investigación de partida [7], en la que se utilizaban nanotubos de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositados sobre TiO<sub>2</sub> amorfo a 25 °C con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 1 mM durante 60 min, se consiguió una **mejora en el rendimiento fotoelectroquímico del 275 %**.

### 4.3.3. Optimización de la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Una vez se determinó el procedimiento mediante el cual fue posible sintetizar nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO que presentaran un buen comportamiento fotoelectroquímico, se optimizaron dichas nanoestructuras con el fin de aumentar su respuesta fotoelectroquímica durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis. Para ello, a la vista de los resultados previos obtenidos y del análisis estadístico, se determinó que era necesario aumentar la cantidad de ZnO presente en las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO. Esto se podía conseguir aumentando la temperatura de electrodeposición y/o la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Sin embargo, un incremento sustancial de la temperatura de electrodeposición por

encima de 75 °C no es aconsejable debido al punto de ebullición del agua (unos 100 °C), ya que elevar aún más la temperatura de electrodeposición implicaría pérdidas significativas de masa de agua por efecto del incremento de la presión de vapor, lo que conllevaría a tener que trabajar en sistemas cerrados a presión, o a la formación de burbujas sobre las nanoestructuras, lo que limitaría la electrodeposición de ZnO sobre las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>.

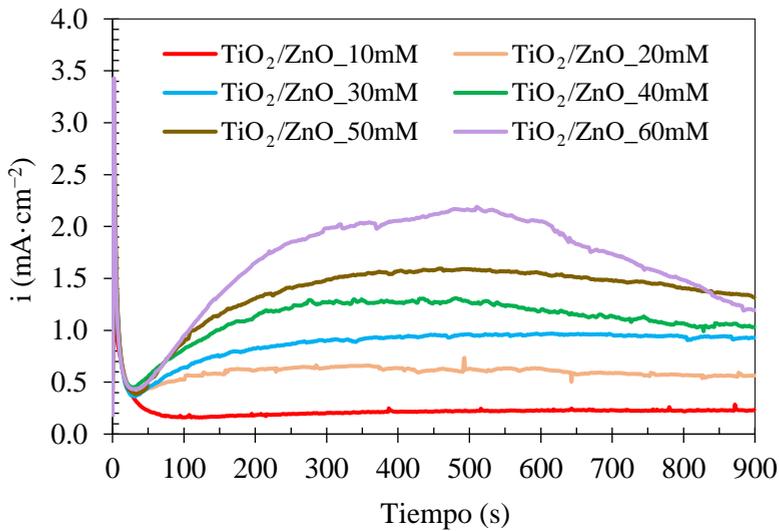
Teniendo en cuenta este factor, se decidió aumentar la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> desde 10 hasta 60 mM utilizando la temperatura y tiempo de electrodeposición que presentaron los mejores resultados, es decir, 75 °C y 15 minutos, respectivamente. Por tanto, estos ensayos se basaron en optimizar la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO sintetizadas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos utilizando diferentes concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10, 20, 30, 40, 50 y 60 mM).

Mediante estos ensayos se seleccionaron las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO óptimas para ser utilizadas como fotoánodos en aplicaciones energéticas (producción de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis) y medioambientales (degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas en agua).

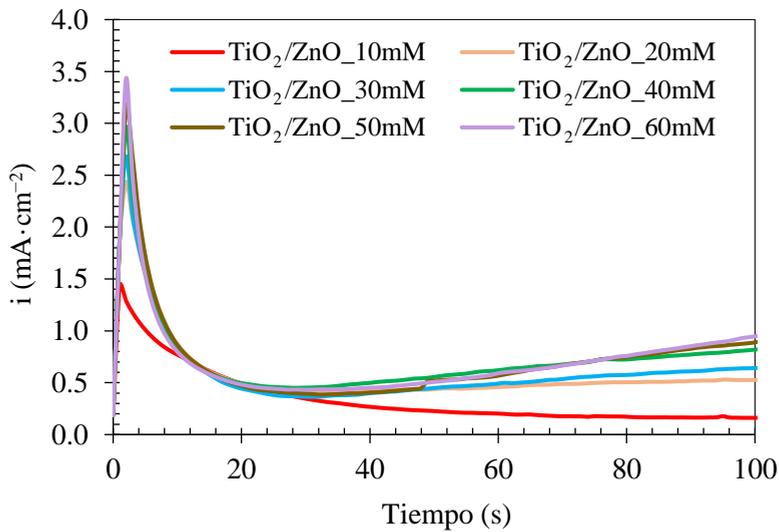
Los resultados obtenidos durante este apartado también se han dividido en tres subapartados. En primer lugar, se mostrarán los transitorios de densidad de corriente frente al tiempo obtenidos durante el proceso de electrodeposición de ZnO. A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos durante la caracterización morfológica, química y estructural de las nanoestructuras. Finalmente, se mostrarán los resultados obtenidos durante la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las nanoestructuras.

### 4.3.3.1. Electrodeposición de ZnO

En este apartado se estudiará el efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  durante el proceso de electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos utilizando diferentes concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (10, 20, 30, 40, 50 y 60 mM). El mecanismo de formación de ZnO a partir de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  se ha detallado ampliamente en el apartado “3.1.2. *Electrodeposición de ZnO*” del capítulo “3. *Metodología experimental*”. De manera general, para una temperatura de electrodeposición de  $75\text{ }^\circ\text{C}$  la formación de ZnO se lleva a cabo directamente sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ , sin la necesidad de formarse a partir del compuesto  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , mediante la unión de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Zn}^{+2}$  para formar ZnO y  $\text{H}_2\text{O}$ . La **Figura 4.38 (a)** muestra la densidad de corriente frente al tiempo obtenida durante la electrodeposición de ZnO sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mM. Además, también se muestra una ampliación de los primeros 100 segundos del proceso de electrodeposición (**Figura 4.38 (b)**).



(a)



(b)

**Figura 4.38.** (a) Transitorios de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos utilizando diferentes concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (b) con una ampliación de los primeros 100 segundos.

## Análisis y discusión de resultados

---

La **Figura 4.38 (a)** muestra que, de manera general, la densidad de corriente aumenta a medida que aumenta la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . A diferencia de lo que ocurriría al estudiar el efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  en un rango comprendido entre 0.5 y 10 mM, al utilizar un rango de concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  mucho más amplio, comprendido entre 10 y 60 mM, se puede observar claramente que aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  tiene un efecto muy significativo tanto en la densidad de corriente a lo largo del tiempo como en la forma del transitorio obtenido.

Durante los primeros instantes de electrodeposición (**Figura 4.38 (b)**) se observa que la densidad de corriente alcanza un valor máximo a partir del cual la densidad de corriente disminuye bruscamente. Este valor de densidad de corriente máxima también aumenta a medida que aumenta la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Tal y como se ha comentado en apartados anteriores, este valor de densidad de corriente máxima está relacionado con la nucleación inicial de los cristales de ZnO sobre la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . De manera que cuanto mayor sea la cantidad de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Zn}^{+2}$  presentes en la disolución mayor será la cantidad de cristales de ZnO formados [7].

Posteriormente, en la **Figura 4.38 (a)** se observa que la densidad de corriente pasa por una etapa de aumento/estabilización, la cual está asociada con la forma y el crecimiento de los cristales de ZnO. El crecimiento de los cristales de ZnO está controlado por la difusión de los iones  $\text{Zn}^{+2}$  y la generación de iones  $\text{OH}^-$ . Si la difusión de iones  $\text{Zn}^{+2}$  es más lenta que la generación de iones  $\text{OH}^-$ , el crecimiento del ZnO se produce en el eje longitudinal, pero si la difusión de iones  $\text{Zn}^{+2}$  es más rápida que la generación de iones  $\text{OH}^-$ , predomina el crecimiento transversal sobre el longitudinal. La mayor densidad de corriente obtenida al aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  está asociada a diferentes velocidades de generación de  $\text{OH}^-$  y difusión de  $\text{Zn}^{+2}$ , lo que provoca diferentes velocidades de crecimiento en los cristales de ZnO, tanto en el eje longitudinal como transversal [25]. Tal y como se verá en la sección “4.3.3.2. Caracterización morfológica, química y estructural”, la tasa de crecimiento transversal de los cristales de ZnO es más notable a medida que aumenta la densidad de corriente durante el proceso de electrodeposición. Por tanto, se determinó que la tasa de crecimiento y orientación de los cristales de ZnO varía al modificar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  utilizada durante el proceso de

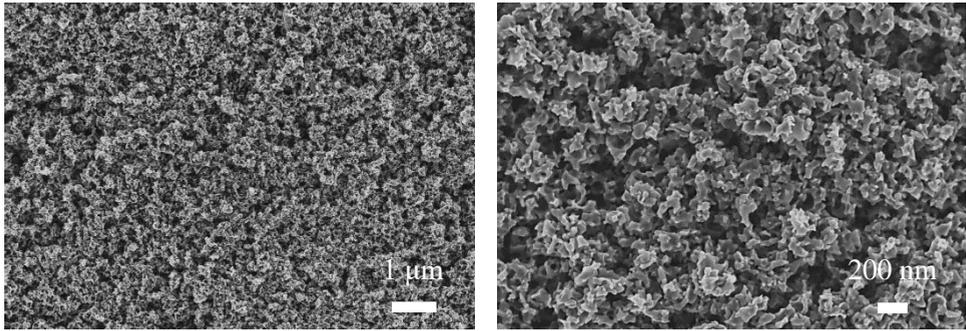
electrodeposición, lo que puede conducir a la formación de diferentes nanoestructuras.

### 4.3.3.2. Caracterización morfológica, química y estructural

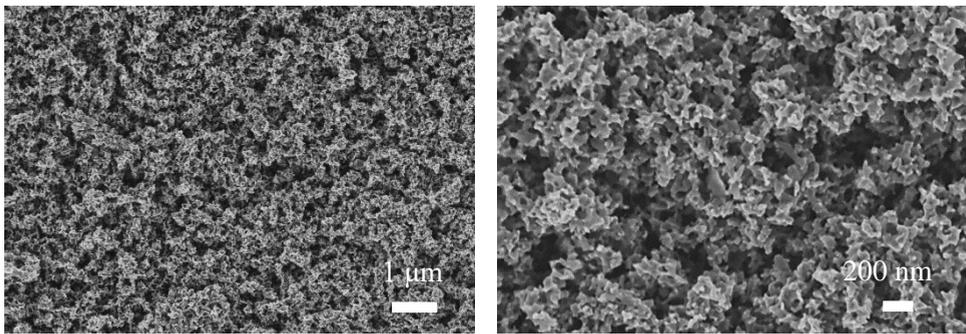
Una vez finalizado el proceso de síntesis de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se realizó una amplia caracterización morfológica, química y estructural para evaluar el efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  durante el proceso de electrodeposición en un rango de concentraciones comprendido entre 10 y 60 mM. Para ello, se analizó la morfología de las nanoestructuras mediante FE-SEM y TEM, la composición mediante EDX, la rugosidad mediante AFM, la cristalinidad mediante DRX y la absorción de luz mediante Espectroscopía UV-Visible y mediciones de la banda prohibida.

#### - Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)

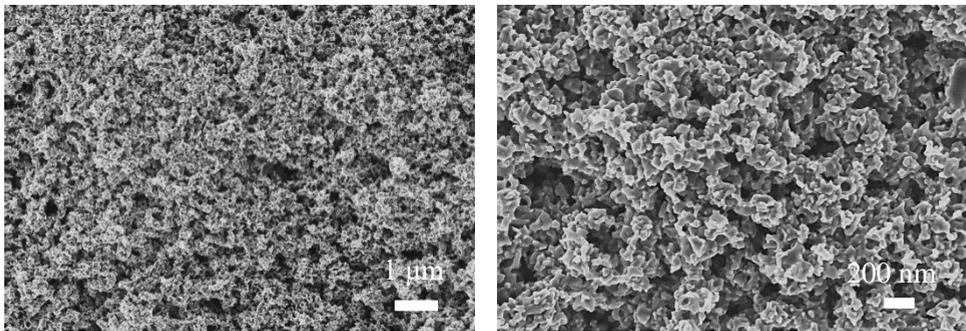
En primer lugar, se analizó mediante FE-SEM la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mM (**Figura 4.39**) para evaluar el efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre la morfología de las nanoestructuras. Las imágenes FE-SEM que se muestran están realizadas a 10000 aumentos (columna izquierda) y 50000 aumentos (columna derecha).



(a) 10 mM

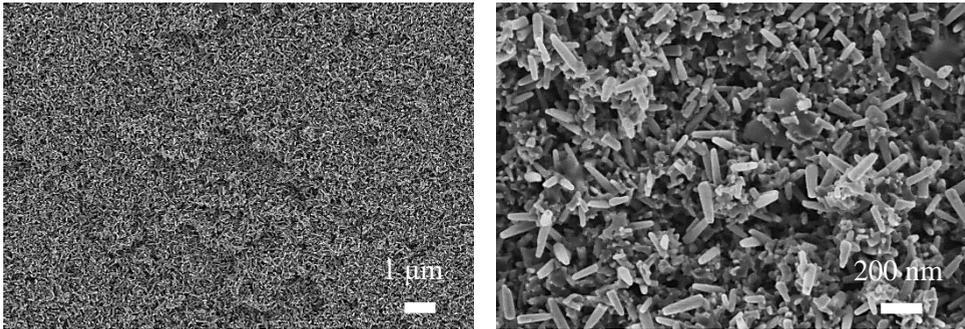


(b) 20 mM

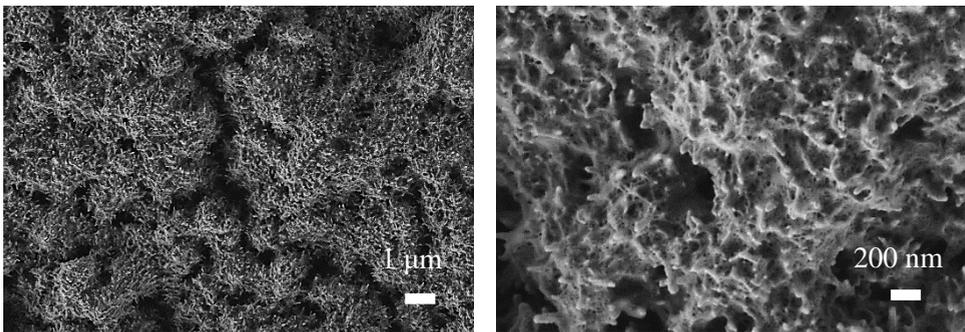


(c) 30 mM

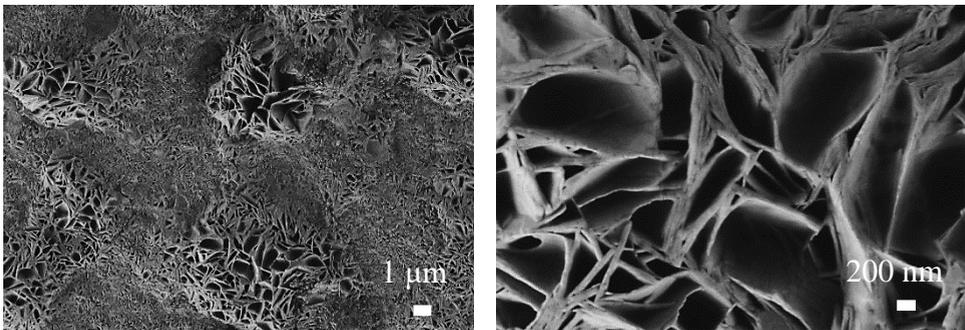
**Figura 4.39.** Imágenes FE-SEM a dos aumentos (10000 X y 50000 X) de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 y (f) 60 mM.



(d) 40 mM



(e) 50 mM



(f) 60 mM

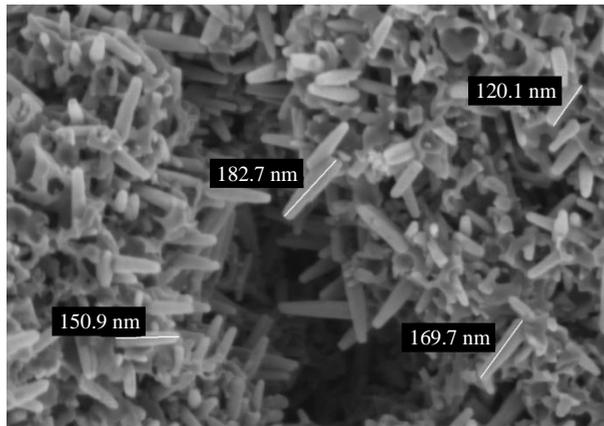
**Figura 4.39** (continuación). Imágenes FE-SEM a dos aumentos (10000 X y 50000 X) de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 y (f) 60 mM.

## Análisis y discusión de resultados

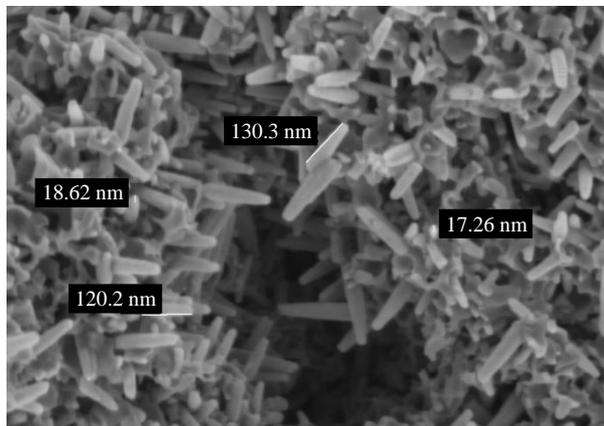
---

Por un lado, las **Figuras 4.39 (a), 4.39 (b) y 4.39 (c)** muestra que la morfología de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 30 mM es de tipo nanoesponja. En las imágenes realizadas a 50000 X (columna derecha) se observan pequeñas diferencias a nivel nanométrico. Al aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  desde 10 mM hasta 30 mM se observa un crecimiento progresivo de pequeños cristales sobre la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ , los cuales parecen indicar el comienzo de la formación de una nanoestructura de  $\text{ZnO}$ .

Por otro lado, las **Figuras 4.39 (d), 4.39 (e) y 4.39 (f)** muestran que la morfología de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  cambia totalmente al utilizar concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 40 y 60 mM. Una característica importante del  $\text{ZnO}$  es que presenta un crecimiento anisotrópico y es muy versátil, lo que permite formar fácilmente varias morfologías nanoestructuradas, las cuales afectan significativamente a sus propiedades fotoelectroquímicas [55,56]. En primer lugar, al realizar la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 40 mM, se observa una morfología bien definida y uniforme compuesta por nanobarras hexagonales de  $\text{ZnO}$  orientadas transversalmente sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  (**Figura 4.39 (d)**). Esta morfología se produce como consecuencia del crecimiento dendrítico que experimentan los cristales de  $\text{ZnO}$  durante el proceso de electrodeposición. La longitud y el diámetro de las nanobarras de  $\text{ZnO}$  se midió mediante FE-SEM (**Figuras 4.40 (a) y 4.40 (b)**), obteniéndose longitudes comprendidas entre 120 y 190 nm y diámetros comprendidos entre 17 y 19 nm.



(a)



(b)

**Figura 4.40.** Imágenes FE-SEM de las nanobarras de ZnO electrodepositadas sobre el TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 40 mM: (a) medidas de la longitud y (b) medidas de la longitud y del diámetro.

En segundo lugar, cuando se utiliza una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 50 mM (**Figura 4.39 (e)**) se obtiene una morfología similar a la obtenida con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 40 mM, pero con una saturación de ZnO excesiva, la cual impide la formación de nanobarras bien definidas y separadas entre sí. El crecimiento del ZnO electrodepositado se produce de forma similar tanto transversal como longitudinalmente, lo que dificulta el crecimiento dendrítico de los cristales de ZnO y, por tanto, la formación de nanobarras bien definidas. La morfología

## Análisis y discusión de resultados

---

observada no tiene una forma definida y de ella sobresalen las partes superiores de las nanobarras formadas, en forma de “puas”.

Por último, al utilizar una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 60 mM, se obtiene una nanoestructura totalmente distinta (**Figura 4.39 (f)**). Se observa una morfología aparentemente compacta formada por pequeñas aperturas con forma circular no simétrica, de la cual sobresalen estructuras repartidas por toda la superficie con aperturas de morfología similar pero de envergadura muy superior. Estas estructuras podrían haberse formado sobre las cavidades de mayor tamaño que se originan al formar las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  (**Figura 4.2 (a)**), donde el ZnO posee mayor libertad para crecer sin formar aglomeraciones.

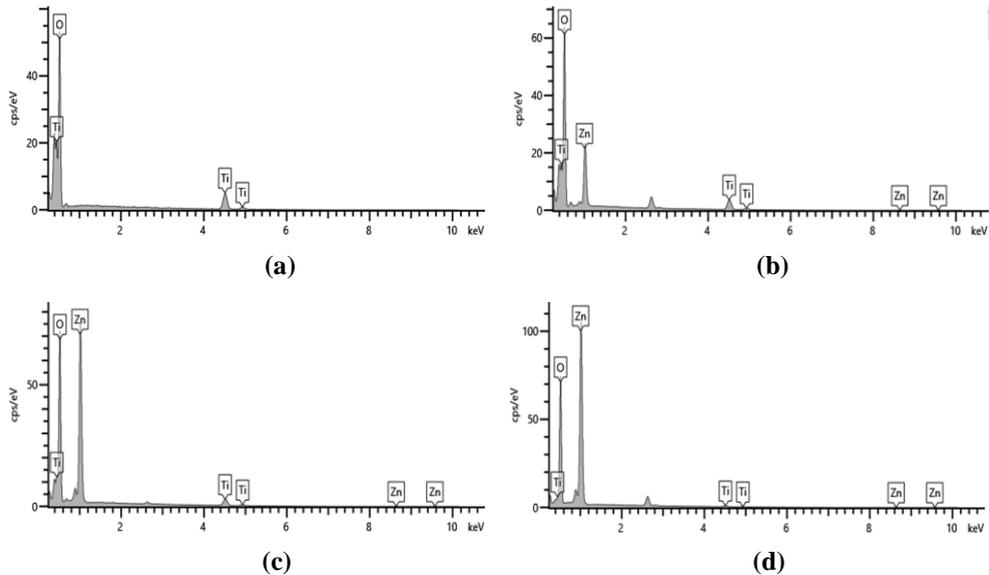
Tras analizar la **Figura 4.39** se determinó que las nanoestructuras de ZnO crecieron principalmente en el eje vertical cuando se utilizaron concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 mM y 40 mM durante el proceso de electrodeposición. Sin embargo, al utilizar concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 50 mM y 60 mM, se observó que la capa de ZnO electrodepositado se extendió uniformemente sobre toda la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Por tanto, se determinó que la velocidad de crecimiento longitudinal de las nanoestructuras de ZnO predominó al utilizar concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  hasta 40 mM, mientras que al utilizar concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 50 y 60 mM la velocidad del crecimiento transversal fue similar o superior a la longitudinal.

Dado que un aumento de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  implica un aumento en la velocidad de crecimiento de los cristales de ZnO, se determinó que el aumento de la densidad de corriente con la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  durante el proceso de electrodeposición está relacionado con un aumento de la formación de ZnO, siendo cada vez más notoria la velocidad de crecimiento transversal a medida que aumenta la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

### - **Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)**

A continuación, se realizó un análisis EDX para determinar la composición de las nanoestructuras y verificar si al aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  durante el proceso de electrodeposición también aumenta la cantidad de ZnO electrodepositado

sobre las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Los elementos de carbono se omitieron del análisis porque se consideraron residuales y podrían alterar los porcentajes en peso (% peso) y atómico (% at.) obtenidos para el resto de los elementos detectados. La **Figura 4.41** muestra, a modo de ejemplo, los espectros EDX de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30, 40 y 60 mM.



**Figura 4.41.** Espectros EDX de (a) las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (b) 30, (c) 40 y (d) 60 mM.

Con el análisis EDX se pudo verificar la presencia de Zn en todas las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos en un rango de concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendido entre 10 y 60 mM. Además, se observó que la intensidad del pico principal que está relacionado con el Zn (situado aproximadamente en la posición 1.1 keV) aumentó con la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Con el fin de analizar con más detalle la influencia de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre la cantidad de ZnO que se ha electrodepositado en las nanoestructuras, la **Tabla 4.5** muestra los resultados EDX de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino en las condiciones mencionadas anteriormente.

## Análisis y discusión de resultados

**Tabla 4.5.** Resultados EDX de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mM.

Muestra	Ti		O		Zn	
	%peso	%at.	%peso	%at.	%peso	%at.
$\text{TiO}_2$	63.08	36.33	36.92	63.67	0.00	0.00
$\text{TiO}_2/\text{ZnO}_{10\text{mM}}$	57.45	34.43	35.44	62.45	7.11	3.12
$\text{TiO}_2/\text{ZnO}_{20\text{mM}}$	51.62	31.35	34.32	62.40	14.05	6.25
$\text{TiO}_2/\text{ZnO}_{30\text{mM}}$	44.93	26.99	35.89	64.57	19.18	8.44
$\text{TiO}_2/\text{ZnO}_{40\text{mM}}$	23.93	16.72	28.09	58.73	47.98	24.56
$\text{TiO}_2/\text{ZnO}_{50\text{mM}}$	11.34	8.65	24.23	55.34	64.43	36.01
$\text{TiO}_2/\text{ZnO}_{60\text{mM}}$	5.57	4.31	24.09	55.81	70.34	39.88

En la **Tabla 4.5** se observa que aumentando la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  aumenta la cantidad de Zn presente en las nanoestructuras. El porcentaje de Zn aumenta gradualmente al utilizar concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  en un rango comprendido entre 10 y 30 mM. Sin embargo, cuando se utilizan concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 40 y 50 mM, el aumento del porcentaje de Zn es mucho más notorio. Así se obtiene un aumento del 29 %peso al aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  desde 30 hasta 40 mM y un 16 %peso al aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  desde 40 hasta 50 mM, mientras que para el resto de concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  estudiadas (10, 20, 30 y 60) el incremento del porcentaje en peso es gradual (aproximadamente un 7 %peso). Este factor está relacionado con el tipo de nanoestructuras de ZnO formadas al utilizar una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  igual o superior a 40 mM, tal y como se observa en las imágenes de la **Figura 4.39**.

Además, también se analizaron las relaciones atómicas entre el Ti, el O y el Zn. La **Tabla 4.6** muestra la relación atómica entre los elementos de O y Ti (O/Ti), O y Zn (O/Zn) y Zn y Ti (Zn/Ti) de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mM.

**Tabla 4.6.** Relaciones atómicas (at./at.) de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mM.

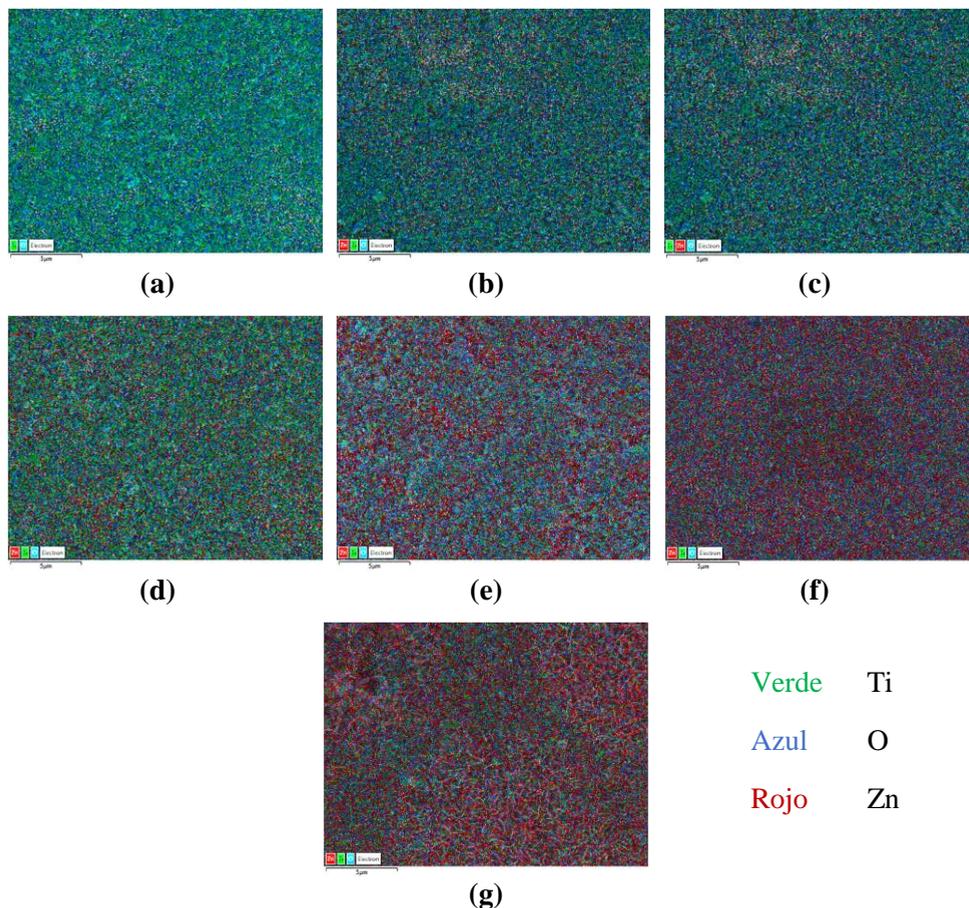
Muestra	O/Ti at./at.	O/Zn at./at.	Zn/Ti at./at.
TiO <sub>2</sub>	1.75	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub> /ZnO_10mM	1.81	20.01	0.09
TiO <sub>2</sub> /ZnO_20mM	1.99	9.98	0.20
TiO <sub>2</sub> /ZnO_30mM	2.39	7.65	0.31
TiO <sub>2</sub> /ZnO_40mM	3.51	2.39	1.47
TiO <sub>2</sub> /ZnO_50mM	6.40	1.54	4.16
TiO <sub>2</sub> /ZnO_60mM	12.95	1.40	9.25

En la **Tabla 4.6** se observa, en primer lugar, que la relación atómica entre el O y el Ti (O/Ti) de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO aumenta a medida que aumenta la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Este factor se debe al hecho de que al aumentar la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aumenta la cantidad de ZnO electrodepositado, lo cual se traduce en un aumento de la proporción de O con respecto al Ti. En caso de que la adición de Zn no se estuviera llevando a cabo en su estado de oxidación II (ZnO), la proporción de O con respecto al Ti se mantendría prácticamente constante en torno al valor obtenido para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> (1.75). En segundo lugar, la **Tabla 4.6** también muestra que la relación O/Zn disminuye al aumentar la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Este factor también está relacionado con el hecho de que al aumentar la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aumenta la cantidad de ZnO presente en las muestras. Cuanta mayor cantidad de ZnO se electrodeposite sobre las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>, mayor proporción de O estará relacionada con el Zn, por lo que el valor de la relación atómica O/Zn debe tender a su proporción estequiométrica, es decir, a 1. Por último, también se muestra la relación atómica entre Zn y el Ti, observándose que la proporción de Zn aumenta a medida que aumenta la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Además, también se realizaron mapeos EDX de la superficie de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub>

## Análisis y discusión de resultados

cristalino a 75 °C durante 15 minutos en un rango de concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendido entre 10 y 60 mM (**Figura 4.42**) para analizar la distribución y formación de aglomeraciones del ZnO electrodepositado.



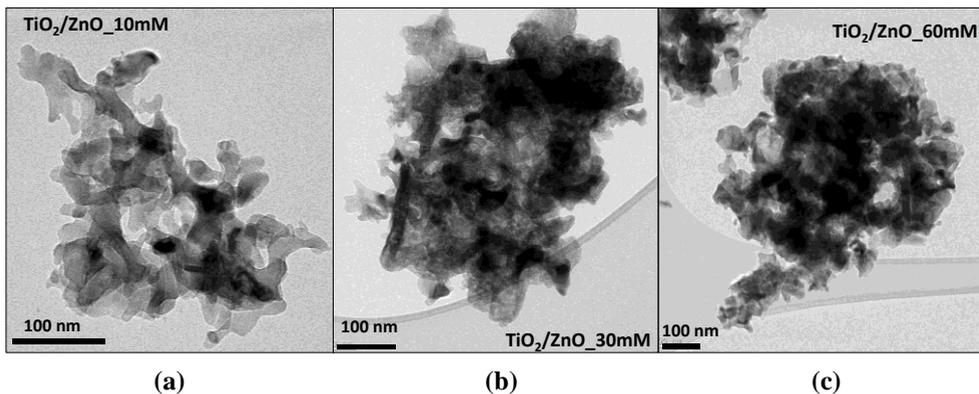
**Figura 4.42.** Mapas EDX de la superficie de (a) las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50 y (g) 60 mM.

La **Figura 4.42** muestra los mapas EDX de la superficie de las nanoestructuras asignando un color diferente para cada uno de los elementos que forman las muestras. El color verde se ha asignado al Ti, el azul al O y el rojo al Zn. Se observa que al aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  aumenta la proporción del color rojo

(Zn) en las nanoestructuras, además, es el color predominante para las muestras electrodepositadas con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 40, 50 y 60 mM. Por otro lado, en la **Figura 4.42** también se observa que la distribución de colores es bastante homogénea, por lo que se pudo determinar que el ZnO se electrodepositó uniformemente por toda la superficie de las nanoestructuras sin formar aglomeraciones.

- **Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

A continuación, se realizó un estudio detallado de las propiedades morfológicas de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM). La **Figura 4.43** muestra imágenes TEM representativas de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  baja (10 mM), una media (30 mM) y una alta (60 mM).

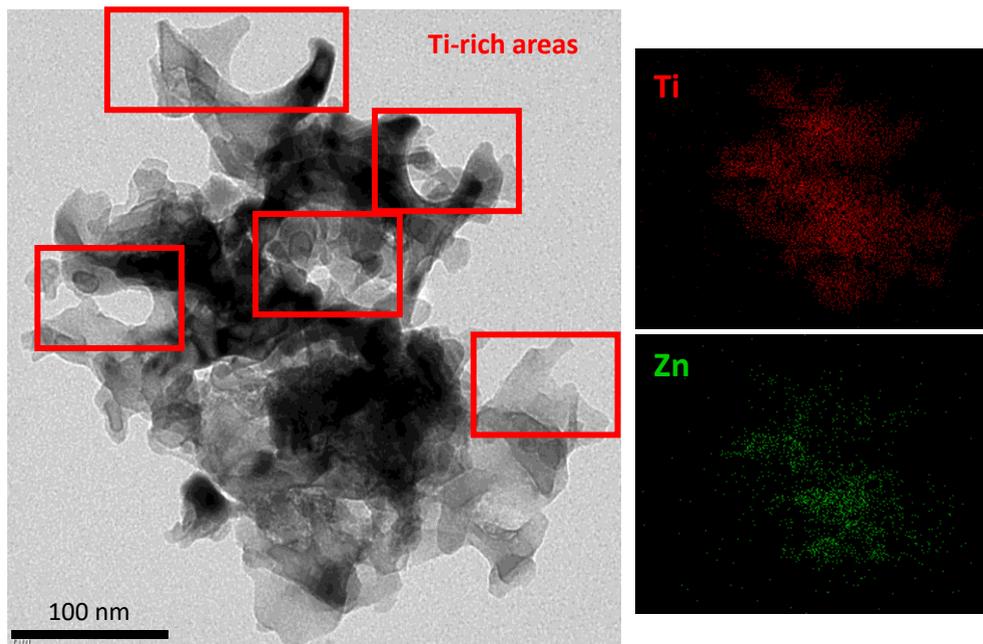


**Figura 4.43.** Imágenes TEM de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (a) 10 mM, (b) 30 mM y (c) 60 mM.

En la **Figura 4.43** se observa que la morfología de las muestras analizadas depende en gran medida de su composición. En primer lugar, las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM (**Figura 4.43 (a)**) mostraron una morfología en forma de nanoesponjas con la presencia de

## Análisis y discusión de resultados

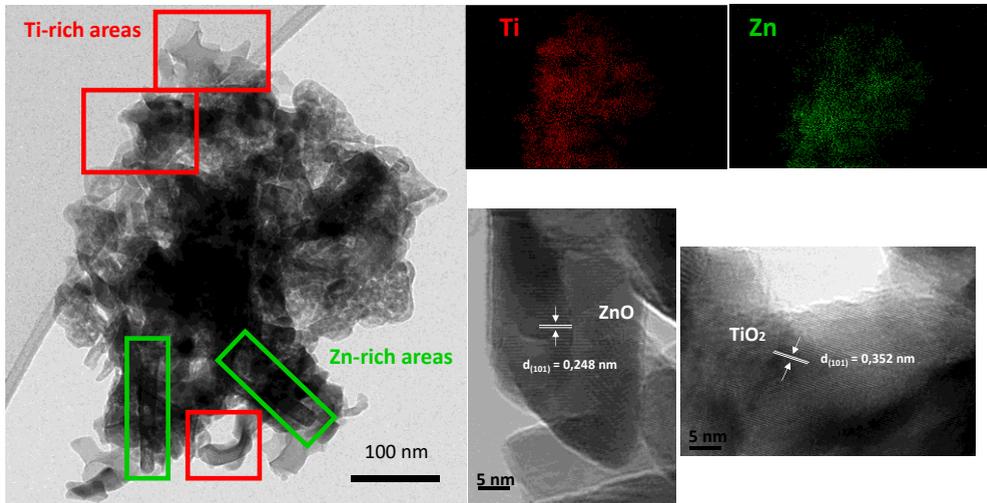
pequeños microporos y cavidades, la cual estuvo relacionada con el  $\text{TiO}_2$ . Además, también se observaron partículas de diferentes tamaños que se asociaron con el ZnO electrodepositado sobre las nanoestructuras. Este hecho se pudo demostrar gracias al mapeo realizado para estas muestras (**Figura 4.44**), en el cual se observa, de manera general, que el ZnO y el  $\text{TiO}_2$  están en estrecho contacto y solo unas pocas áreas presentan  $\text{TiO}_2$  o, en menor medida, ZnO sin interactuar con el otro óxido.



**Figura 4.44.** Imagen TEM de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM.

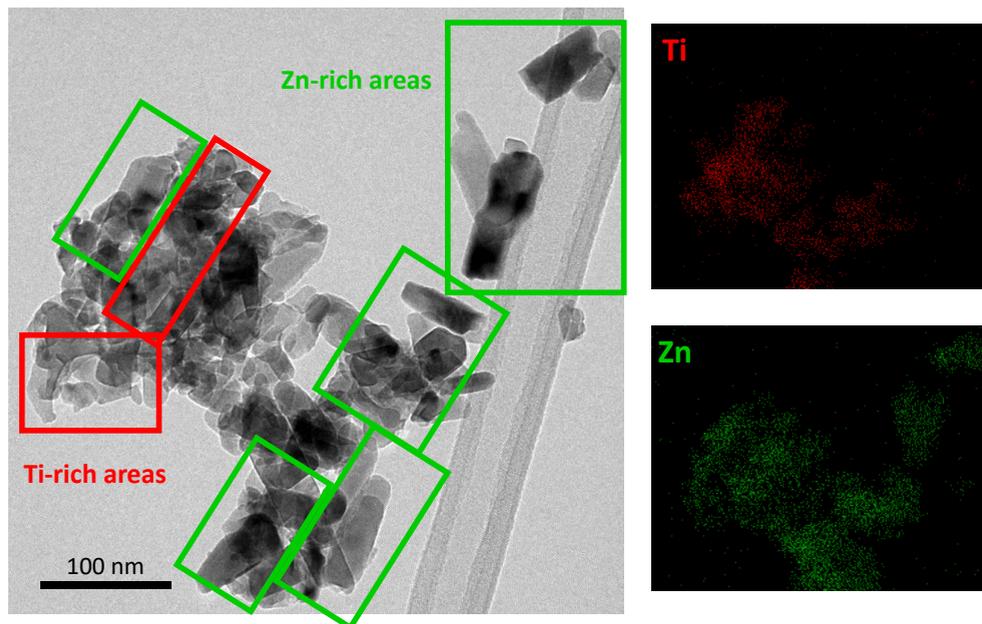
En segundo lugar, la imagen TEM de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM (**Figura 4.43 (b)**) también muestran una morfología en forma de nanoesponjas con presencia de microporos y cavidades, la cual está nuevamente asociada con la estructura del  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, en este caso la estructura en forma de nanoesponjas está menos definida que en el caso de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM, debido a la mayor

relación Zn/Ti que presentan las muestras y a la presencia de algunas nanobarras de ZnO formadas sobre la superficie de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> (**Figura 4.45**).



**Figura 4.45.** Imagen TEM de 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.

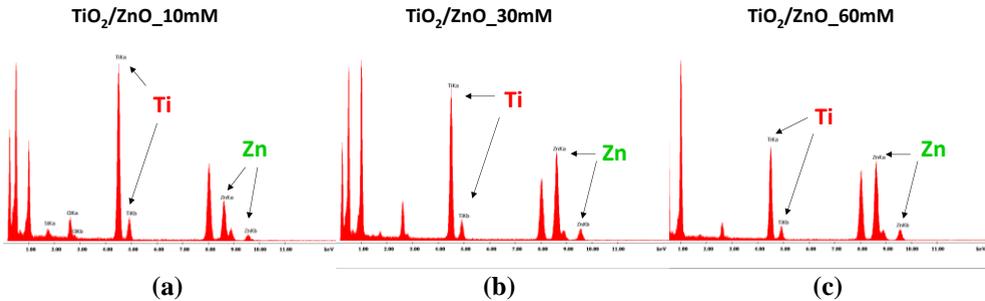
Finalmente, la **Figura 4.43 (c)** muestra una imagen TEM de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 60 mM. En ella, se observa que la muestra presenta una estructura mucho más compacta que la mostrada en los dos casos anteriores. Tal y como se mostró durante el análisis FE-SEM, esto se debe a la formación de una capa nanoestructurada de ZnO aparentemente compacta. Un análisis más detallado determinó la presencia de dos morfologías principales. La morfología más abundante presenta un aspecto similar a la observada para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 30 mM, pero con menor porosidad. Además, también se distingue otra morfología en la cual se observa una gran cantidad de ZnO sin interactuar con la red de TiO<sub>2</sub> (**Figura 4.46**).



**Figura 4.46.** Imagen TEM de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 60 mM.

Además, durante el análisis TEM también se midieron las distancias interplanares de las muestras para determinar las fases del Ti y del Zn. Se observaron las distancias interplanares 1.70, 2.33, 3.52 y 1.89 Å en todas las nanoestructuras analizadas, las cuales están asociadas con las líneas de Bragg (105), (112), (101) y (200), respectivamente, correspondientes a la fase anatasa tetragonal del  $\text{TiO}_2$  (JCPDS: 021–1272). Por tanto, se determinó que el único compuesto con contenido en titanio detectado durante el análisis TEM de las muestras fue el  $\text{TiO}_2$ . De manera similar, el único compuesto detectado con contenido en Zn fue el  $\text{ZnO}$ , concretamente la fase wurtzita hexagonal (JCPDS: 036–1451). Para esta fase se observaron las distancias interplanares 2,48, 1,62, 1,38 y 2,60 Å, correspondientes con las líneas de Bragg (101), (110), (113) y (002), respectivamente. Estos resultados determinaron que no se formó una fase cristalina mixta Ti-Zn-O, a pesar de que el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  presentaron una proximidad muy estrecha en la gran mayoría de los casos.

Además, el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) permitió determinar los elementos presentes en las muestras mediante EDX. A modo de ejemplo, la **Figura 4.47** muestra los espectros obtenidos de las nanoestructuras híbridas analizadas mediante TEM.



**Figura 4.47.** Espectros EDX-TEM de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (a) 10 mM, (b) 30 mM y (c) 60 mM.

En la **Figura 4.47** se observa que, además de los picos correspondientes al Ti, el Zn y el O, se detectaron picos de C (procedentes de contaminantes orgánicos adsorbidos sobre la superficie) y Cu (procedentes de la rejilla de cobre utilizada durante las mediciones). Los datos extraídos se ajustaron razonablemente bien con los obtenidos mediante EDX/FE-SEM y las conclusiones extraídas fueron similares. Se determinó que la relación Zn/Ti aumentó con la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  utilizada durante el proceso de electrodeposición y que la distribución de Ti y Zn fue bastante homogénea en todas las nanoestructuras, siendo más marcada y equilibrada en las muestras con relación de Zn/Ti intermedia ( $\text{TiO}_2/\text{ZnO}_{30\text{mM}}$ ), debido a que las muestras con menor cantidad de Zn ( $\text{TiO}_2/\text{ZnO}_{10\text{mM}}$ ) poseían gran parte del  $\text{TiO}_2$  sin interactuar con el ZnO, y a que en las muestras con mayor cantidad de Zn ( $\text{TiO}_2/\text{ZnO}_{60\text{mM}}$ ) se observó una gran cantidad de ZnO libre sin interactuar con el  $\text{TiO}_2$ .

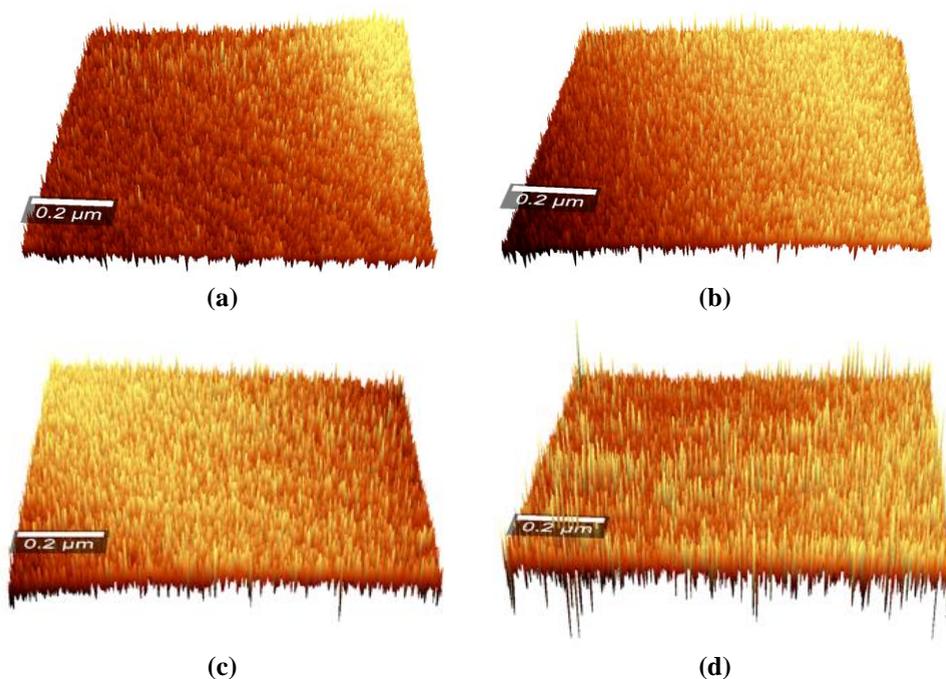
- **Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

Además, también se realizó un estudio de la topografía de las nanoestructuras realizando mediciones de la rugosidad utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica

## Análisis y discusión de resultados

---

(AFM). La **Figura 4.48** muestra, a modo de ejemplo, la topografía de nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (a) 30, (b) 40 y (c) 60 mM.



**Figura 4.48.** Imágenes AFM de la topografía de (a) las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (b) 30, (c) 40 y (d) 60 mM.

Las imágenes de la **Figura 4.48** muestran una organización muy rugosa sin la presencia de agregaciones densas. A simple vista se observa que al aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  disminuye la uniformidad de la superficie y aumentan las diferencias de altura entre los picos de la señal obtenida, lo que se traduce en una mayor rugosidad de la superficie.

Las imágenes AFM son de baja resolución y no son comparables a las obtenidas mediante FE-SEM debido a que en AFM se trabaja con un microscopio confocal,

cuya resolución no es tan alta como la del Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM). Sin embargo, es una técnica muy útil para caracterizar fotocatalizadores porque permite cuantificar la rugosidad de las nanoestructuras. En particular, con esta técnica se pudo obtener la altura media aritmética de la superficie ( $S_a$ ) y la raíz cuadrada media ( $S_q$ ) de las muestras. En la **Tabla 4.7** se muestran los resultados de los parámetros  $S_a$  y  $S_q$  obtenidos del análisis AFM para las nanoesponjas de  $TiO_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $TiO_2/ZnO$  electrodepositadas sobre  $TiO_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $Zn(NO_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM.

**Tabla 4.7.** Altura media aritmética ( $S_a$ ) y raíz cuadrada media ( $S_q$ ) obtenidas mediante AFM para las nanoesponjas de  $TiO_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $TiO_2/ZnO$  electrodepositadas sobre  $TiO_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con distintas concentraciones de  $Zn(NO_3)_2$ .

Muestra	$S_a$ (nm)	$S_q$ (nm)
$TiO_2$	33	40
$TiO_2/ZnO_{10mM}$	61	71
$TiO_2/ZnO_{20mM}$	61	70
$TiO_2/ZnO_{30mM}$	80	91
$TiO_2/ZnO_{40mM}$	131	153
$TiO_2/ZnO_{50mM}$	125	145
$TiO_2/ZnO_{60mM}$	460	530

La **Tabla 4.7** muestra que, de manera general, la rugosidad de los fotocatalizadores aumentó con la concentración de  $Zn(NO_3)_2$ . Esto se debió a que, tal y como se mostró durante el análisis realizado mediante FE-SEM y EDX, al aumentar la concentración de  $Zn(NO_3)_2$  aumentó la cantidad de  $ZnO$  electrodepositado sobre el  $TiO_2$ , lo que condujo a la formación de una capa nanoestructurada de  $ZnO$  sobre la superficie de las nanoesponjas de  $TiO_2$ . El crecimiento de los cristales de  $ZnO$  originó la formación de estructuras de  $ZnO$  sobre la superficie de las nanoesponjas de  $TiO_2$ , aumentando así la rugosidad de las muestras y, por tanto, su área específica y su relación superficial. Los valores altos de rugosidad se consideran cruciales para las aplicaciones fotoelectroquímicas, ya que permiten aumentar el área superficial de las

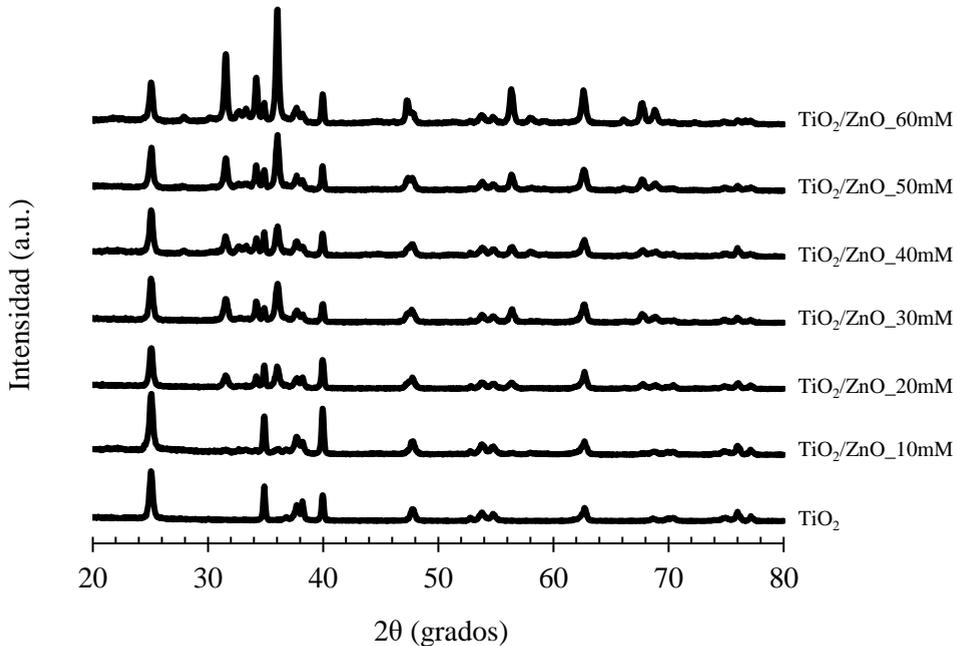
nanoestructuras favoreciendo procesos como la división fotoelectroquímica del agua [25,57,58].

Además, en la **Tabla 4.7** también se observa que los valores de rugosidad de las nanoestructura híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 y 20 mM son similares ( $S_a \approx 61$  nm), siendo el doble que el valor de rugosidad obtenido para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  ( $S_a \approx 33$  nm). Sin embargo, al aumentar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  hasta 30 mM aumenta el valor de  $S_a$  hasta 80 nm. Este aumento puede deberse al mayor crecimiento de los cristales de  $\text{ZnO}$  que se observa en la **Figura 4.39 (c)**, en comparación con las nanoestructuras electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM (**Figura 4.39 (a)**) y 20 mM (**Figura 4.39 (b)**). A continuación, para las nanoestructuras electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 40 y 50 mM el valor de  $S_a$  aumenta un 50 % en comparación con las nanoestructuras electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM, obteniéndose un valor similar de  $S_a$  en ambos casos ( $S_a \approx 130$  nm). Este aumento tan sustancial está relacionado con la formación de una capa nanoestructurada de  $\text{ZnO}$  sobre las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  (**Figuras 4.39 (d)** y **4.39 (e)**), la cual incrementa considerablemente la rugosidad de las muestras. Por último, al utilizar una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 60 mM, la rugosidad de las nanoestructuras aumenta en un 300 % ( $S_a \approx 460$  nm) con respecto a las muestras electrodepositadas con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 40 y 50 mM. A pesar de que las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con 60 mM de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  parecen ser aparentemente compactas, la rugosidad de las muestras aumenta sustancialmente debido a las cavidades que forman las nanoestructuras, especialmente las grandes estructuras que sobresalen de la superficie en forma de nanocanales (**Figura 4.39 (f)**).

### - **Difracción de Rayos X (DRX)**

A continuación, se realizó una caracterización mediante Difracción de Rayos X para identificar las fases cristalinas y determinar el tamaño de cristal de los fotocatalizadores. La **Figura 4.49** muestra los patrones DRX obtenidos para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas

sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM.



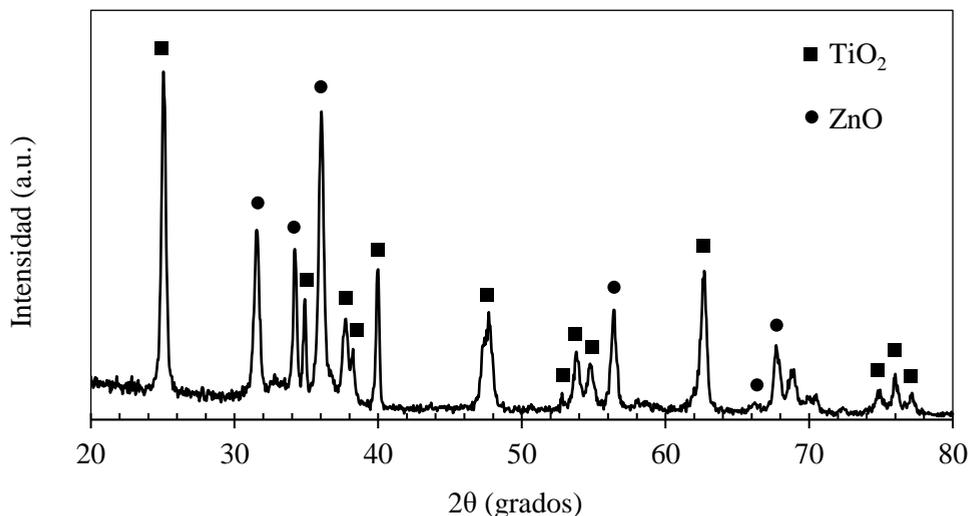
**Figura 4.49.** Patrones DRX de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM.

De manera general, en la **Figura 4.49** se observa que todos los picos presentes en las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  están presentes en las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . Además, todas las nanoestructuras híbridas poseen los mismo picos DRX independientemente de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  utilizada, diferenciándose únicamente en su intensidad, a excepción de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM. donde la intensidad de los picos comunes para todas las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  es tan baja que no es posible evidenciarlos de forma clara.

Para una mejor visualización y simplificación de los resultados obtenidos mediante DRX, en la **Figura 4.50** se han asignado cada uno de los picos DRX con el compuesto al que están asociados. La **Figura 4.50** muestra, a modo de ejemplo, el

## Análisis y discusión de resultados

patrón DRX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM. Tal y como se ha observado en la **Figura 4.49**, el resto de nanoestructuras mostraron los mismos picos, a excepción de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  que solo mostraron los picos correspondientes al  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.50.** Patrón DRX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM.

El análisis mediante DRX verificó la formación de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  y la fase wurtzita del  $\text{ZnO}$ . Todos los picos relacionados con el  $\text{TiO}_2$  de la **Figura 4.50** pertenecen a la fase anatasa, mientras que los asociados con el  $\text{ZnO}$  pertenecen a la fase wurtzita. Por un lado, en la posición 25.1° aparece el pico principal de la fase anatasa tetragonal (101), mientras que, por otro lado, en las posiciones 31.6°, 34.2° y 36.1° aparecen los principales picos de la estructura hexagonal wurtzita, los cuales corresponden con los planos cristalográficos (100), (002) y (101), respectivamente. Además, no se observaron picos correspondientes a otros óxidos o compuestos ternarios, por lo que se determinó que durante el proceso de electrodeposición no se llevó a cabo la formación de fases mixtas Ti-Zn-O, lo cual está en línea con lo observado durante el análisis TEM.

Además, la **Figura 4.49** muestra que la intensidad de los picos relacionados con el ZnO aumenta a medida que aumenta la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , mientras que la intensidad del pico principal correspondiente a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (101) se mantiene prácticamente constante. Este factor evidenció, nuevamente, que la cantidad de ZnO presente en las muestras aumentó con la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Además, tal y como se observó durante el análisis mediante FE-SEM, al variar la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  utilizada durante el proceso de electrodeposición se podrían haber generado diferencias en las tasas de crecimiento de los planos de los cristales dando como resultado diferentes geometrías, tamaños y formas de cristal. Estas diferencias podrían haber sido producidas por las diferentes tasas de generación de  $\text{OH}^-$  y difusión de  $\text{Zn}^{+2}$  producidas durante el proceso de electrodeposición.

Para comprobar este hecho, se calculó el tamaño medio de los cristales de  $\text{TiO}_2$  y de ZnO para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 3.7). Para ello, se seleccionaron los principales planos cristalográficos de las fases anatasa del  $\text{TiO}_2$  (101) y wurtzita del ZnO (101), cuya señal se ubica en el ángulo  $25.1^\circ$  y  $36.1^\circ$ , respectivamente. Este análisis determinó que el tamaño medio de los cristales de  $\text{TiO}_2$  con fase anatasa fue de unos 46 nm en todas las muestras, independientemente de si se trata de nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  o nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  y de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  utilizada durante el proceso de electrodeposición. Este hecho se debe a que el proceso de síntesis de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  con fase anatasa fue el mismo para todas las nanoestructuras formadas, ya que durante esta investigación sólo se modificaron las condiciones de electrodeposición de ZnO sin modificar la estructura base del  $\text{TiO}_2$  con morfología de nanoesponjas. Sin embargo, tal y como cabía esperar, el tamaño de los cristales de la fase wurtzita del ZnO cambió con la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  utilizada durante el proceso de electrodeposición. La **Tabla 4.8** muestra el tamaño medio de los cristales de la fase wurtzita del ZnO para las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

## Análisis y discusión de resultados

---

**Tabla 4.8.** Tamaño medio de los cristales de la fase wurtzita del ZnO para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> comprendidas entre 10 y 60 mM.

Muestra	Tamaño medio de cristal (nm)
TiO <sub>2</sub> /ZnO_10mM	23
TiO <sub>2</sub> /ZnO_20mM	39
TiO <sub>2</sub> /ZnO_30mM	44
TiO <sub>2</sub> /ZnO_40mM	47
TiO <sub>2</sub> /ZnO_50mM	50
TiO <sub>2</sub> /ZnO_60mM	58

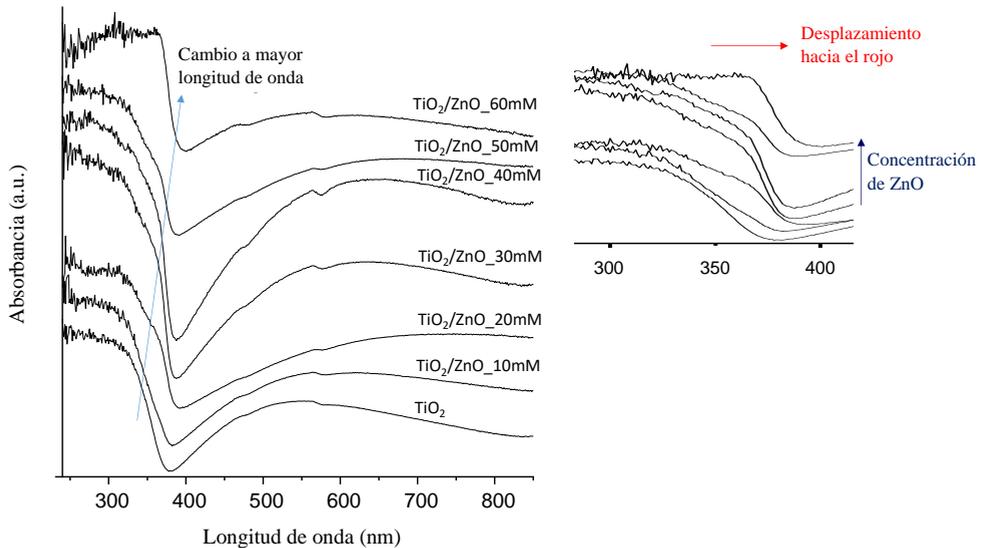
La **Tabla 4.8** muestra que el tamaño medio de los cristales de ZnO aumenta a medida que aumenta la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Utilizando la mayor concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (60 mM), dentro del rango de estudio, se obtuvo un tamaño medio de cristal de unos 58 nm, mientras que con la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> más baja (10 mM) se obtuvo un tamaño medio de cristal de unos 23 nm. Estos resultados evidenciaron que al aumentar la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aumentó la velocidad de crecimiento de los cristales de ZnO y, por tanto, que la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tiene una influencia directa sobre el tamaño medio de los cristales de ZnO electrodepositados sobre las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>.

El análisis realizado mediante DRX, junto con el realizado con FE-SEM, EDX y TEM, determinaron que la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> utilizada durante el proceso de electrodeposición afecta a la cantidad de ZnO electrodepositado, la morfología de las nanoestructuras y el tamaño medio de los cristales de ZnO formados.

### - Espectroscopía UV-Visible y mediciones de la banda prohibida

Por último, para completar la caracterización morfológica, química y estructural de los fotocatalizadores se realizaron mediciones UV-Visible y cálculos de la banda prohibida para analizar la influencia del ZnO sobre la absorbancia de los

fotocatalizadores. La **Figura 4.51** muestra los espectros de absorción UV-Visible de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM.

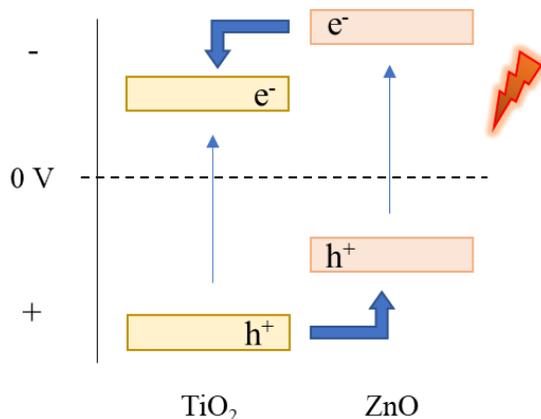


**Figura 4.51.** Espectros de absorción UV-Visible de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM, con una ampliación de la región comprendida entre 200 y 400 nm.

La **Figura 4.51** muestra que los espectros de todos los fotocatalizadores presentan un perfil similar, aunque se aprecian algunas diferencias entre ellos. Todos los espectros poseen una banda intensa en el rango de 200 a 400 nm seguida de una banda de menor intensidad en la región de 400 a 800 nm. Sin embargo, la incorporación del  $\text{ZnO}$  sobre el  $\text{TiO}_2$  provoca un desplazamiento de la banda comprendida entre 200 y 400 nm hacia longitudes de onda más altas, es decir, sufren un desplazamiento hacia la longitud de onda del rojo (ampliación de la **Figura 4.51**). El desplazamiento de esta banda se incrementa al aumentar la concentración de  $\text{ZnO}$ , siendo muy sutil para las muestras electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM y muy destacado para las muestras electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 60 mM. Además, también se observa un aumento de

## Análisis y discusión de resultados

la absorbancia en las nanoestructuras que poseen ZnO. Este aumento puede estar relacionado con la formación de heterouniones en la interfaz  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , donde las bandas de valencia y conducción del  $\text{TiO}_2$  y del ZnO se intercalan aumentando el rango de absorción de luz de los fotocatalizadores. Las heterouniones en la interfaz  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  podrían provocar un estrechamiento de la banda prohibida, aumentando la capacidad de absorción de luz de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . Este estrechamiento se produciría como consecuencia de la intercalación de la banda de valencia del ZnO (menos positiva que la banda de valencia de  $\text{TiO}_2$ ) y la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  (menos negativa que la banda de conducción de ZnO). En la **Figura 4.52** se muestra un esquema del mecanismo de intercalación en la interfaz  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

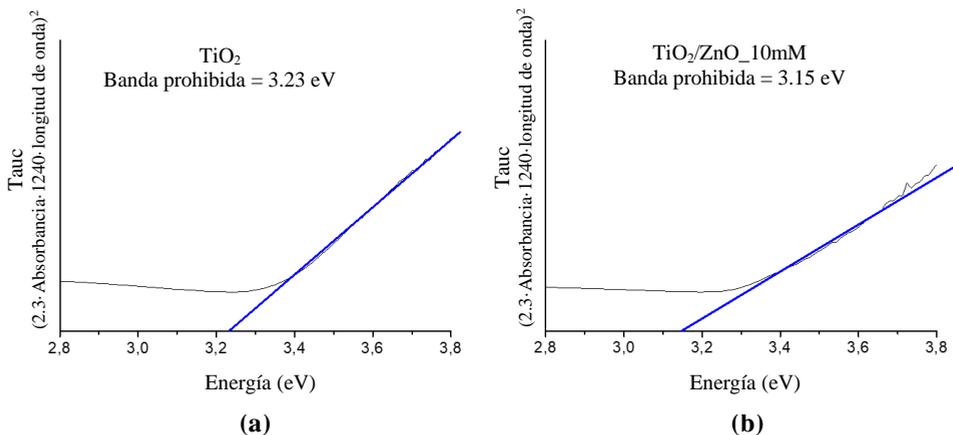


**Figura 4.52.** Esquema del mecanismo de intercalación entre las bandas de valencia y conducción del  $\text{TiO}_2$  y del ZnO en la interfaz  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

La banda de valencia del ZnO y la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  formarían un nuevo estado que reduciría la banda prohibida de las nanoestructuras, lo que disminuiría la energía necesaria para excitar los electrones de la banda de valencia hasta la banda de conducción. A pesar de que de forma general al aumentar la cantidad de ZnO aumenta la absorbancia de las muestras, los valores de absorbancia más altos se alcanzaron para cargas intermedias de ZnO, es decir, para concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 y 40 mM. Xu [59] relacionó el comportamiento de las nanoestructuras con alta densidad de ZnO con la formación de nuevos estados que

disminuyeron la intensidad de absorción. De manera general, se obtuvo que los fotocatalizadores con cargas intermedias de ZnO presentaron la mayor absorción de luz en ambos rangos (UV y visible), lo que se tradujo en una mayor transferencia de electrones y una mejora de las propiedades fotoelectroquímicas.

A continuación, se calcularon las bandas prohibidas de las nanoestructuras mediante la fórmula de Tauc (Ec. 3.9) para determinar si el ZnO tiene una influencia directa sobre la banda prohibida por efecto de las hetero uniones que se forman en la interfaz  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . La **Figura 4.53** muestra, a modo de ejemplo, la representación de los datos obtenidos de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM para la obtención de la banda prohibida de las nanoestructuras mediante la fórmula de Tauc. El procedimiento completo viene descrito en la sección “3.2.8. Espectroscopía UV-Visible y mediciones de la banda prohibida” del capítulo “3. Metodología experimental”.



**Figura 4.53.** Determinación de la banda prohibida de (a) las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y (b) las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM.

La **Tabla 4.9** muestra los valores de la banda prohibida obtenidos para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM.

## Análisis y discusión de resultados

**Tabla 4.9.** Valores de la banda prohibida obtenidos a partir de la representación de Tauc para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> comprendidas entre 10 y 60 mM.

Muestra	Energía de la banda prohibida (eV)	Longitud de onda ( $\lambda$ ) (nm)
TiO <sub>2</sub>	3.23	384.54
TiO <sub>2</sub> /ZnO_10mM	3.15	394.30
TiO <sub>2</sub> /ZnO_20mM	3.15	394.30
TiO <sub>2</sub> /ZnO_30mM	3.10	400.66
TiO <sub>2</sub> /ZnO_40mM	3.10	400.66
TiO <sub>2</sub> /ZnO_50mM	3.11	399.38
TiO <sub>2</sub> /ZnO_60mM	3.06	405.90

En la **Tabla 4.9** se observa que el mayor valor de banda prohibida se obtuvo para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> (3.23 eV), el cual está en línea con el indicado en la bibliografía para la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> [60,61], mientras que la banda prohibida de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO disminuyó a medida que aumentó la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durante el proceso de electrodeposición. La adición de ZnO condujo a una disminución del ancho de la banda prohibida (3.06 – 3.15 eV), que fue más considerable para las nanoestructuras con la mayor cantidad de ZnO (TiO<sub>2</sub>/ZnO\_60mM). La disminución de la banda prohibida conlleva un aumento en el rango de absorción de las nanoestructuras hacia longitudes de onda cercanas al visible (400 – 780 nm), lo cual permite abarcar un mayor rango del espectro solar. Los valores de la banda prohibida obtenidos están en línea con los desplazamientos del borde de absorción de los espectros UV-Vis hacia longitudes de onda más altas (hacia la longitud de onda del rojo) observados para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO.

A pesar de que el ZnO puro es un semiconductor con una banda prohibida (3.4 eV [62]) mayor incluso que la de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> (3.2 eV [61]), al formar nanoestructuras híbridas de ambos semiconductores disminuye la banda prohibida

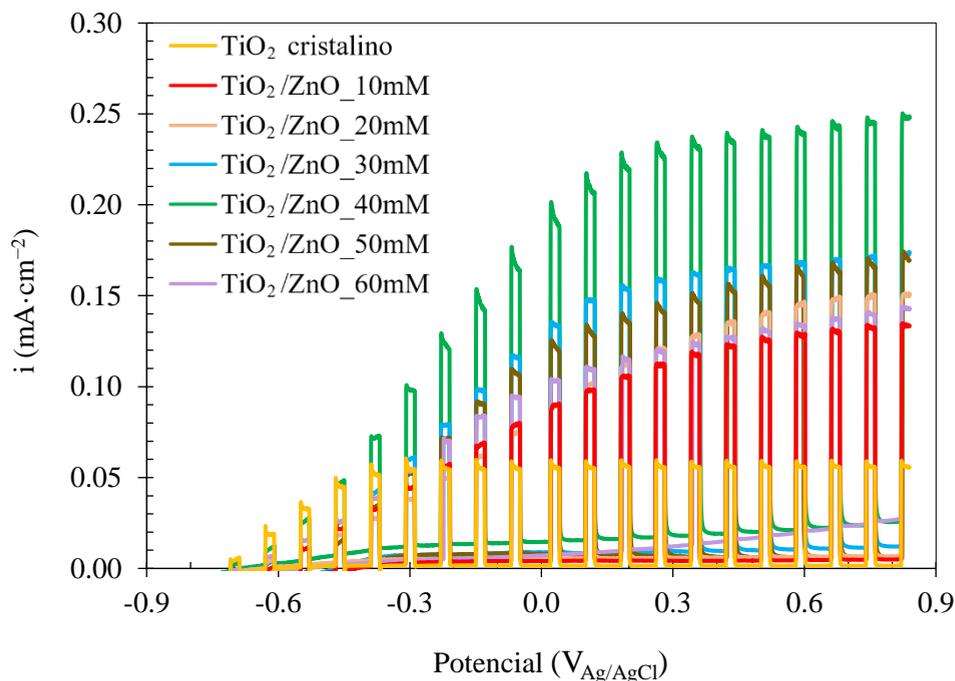
de las muestras. Esto se debe a las heterouniones que forman ambos semiconductores creando nuevos sitios activos eficientes que disminuyen la banda prohibida y aumentan la absorción de luz, mejorando así las propiedades fotoelectroquímicas de las nanoestructuras [63].

### 4.3.3.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica

Una vez finalizado el análisis morfológico, químico y estructural, se procedió a realizar la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los fotocatalizadores. Para ello, en primer lugar se llevaron a cabo ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis y ensayos de resistencia frente a la fotocorrosión para evaluar el comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras sintetizadas. Mediante estos ensayos se pudo determinar qué nanoestructuras eran las más adecuadas para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas y, una vez determinadas las condiciones óptimas, se caracterizaron las nanoestructuras que ofrecieron los mejores resultados mediante ensayos de Espectroscopía de Impedancia Fotoelectroquímica (PEIS) y ensayos de Mott-Schottky para analizar su comportamiento fotoelectroquímico.

#### - Rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis

En primer lugar, se evaluó la respuesta fotoelectroquímica de los fotocatalizadores realizando ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis bajo condiciones de oscuridad y luz (AM 1.5). La **Figura 4.54** muestra la densidad de corriente frente al potencial aplicado durante la realización de estos ensayos utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM.



**Figura 4.54.** Efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos.

En la **Figura 4.54** se observa que la densidad de corriente aumenta muy significativamente en condiciones de iluminación (AM 1.5) en el rango de potenciales estudiado para todas las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  formadas con respecto a las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . En condiciones de oscuridad la densidad de corriente es prácticamente nula para la mayoría de las muestras, lo que indica que no se llevaron a cabo reacciones de oxidación no deseadas, como la degradación de los fotocatalizadores, durante el desarrollo de los ensayos de rotura de la molécula del agua en el rango de potenciales estudiado. Estos resultados confirmaron que las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  sintetizadas fueron aptas para ser utilizadas como fotocatalizadores durante la aplicación de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis [7,29]. Un aumento de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  hasta 40 mM durante el proceso de electrodeposición resultó en un incremento sustancial de la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de

TiO<sub>2</sub>/ZnO. Sin embargo, aumentar la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hasta 50 y 60 mM condujo a una reducción de la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras, siendo más notoria para las muestras electrodepositadas con una concentración de 60 mM. Además, se observa que de manera general la densidad de corriente de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO sintetizadas en estas condiciones se mantuvo prácticamente constante a partir de un valor aproximado de 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub>, lo cual es una ventaja para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas porque no es necesario aplicar elevadas polarizaciones [16].

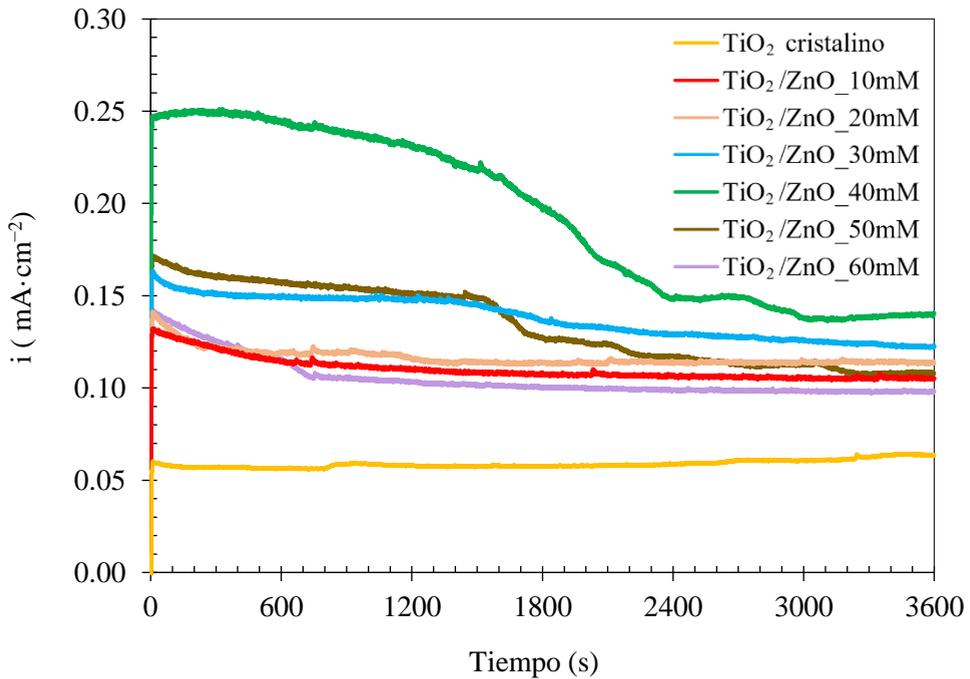
En la **Figura 4.54** se observa claramente que la mejor respuesta fotoelectroquímica se alcanzó al realizar el proceso de electrodeposición de ZnO con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 40 mM ( $i_{\max} = 0.248 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), obteniéndose un incremento de la respuesta fotoelectroquímica del 313 %, en comparación con las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> ( $i_{\max} = 0.06 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Sin embargo, al incrementar la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hasta 50 y 60 mM, la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO disminuyó. Este hecho podría deberse a un incremento excesivo del espesor de la capa de ZnO formada, lo que dificultaría la interacción de la interfaz TiO<sub>2</sub>/ZnO con el medio, siendo el ZnO el único responsable de llevar a cabo las reacciones fotoelectroquímicas. Este factor podría reducir los beneficios intrínsecos de utilizar como fotoánodos nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO, como por ejemplo, la posibilidad del trasvase de huecos y electrones fotoexcitados entre las bandas de valencia y conducción de ambos semiconductores.

El incremento tan sustancial de la densidad de corriente obtenida al utilizar como fotocatalizadores nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 40 mM, en comparación con el resto de nanoestructuras híbridas, pudo deberse a una mejora de las propiedades electrónicas como consecuencia de la formación de nanobarras de ZnO por toda la superficie de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>, las cuales formaban una red homogénea, definida, bien estructurada y en estrecho contacto con el TiO<sub>2</sub> (**Figura 4.39 (d)**). En una investigación desarrollada en 2006 [55] se puso de manifiesto que la mejora de la actividad fotoelectrocatalítica de los materiales de ZnO podría lograrse mediante una estrategia de diseño, estableciendo que el transporte de electrones en nanobarras de ZnO era de decenas a cientos de veces más rápido que en nanopartículas de ZnO.

### - Estabilidad frente a la fotocorrosión

Una vez confirmada la viabilidad de las nanoestructuras para llevar a cabo la aplicación de la rotura de la molécula del agua mediante fotoelectrocatalisis en el rango de potenciales estudiado, se estudió la estabilidad frente a la fotocorrosión de las nanoestructuras, característica indispensable para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas. Para ello, se estableció que de manera general el valor máximo de fotocorriente se obtiene aproximadamente para un potencial de  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  y prácticamente no varía al aplicar potenciales más altos. Cuanto menor sea el potencial aplicado menor será la polarización necesaria para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas. Por tanto, los ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión se realizaron utilizando el potencial más bajo que ofreció la mayor fotocorriente, es decir, aplicando un potencial de  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  durante 1 hora en condiciones de iluminación (AM 1.5).

La **Figura 4.55** muestra la densidad de corriente frente al tiempo obtenida durante los ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión para las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM. Dichos resultados fueron comparados con los obtenidos para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.55.** Efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre los ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión a un potencial de  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos.

La principal característica que muestran los materiales resistentes frente a la fotocorrosión es su capacidad para mantener la señal de corriente constante a lo largo del tiempo. En caso de que éste varíe considerablemente significa que se están llevando a cabo reacciones de oxidación no deseadas, es decir, la fotocorrosión del fotocatalizador. En la **Figura 4.55** se observa que, por un lado, la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  permanece prácticamente constante durante la duración del ensayo de estabilidad para concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  iguales o inferiores a 30 mM. Por tanto, se determinó que las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  iguales o inferiores a 30 mM fueron resistentes frente a la fotocorrosión.

## Análisis y discusión de resultados

---

Por otro lado, al utilizar concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 40 y 50 mM la densidad de corriente sufrió fuertes variaciones y la respuesta fotoelectroquímica disminuyó considerablemente al cabo de 1 hora, por lo que se determinó que estas nanoestructuras no fueron resistentes frente a la fotocorrosión. Por tanto, no pueden ser utilizadas para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas. En cuanto a las muestras electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 60 mM, sufrieron una bajada considerable de la densidad de corriente durante los primeros 10 minutos, pero posteriormente la densidad de corriente se estabilizó, por lo que también se determinó que dichas nanoestructuras fueron estables frente a la fotocorrosión. Sin embargo, al cabo de una hora registraron los valores de fotocorriente más bajos de todas las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  sintetizadas.

La **Tabla 4.10** muestra, a modo de resumen, los resultados obtenidos a un potencial de  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  durante los ensayos de separación de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis y estabilidad frente a la fotocorrosión de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM.

**Tabla 4.10.** Respuesta fotoelectroquímica a un potencial de 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub> de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino durante 15 minutos a 75 °C con diferentes concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en condiciones de iluminación (*i*<sub>max</sub>), incremento entre condiciones de iluminación y oscuridad ( $\Delta i$ ), porcentaje de mejora respecto de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> (%*mejora*) y estabilidad frente a la fotocorrosión.

Concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mM)	Rotura de la molécula de agua			Estabilidad frente a la fotocorrosión
	<i>i</i> <sub>max</sub> (mA·cm <sup>-2</sup> )	$\Delta i$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	% <i>mejora</i>	
10	0.135	0.134	127 %	Si
20	0.151	0.144	144 %	Si
30	0.174	0.164	177 %	Si
40	0.248	0.222	276 %	No
50	0.170	0.162	175 %	No
60	0.143	0.116	97 %	Si

En base a los resultados obtenidos durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis y los ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, se determinó que las nanoestructuras óptimas para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas fueron las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 30 mM ( $\Delta i = 0.164$  mA·cm<sup>-2</sup>), ya que estas nanoestructuras fueron estables frente a la fotocorrosión y ofrecieron una mejora del 177 % de la actividad fotoelectroquímica en comparación con las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>. A continuación, se realizó una caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de estas nanoestructuras, las cuales fueron las seleccionadas para llevar a cabo las aplicaciones fotoelectroquímicas que se expondrán en el apartado “4.4. Aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO”.

- **Espectroscopía de Impedancia Fotoelectroquímica (PEIS)**

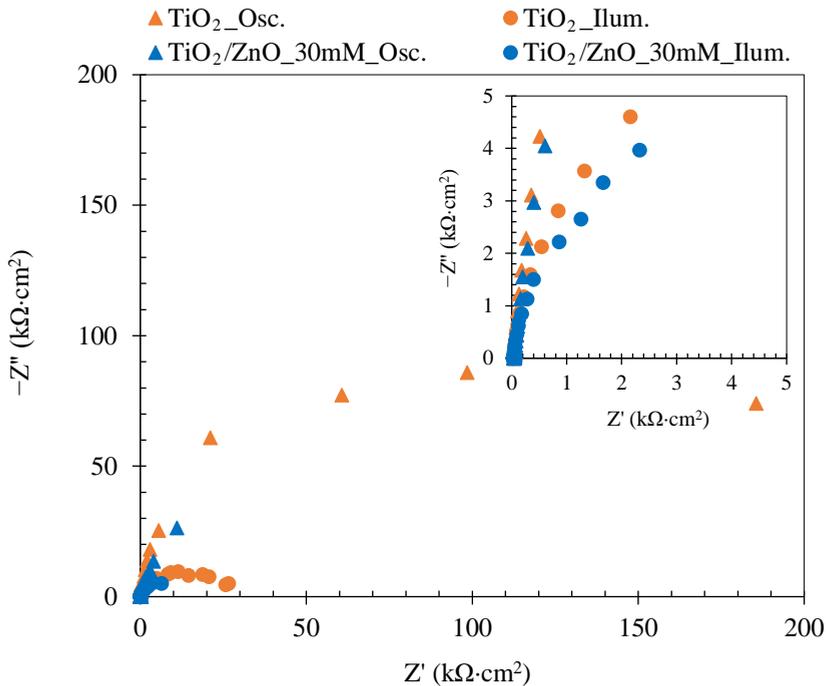
Una vez seleccionadas las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO óptimas para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas, es decir, las nanoestructuras híbridas de

## Análisis y discusión de resultados

---

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, se estudiaron sus propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas mediante ensayos PEIS. Los ensayos se realizaron tanto en condiciones de iluminación (AM 1.5) como de oscuridad utilizando un potencial de 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub>, potencial al cual se ha comprobado que las nanoestructuras son estables. Además, a modo de comparación, también se realizaron ensayos PEIS utilizando nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>.

Con la técnica PEIS se pueden obtener tres tipos de gráficos que proporcionan una gran información sobre las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de los fotocatalizadores, los gráficos de Nyquist y los gráficos de Bode, tanto Bode-módulo como Bode-fase. En primer lugar, la **Figura 4.56** muestra el gráfico de Nyquist obtenido a un potencial de 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub> en condiciones de oscuridad (Osc.) e iluminación (Ilum.) para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y 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. Además, también se muestra una ampliación del gráfico de Nyquist para la zona de altas frecuencias.

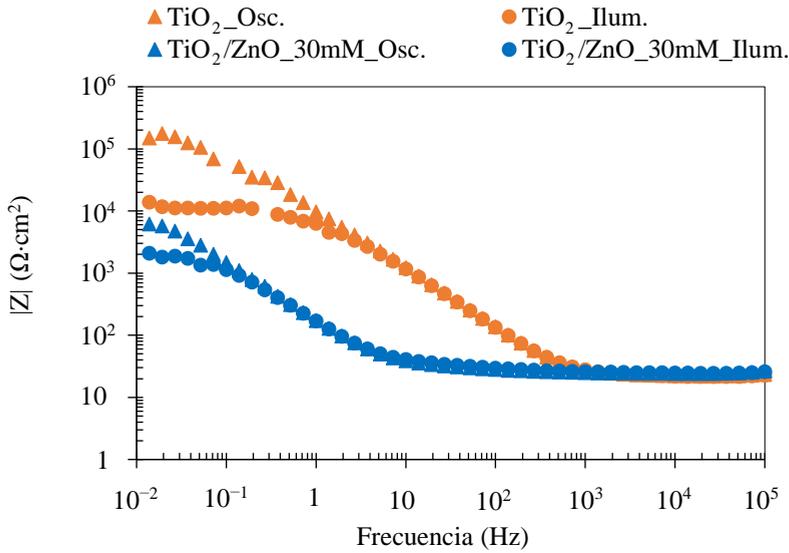


**Figura 4.56.** Gráfico de Nyquist obtenido a un potencial de 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub> en condiciones de oscuridad e iluminación para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 30 mM, con una ampliación de la zona de altas frecuencias.

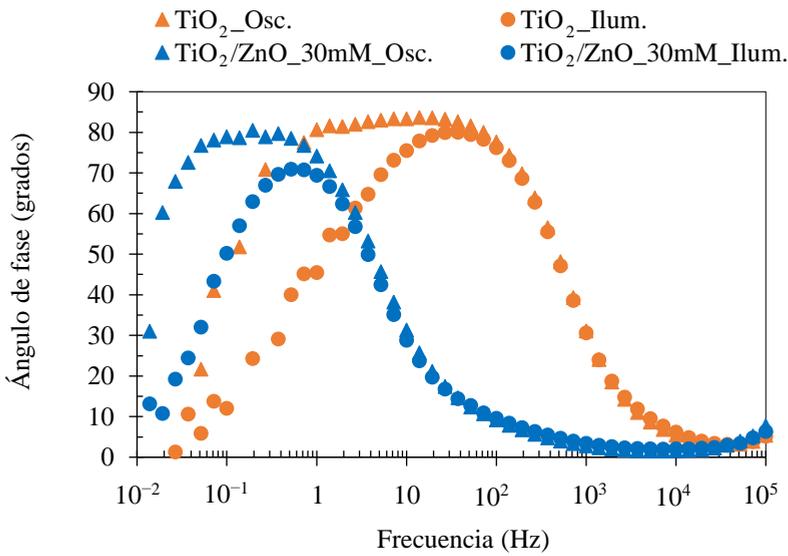
En todas las representaciones de Nyquist que se muestran en la **Figura 4.56** aparece un único semicírculo que está relacionado con la resistencia a la transferencia de carga de las nanoestructuras [64–66]. Por un lado, se observa que la amplitud de los semicírculos disminuyó en condiciones de iluminación respecto a las condiciones de oscuridad, tanto para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> como para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO, lo que indicó que en condiciones de iluminación la resistencia a la transferencia de carga fue menor. Este factor se debió a una mayor movilidad de cargas presente en las nanoestructuras que fueron irradiadas con luz, como consecuencia de la generación de pares electrón-hueco. La fotoexcitación de los electrones de la banda de valencia hasta la banda de conducción provocó un aumento de la conductividad eléctrica de la muestra y, por tanto, del transporte de electrones y huecos, disminuyendo así la resistencia a la transferencia de carga.

Por otro lado, en la **Figura 4.56** se observa que las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM muestran una resistencia a la transferencia de carga (amplitud de semicírculo) considerablemente menor que las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ , tanto en condiciones de luz como de oscuridad. La interconexión de las bandas de valencia y conducción de  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{ZnO}$  podría haber producido un mayor transporte electrónico y una mejor separación de cargas [67]. Además, la movilidad electrónica en las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se vería incrementada respecto de la de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  debido a que la movilidad electrónica del  $\text{ZnO}$  ( $205 - 300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) es muy superior a la del  $\text{TiO}_2$  ( $0.1 - 4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ), lo que disminuiría sustancialmente la resistencia al paso de la corriente en las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  [68,69].

Una vez analizado el gráfico de Nyquist, se analizaron los gráficos de Bode-módulo y Bode-fase. En el gráfico de Bode-módulo se representa el módulo de la impedancia en escala logarítmica frente a la frecuencia en escala logarítmica, mientras que en el gráfico de Bode-fase se representa el ángulo de fase frente a la frecuencia en escala logarítmica. La **Figura 4.57** muestra los gráficos de Bode en condiciones de oscuridad (Osc.) e iluminación (Ilum.) para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM. En la **Figura 4.57 (a)** se muestra el gráfico de Bode-módulo y en la **Figura 4.57 (b)** el gráfico de Bode-fase.



(a)



(b)

**Figura 4.57.** Gráficos de Bode (a) módulo y (b) fase, obtenidos a  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  en condiciones de oscuridad e iluminación para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM.

## Análisis y discusión de resultados

---

En la **Figura 4.57 (a)** se pueden apreciar tres hechos diferentes. En primer lugar, se observa que a altas frecuencias ( $10^3 - 10^5$  Hz) no se aprecian diferencias significativas independientemente de la composición de las nanoestructuras o de las condiciones de oscuridad/iluminación. Esto se debe a que el módulo de impedancia a altas frecuencias está relacionado con la resistencia del electrolito. Por tanto, dado que en todos los ensayos se utilizó el mismo electrolito es coherente que el módulo de impedancias obtenido a altas frecuencias sea el mismo en todos los casos. En segundo lugar, se observa que a bajas frecuencias ( $10^{-2} - 1$  Hz) el módulo de impedancias disminuye en condiciones de iluminación respecto a las condiciones de oscuridad, tanto para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  como para las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . Este fenómeno se debe al aumento de la conductividad eléctrica que experimentan las nanoestructuras cuando son irradiadas con luz, provocado por los electrones fotoexcitados desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Finalmente, teniendo en cuenta el global de la representación se puede observar que la impedancia total del sistema es menor para las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . Por tanto, tal y como se comentó anteriormente, la resistencia a la transferencia de carga de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM es menor que la de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ , lo que se traduce en una mejora de sus propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas, hecho que se ha corroborado durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.

En cuanto a los gráficos de Bode-fase (**Figura 4.57 (b)**), se puede observar que tanto para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  como para las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  el gráfico de Bode-fase se compone de un pico ancho que corresponde con la superposición de dos picos, los cuales están relacionados con la existencia de dos constantes de tiempo (una a elevadas frecuencias y otra a frecuencias intermedias). La constante de tiempo a elevadas frecuencias está influenciada significativamente por las condiciones de iluminación y está relacionada con los procesos de transferencia de carga, mientras que la constante de tiempo a frecuencias intermedias no parece estar influenciada por las condiciones de iluminación y corresponde con procesos que se están llevando a cabo en el interfaz electrolito/nanoestructura. Además, también se observa que existe un desplazamiento de las constantes de tiempo hacia valores de frecuencia más bajos para las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

respecto a las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>, lo que indica que las cargas poseen mayor tiempo de vida útil [64,70]. El cálculo de la vida útil se pudo realizar con la siguiente fórmula  $\tau = 1/(2 \cdot \pi \cdot f_{\max})$ , donde  $f_{\max}$  es la frecuencia del valor máximo del pico del diagrama de Bode-fase. En condiciones de iluminación, la vida útil de los electrones en las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> fue de 0.43 ms, mientras que en las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO fue de 85.47 ms. Por tanto, al utilizar nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO se podrán llevar a cabo un mayor número de reacciones electroquímicas, por lo que la actividad fotoelectroquímica de estos fotocatalizadores será considerablemente superior, hecho que se corroboró durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.

- **Análisis de Mott-Schottky**

El análisis de Mott-Schottky permite analizar la capacitancia electroquímica en la interfaz semiconductor/electrolito de las nanoestructuras, pudiéndose calcular la densidad de portadores de carga según la ecuación de Mott-Schottky:

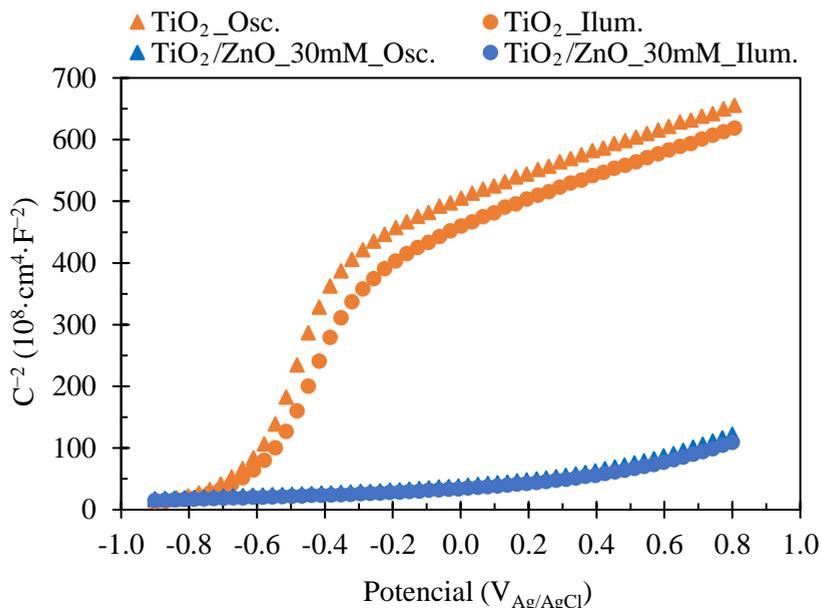
$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_D} \cdot \left( U - U_{FB} - \frac{k \cdot T}{e} \right) \quad \text{Ec. 4.5}$$

donde  $C_{sc}$  es la capacitancia de la región de carga espacial,  $e$  la carga del electrón ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  C),  $\epsilon$  la constante dieléctrica de TiO<sub>2</sub> (100 [9,71]) y del TiO<sub>2</sub>/ZnO (78, calculada a partir del valor del volumen ponderado y las constantes dieléctricas del TiO<sub>2</sub> y del ZnO (10 [52,72])),  $\epsilon_0$  el valor de permitividad en el vacío ( $8.85 \cdot 10^{-14}$  F/cm),  $N_D$  la densidad de portadores de carga,  $U$  es la diferencia de potencial aplicada,  $U_{FB}$  el potencial de banda plana,  $k$  la constante de Boltzman ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K), y  $T$  es la temperatura absoluta.

Según la Ec. 4.5 si se representa  $1/C^2$  frente al potencial se debe obtener una región lineal (con pendiente positiva para semiconductores de tipo n y negativa para semiconductores de tipo p), a partir de la cual se puede obtener el número de portadores de carga ( $N_D$ ).

## Análisis y discusión de resultados

Esta técnica permitió evaluar el número de portadores de carga en condiciones de iluminación (Ilum.) y oscuridad (Osc.) para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM. Los ensayos se llevaron a cabo realizando un barrido de potenciales desde 0.8 hasta  $-0.9\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  a una frecuencia de 10 kHz (**Figura 4.58**).



**Figura 4.58.** Gráfico de Mott-Schottky obtenido a 10 kHz en condiciones de iluminación y oscuridad para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM.

En ambos casos, se observa una región lineal con pendiente positiva, la cual está relacionada con la presencia de especies donantes dentro de la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  y de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . La pendiente positiva de las nanoestructuras confirma las características de los semiconductores de tipo n, donde la densidad de portadores de carga está asociada con los electrones libres en la red [52,64,73].

La **Figura 4.58** muestra una disminución considerable de los valores de  $C^{-2}$  al utilizar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  respecto a las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ , lo que significa que la capacitancia de la región de carga espacial de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  es muy superior a la de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Además, también se observa que en condiciones de iluminación los valores de la capacitancia de la región de carga espacial vuelven a aumentar ligeramente, respecto de las condiciones de oscuridad. A continuación, la **Tabla 4.11** muestra la densidad de portadores de carga ( $N_D$ ) en condiciones de oscuridad e iluminación de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM.

**Tabla 4.11.** Densidad de portadores de carga en condiciones de oscuridad e iluminación de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM.

Muestra	$N_D$ ( $\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ )
$\text{TiO}_2$ Oscuridad	0.94
$\text{TiO}_2$ Iluminación	1.21
$\text{TiO}_2/\text{ZnO}_{30\text{mM}}$ Oscuridad	10.71
$\text{TiO}_2/\text{ZnO}_{30\text{mM}}$ Iluminación	11.61

La **Tabla 4.11** muestra, por un lado, que los valores de  $N_D$  aumentan ligeramente en condiciones de iluminación, tanto para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  como en nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . Bajo condiciones de iluminación, se produce la fotoexcitación de los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción aumentando el número de portadores de carga. Por otro lado, los valores de  $N_D$  son considerablemente mayores en las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  respecto a las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Este hecho puede estar relacionado con una mayor cantidad de defectos presentes en las nanoestructuras producidos por la introducción de  $\text{ZnO}$ , mejorando así la transferencia de carga de las nanoestructuras. Estos resultados están en línea con los obtenidos en el análisis PEIS y en los ensayos

## Análisis y discusión de resultados

---

de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis. En general, existe una estrecha correlación entre una respuesta fotoelectroquímica elevada, una baja resistencia a la transferencia de carga y una alta densidad de donantes de carga ( $N_D$ ). Una elevada densidad de donantes de carga daría como respuesta una gran movilidad de electrones y huecos dentro de las nanoestructuras, reduciendo así la resistencia a la transferencia de carga y mejorando la respuesta fotoelectroquímica de los fotocatalizadores.

Tras finalizar la síntesis, caracterización y optimización de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino, se pudieron obtener las siguientes conclusiones:

- 1) La síntesis de nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  mediante electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  solo es viable si la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  se efectúa sobre  $\text{TiO}_2$  con estructura cristalina.
- 2) La respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  es sustancialmente superior a la respuesta fotoelectroquímica de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .
- 3) Cuanto mayor fue la temperatura y la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  durante el proceso de electrodeposición, mayor fue la proporción de  $\text{ZnO}$  presente en las nanoestructuras, aunque esto no lleva siempre a la mejor respuesta fotoelectroquímica.
- 4) La morfología, las propiedades y la composición de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se pudo controlar modificando la temperatura y la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  durante el proceso de electrodeposición.
- 5) Al aumentar la proporción de  $\text{ZnO}$  presente en las nanoestructuras aumentó su rugosidad y el tamaño medio de los cristales de  $\text{ZnO}$  electrodepositados y disminuyó su banda prohibida.
- 6) La actividad fotocatalítica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino mejoró con el aumento de la temperatura de electrodeposición (hasta  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ) y con el aumento de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (hasta  $40\text{ mM}$ ). Sin embargo, esta nanoestructura resultó no ser estable frente a la fotocorrosión.
- 7) Se seleccionaron las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de  $30\text{ mM}$  como las más favorables para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas debido a que fueron estables frente a la fotocorrosión y ofrecieron una elevada respuesta fotoelectroquímica ( $177\%$  superior a la de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ ), baja resistencia a la transferencia de carga y elevada densidad de portadores de carga, en comparación con las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .

### 4.4. Aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO

Finalmente, se muestran los resultados obtenidos al emplear las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO seleccionadas como óptimas en dos aplicaciones fotoelectroquímicas:

- Producción teórica de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.
- Degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas.

#### 4.4.1. Producción teórica de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis

En este apartado se mostrará la producción teórica de hidrógeno que se obtiene al utilizar como fotoánodos las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO seleccionadas como óptimas durante el desarrollo de esta investigación, es decir, las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO formadas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> comprendidas entre 10 y 60 mM. Los cálculos se han realizado a partir de los valores de densidad de fotocorriente obtenidos en el apartado “4.3.3.3. *Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica*” durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis que se han mostrado durante la caracterización fotoelectroquímica de las nanoestructuras.

De acuerdo con el procedimiento experimental detallado en el apartado “3.3.1. *Ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis*” del capítulo “3. *Metodología experimental*”, los cálculos teóricos de producción de hidrógeno se realizaron teniendo en cuenta la insolación anual en Valencia, la cual se sitúa en unas 2600 h de sol. La **Tabla 4.12** muestra la densidad de fotocorriente obtenida a un potencial de 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub> y los resultados de la producción teórica de hidrógeno para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre

TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> comprendidas entre 10 y 60 mM.

**Tabla 4.12.** Producción teórica de hidrógeno obtenida a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> comprendidas entre 10 y 60 mM.

Muestra	i (mA·cm <sup>-2</sup> )	Producción H <sub>2</sub> (l H <sub>2</sub> ·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> )	Producción diaria H <sub>2</sub> (l H <sub>2</sub> ·m <sup>-2</sup> )
TiO <sub>2</sub> /ZnO_10 mM	0.135	0.615	4.367
TiO <sub>2</sub> /ZnO_20 mM	0.151	0.688	4.885
TiO <sub>2</sub> /ZnO_30 mM	0.174	0.793	5.630
TiO <sub>2</sub> /ZnO_40 mM	0.248	1.131	8.030
TiO <sub>2</sub> /ZnO_50 mM	0.170	0.775	5.503
TiO <sub>2</sub> /ZnO_60 mM	0.143	0.652	4.629

En la **Tabla 4.12** se observa que la producción teórica de hidrógeno viene dada en función de la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras. Cuanto mayor sea la densidad de fotocorriente obtenida durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis, mayor será la producción teórica de hidrógeno. Por tanto, al igual que ocurrió durante la caracterización fotoelectroquímica de las nanoestructuras, la producción teórica de hidrógeno se incrementó al aumentar la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durante el proceso de electrodeposición hasta 40 mM, obteniéndose una producción teórica de hidrógeno de 1.131 l·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 40 mM. Sin embargo, en el rango de concentraciones comprendido entre 40 y 60 mM la producción teórica de hidrógeno disminuyó desde 1.131 hasta 0.652 l·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>.

Sin embargo, tal y como se comentó en el apartado “4.3.3.3. *Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica*”, las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 40 y 50 mM no pueden utilizarse como

## Análisis y discusión de resultados

---

fotocatalizadores debido a que no son estables frente a la fotocorrosión. Por ese motivo se seleccionaron las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM como óptimas. Al utilizar dichas nanoestructuras como fotocatalizadores se obtendría una producción teórica de hidrógeno aproximada de  $0.793 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ .

Si el proceso de producción de hidrógeno se llevara a cabo en la zona de Valencia, que cuenta con unas 2600 h de sol anuales, o lo que es lo mismo, 7.1 h de sol diarias, en una celda fotoelectroquímica que emplee como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM, se alcanzaría una producción teórica de hidrógeno de unos 5.63 litros por día y metro cuadrado de fotocatalizador, lo que equivaldría a una producción anual de 2062 litros de hidrógeno por metro cuadrado de fotocatalizador.

A pesar de que esta tecnología aún está lejos de ser competitiva, la producción fotoelectrocatalítica de hidrógeno supone una gran oportunidad para poder desarrollar una alternativa limpia y sostenible de energía. Cabe recordar que se habla del hidrógeno como un vector energético no como una fuente de energía primaria, por lo que el papel del hidrógeno en el futuro es el de servir como apoyo de otras fuentes de energía renovables procedentes del sol, aire, mar, etc. La función del hidrógeno será la de servir como fuente de almacenamiento de energía para solucionar los problemas de intermitencia del resto de fuentes de energía renovables que se desarrollen y como suministro energético de estaciones móviles/temporales. Por tanto, si se consiguen eficiencias aceptables, los costes derivados de la producción de hidrógeno mediante esta técnica serán mínimos dado que la energía necesaria para llevar a cabo el proceso vendría dada por el exceso de producción del resto de fuentes de energía renovables.

El propósito de utilizar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos durante la producción fotoelectrocatalítica de hidrógeno es el de avanzar junto con la comunidad científica hacia la comprensión y el estudio de los fotocatalizadores para poder desarrollar exitosamente en un futuro un proceso limpio y sostenible de producción de hidrógeno que sea económicamente viable.

#### 4.4.2. Degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil

La última parte de la investigación consistió en degradar el pesticida Imazalil mediante la técnica de fotoelectrocatalisis con el fin de obtener compuestos más pequeños e inocuos que no sean tóxicos para los seres vivos ni perjudiciales para el medio ambiente.

Tal y como se comentó durante el apartado “1.2.2. *Propiedades y características del Imazalil*” del “Capítulo 1. *Introducción*”, el Imazalil es un fungicida de la familia de los imidazoles y es utilizado ampliamente en la demarcación hidrográfica de los ríos Júcar y Turia para evitar el moho en cítricos como la naranja y el limón y mantener así la frescura del producto. Tanto la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil como la generación de subproductos se siguió mediante la técnica UHPLC-MS-QTOF.

La degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil se realizó utilizando solamente las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  que presentaron el mejor comportamiento para ser utilizadas como fotocatalizadores en aplicaciones fotoelectroquímicas de acuerdo con el estudio anterior, es decir, las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM. Las condiciones empleadas para llevar a cabo los ensayos aparecen reflejadas en el apartado “3.4.2. *Degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas*” del “Capítulo 3. *Metodología experimental*”.

##### 4.4.2.1. Degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en medio básico (NaOH 0.1 M)

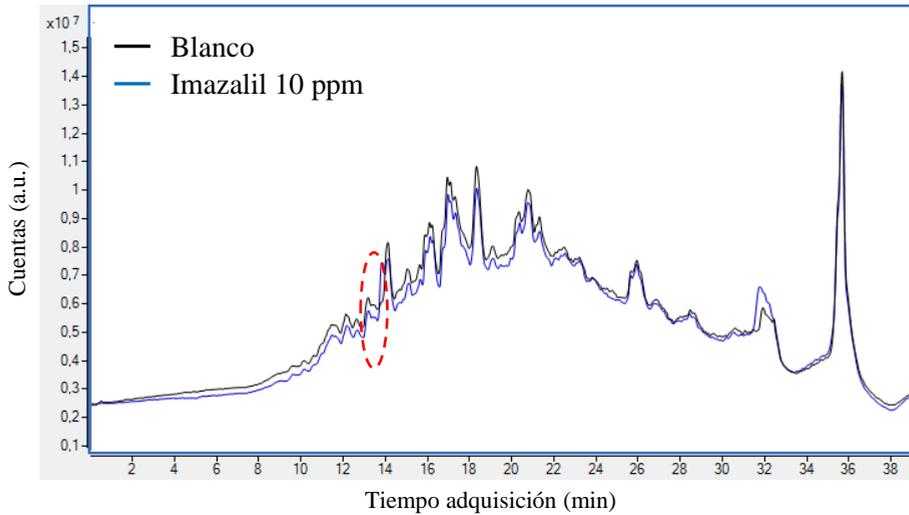
Dado los buenos resultados mostrados por las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  óptimas durante los ensayos electroquímicos y fotoelectroquímicos mostrados en el apartado “4.3.3.3. *Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica*” se decidió llevar a cabo la degradación fotoelectroquímica del Imazalil empleando las mismas condiciones en las que se evaluaron las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  óptimas, es decir, utilizando un electrolito compuesto por una disolución acuosa con NaOH 0.1 M (pH = 13) en condiciones de iluminación (AM 1.5) a un potencial de

## Análisis y discusión de resultados

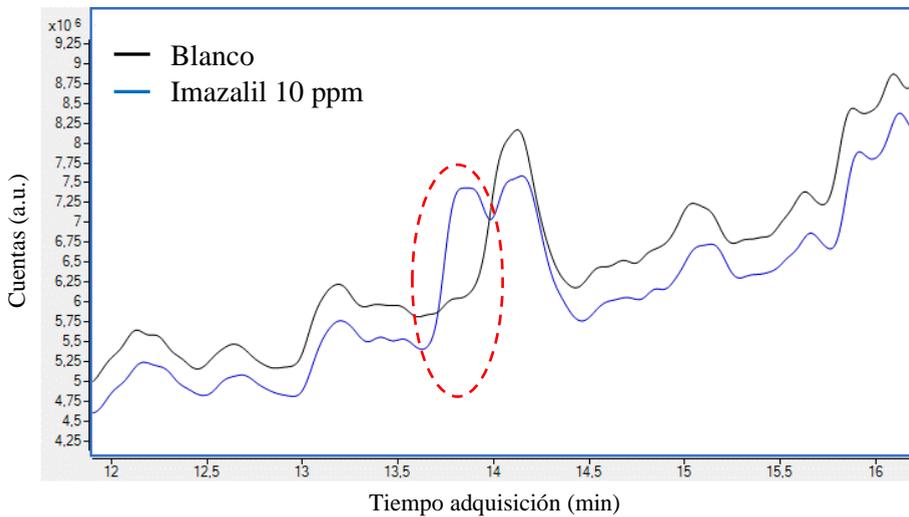
---

0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub>. Estas condiciones se seleccionaron con el objetivo de no introducir nuevas variables en comparación con el estudio de producción de hidrógeno mediante fotoelectrocatalisis. De esta forma se pretende evaluar los fotocatalizadores en las mismas condiciones en que se evaluaron durante los ensayos de caracterización electroquímica y fotoelectroquímica, donde se verificó que las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO fueron estables en NaOH 0.1 M a un potencial de 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub>.

El seguimiento de la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil se llevó a cabo mediante la técnica UHPLC-MS-QTOF. Antes de comenzar con la degradación se tuvo que determinar un método óptimo para llevar a cabo el seguimiento de la reacción. Para ello, se realizó tanto una búsqueda bibliográfica como un estudio experimental. La **Figura 4.59** muestra los Cromatogramas de Corriente Iónica (TIC) obtenidos a partir de UHPLC-MS-QTOF utilizando el método de determinación expuesto en el apartado “3.4.2.2. Seguimiento de la degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas” del “Capítulo 3. Metodología experimental”. El cromatograma TIC llamado “blanco” corresponde con una disolución acuosa con NaOH 0.1 M, mientras que el llamado “Imazalil 10 ppm” corresponde con una disolución acuosa de 10 ppm de Imazalil en NaOH 0.1 M.



(a)



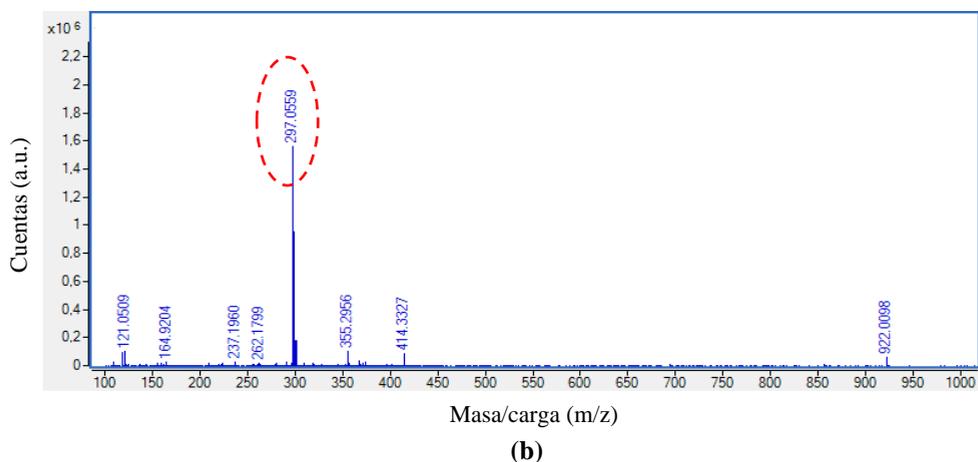
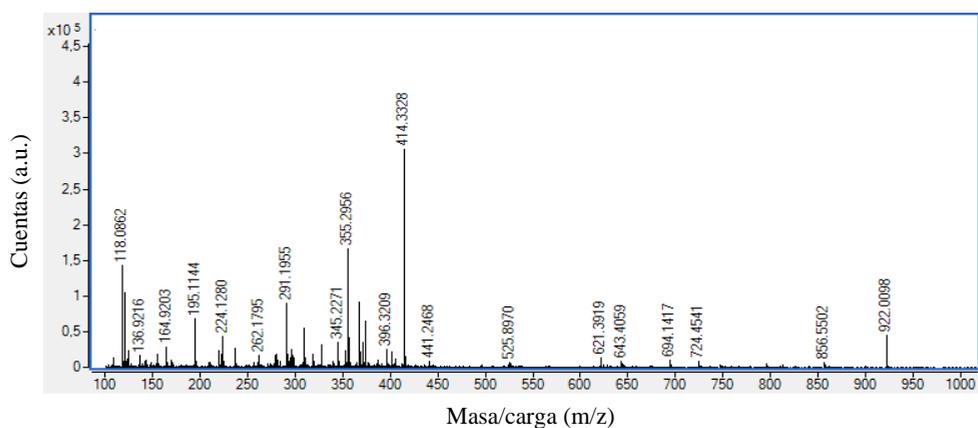
(b)

**Figura 4.59.** Cromatogramas TIC obtenidos mediante UHPLC-MS-QTOF al analizar una muestra de referencia con NaOH 0.1 M (blanco) y una muestra de 10 ppm de Imazalil en NaOH 0.1 M: (a) cromatograma TIC completo y (b) ampliación del cromatograma TIC.

La **Figura 4.59** muestra que ambos cromatogramas (blanco e Imazalil de 10 ppm en NaOH 0.1 M) son prácticamente coincidentes excepto por el pico que aparece a un intervalo de tiempo comprendido entre 13.7 y 14 minutos aproximadamente

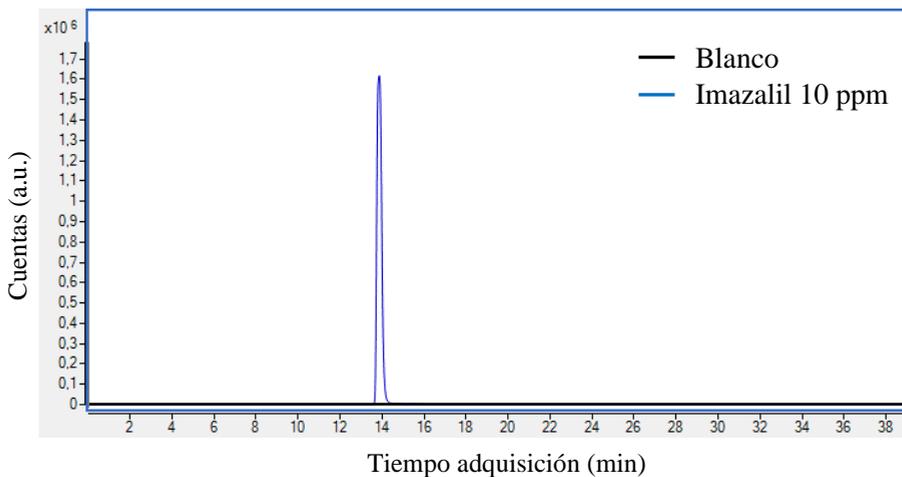
## Análisis y discusión de resultados

(resaltado mediante un círculo discontinuo de color rojo). A continuación, se analizó el espectro de masas de dicho pico para verificar su relación con el Imazalil, cuyo valor de  $m/z$  es 297.06. El valor de  $m/z$  corresponde al cociente del peso molecular de un ion “m” por el número de cargas “z” que tiene el ión. Puesto que la mayoría de los iones utilizados en espectroscopía de masas (MS) poseen  $z=1$ , el término  $m/z$  suele simplificarse al término de masa. La **Figura 4.60** muestra los espectros de masas para un tiempo de retención de 13.9 minutos obtenidos a partir de los cromatogramas TIC de las muestras “blanco” (**Figura 4.60 (a)**) e “Imazalil de 10 ppm en NaOH 0.1 M” (**Figura 4.60 (b)**).



**Figura 4.60.** Espectros de masas para un tiempo de 13.9 minutos de los cromatogramas TIC de las muestras de (a) blanco e (b) Imazalil de 10 ppm en NaOH 0.1 M.

En el espectro masas de la **Figura 4.60 (b)** se puede observar el valor de  $m/z$  correspondiente al Imazalil (297.06), cuya intensidad es muy superior a la del resto de picos obtenidos para un tiempo de 13.9 minutos. Además, en la **Figura 4.60 (a)** no aparece ningún valor  $m/z$  que se corresponda con el valor 297.06, por lo que se verificó que el pico observado en la **Figura 4.59** está relacionado con la presencia de Imazalil en disolución. La **Figura 4.61** muestra el Cromatograma de Ion Exacto (EIC) para un  $m/z$  de 297.06 de las muestras “blanco” e “Imazalil de 10 ppm en NaOH 0.1 M”.



**Figura 4.61.** Cromatogramas EIC para un  $m/z$  de 297.06 de las muestras de blanco e Imazalil de 10 ppm en NaOH 0.1 M.

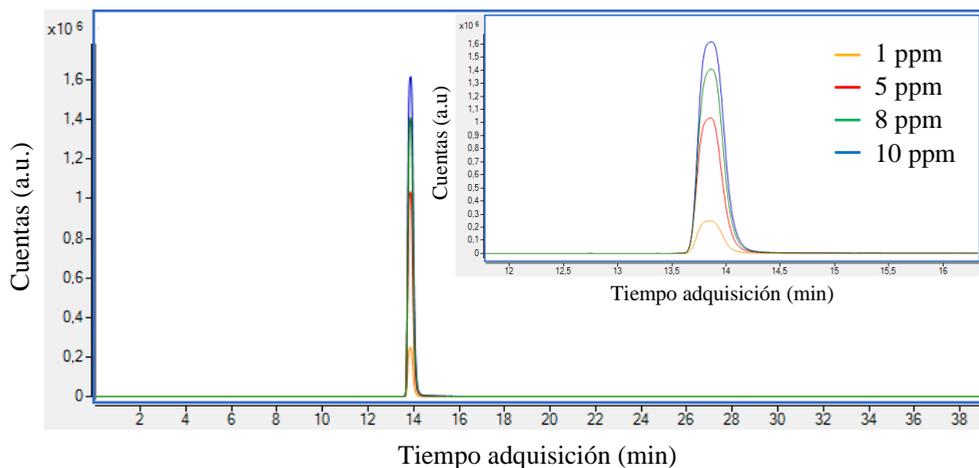
En la **Figura 4.61** se observa que para un valor de  $m/z$  de 297.06 se obtiene un pico bien definido y simétrico para la muestra con 10 ppm de Imazalil en NaOH 0.1 M, mientras que para la muestra analizada sin Imazalil (Blanco) se obtiene únicamente una línea recta. Estos resultados confirmaron que el método seleccionado es adecuado para llevar a cabo el seguimiento de las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil.

Una vez optimizado el método de análisis del Imazalil mediante UHPLC-MS-QTOF, fue necesario realizar una recta de calibrado con la cual fue posible relacionar la señal de salida del UHPLC-MS-QTOF (área del pico) con la concentración de Imazalil en disolución. A partir de dicha recta de calibrado se pudo realizar un

## Análisis y discusión de resultados

seguimiento de la concentración de Imazalil en función del tiempo durante la degradación fotoelectrocatalítica del pesticida. Para ello, se seleccionaron patrones de Imazalil de 1, 5, 8 y 10 ppm en NaOH 0.1 M.

La **Figura 4.62** muestra el Cromatograma de Ion Exacto (EIC) para un  $m/z = 297.06$  de los patrones de Imazalil utilizando como electrolito NaOH 0.1 M. Además, también se muestra una ampliación de los picos asociados al compuesto para mejorar la visualización de los resultados.



**Figura 4.62.** Cromatogramas EIC de los patrones de Imazalil en NaOH 0.1 M, con una ampliación de los picos asociados al compuesto.

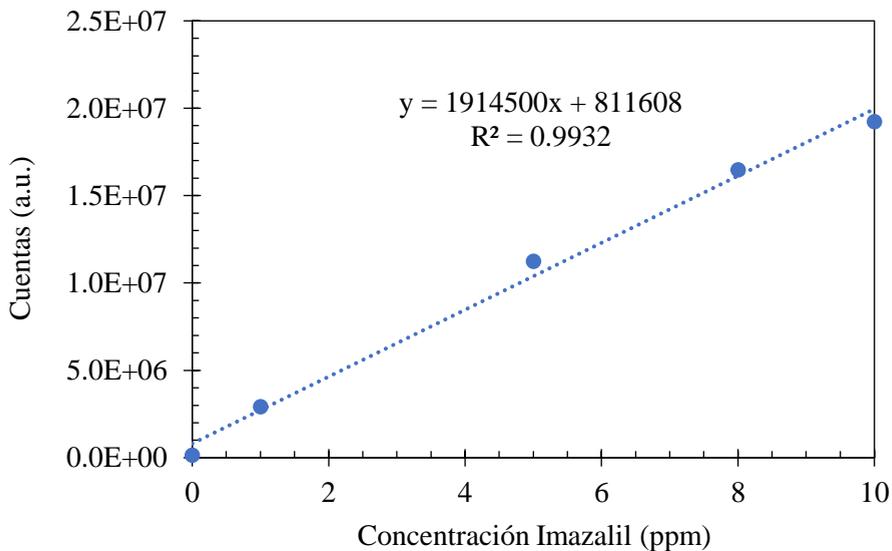
En la **Figura 4.62** se puede observar claramente como la intensidad del pico asociado al Imazalil ( $m/z = 297.06$ ) aumenta al incrementar la concentración de Imazalil. Estos resultados permitieron hallar una recta de calibrado a partir de la cual se pudo obtener la concentración exacta de Imazalil a lo largo del tiempo durante el proceso de degradación fotoelectrocatalítica.

En la **Tabla 4.13** se muestran los resultados de las áreas obtenidas a partir de los picos asociados a los patrones del Imazalil (1, 5, 8 y 10 ppm) en NaOH 0.1 M.

**Tabla 4.13.** Áreas obtenidas mediante UHPLC-MS-QTOF para las concentraciones de 1, 5, 8 y 10 ppm de Imazalil en NaOH 0.1 M.

Concentración (ppm)	Área (Cuentas)
1	2919974
5	11240412
8	16476550
10	19229922

Mediante las áreas asociadas a cada una de las concentraciones de Imazalil utilizadas durante la preparación de los patrones se pudo obtener la recta de calibrado a partir de la cual se calculó la concentración de Imazalil presente en la celda fotoelectrocatalítica de degradación a lo largo del tiempo. La **Figura 4.63** muestra, a modo de ejemplo, la recta de calibrado para el Imazalil en un intervalo de concentraciones comprendido entre 0 y 10 ppm en NaOH 0.1 M.



**Figura 4.63.** Recta de calibrado para el Imazalil obtenida mediante UHPLC-MS-QTOF utilizando patrones de 1, 5, 8 y 10 ppm de Imazalil en NaOH 0.1 M.

## Análisis y discusión de resultados

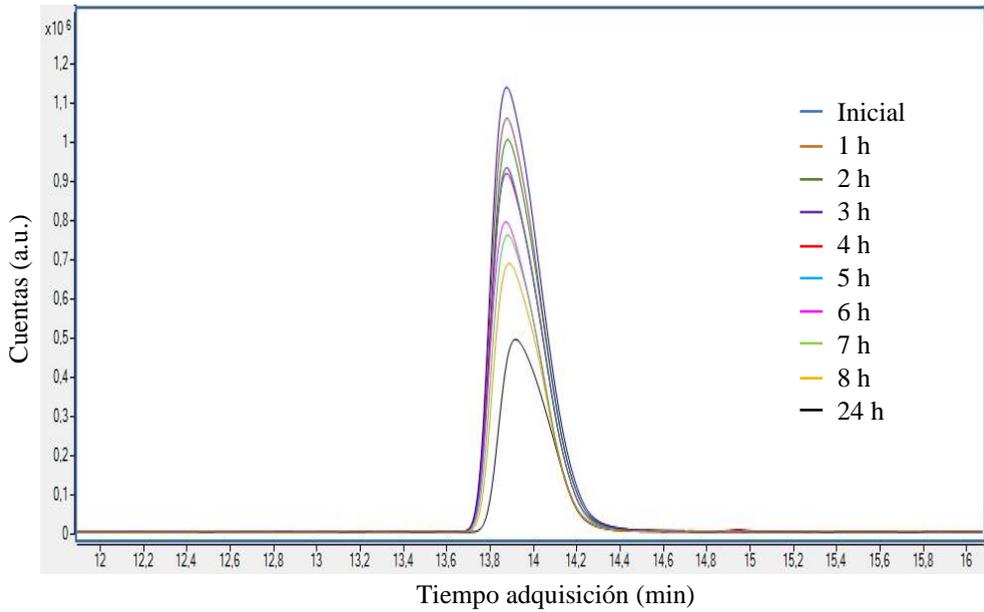
---

La Ec. 4.6 muestra la recta de calibrado utilizada para calcular la concentración de Imazalil a partir del área del pico asociado al compuesto durante la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil a lo largo del tiempo:

$$\begin{aligned} \text{Área} &= 1914500 \cdot \text{Concentración Imazalil (ppm)} + 811608 \\ R^2 &= 0.9932 \end{aligned} \qquad \text{Ec. 4.6}$$

Una vez obtenida la recta de calibrado, se llevaron a cabo los ensayos de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en condiciones de iluminación (AM 1.5) en un electrolito formado por 10 ppm de Imazalil con NaOH 0.1 M a un potencial de 0.6  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  utilizando como fotoánodos nanoestructura híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM.

La **Figura 4.64** muestra una ampliación del pico asociado al Imazalil del cromatograma EIC ( $m/z = 297.06$ ) obtenido mediante UHPLC-MS-QTOF al llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en NaOH 0.1 M durante 24 horas en las condiciones detalladas anteriormente.



**Figura 4.64.** Ampliación de los cromatogramas EIC de los picos asociados al Imazalil obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto en NaOH 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO como fotoánodos.

En la **Figura 4.64** se observa claramente cómo la concentración de Imazalil va disminuyendo a lo largo del tiempo. En la **Tabla 4.14** se muestran los porcentajes de degradación obtenidos a partir de la recta de calibrado mostrada anteriormente (Ec. 4.6).

## Análisis y discusión de resultados

**Tabla 4.14.** Resultados de las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en NaOH 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO como fotoánodos, donde “C” es la concentración de la muestra problema, “C<sub>Deg</sub>” es la concentración degradada y “% Deg” es el porcentaje de degradación.

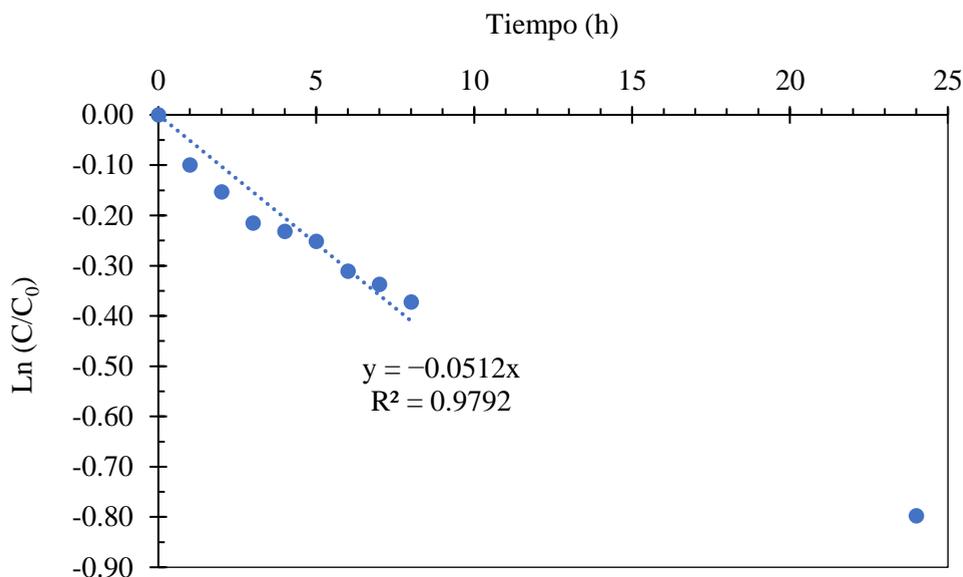
Tiempo (h)	Área (cuentas)	C (ppm)	C <sub>Deg</sub> (ppm)	% Deg
0	19229922	10.00	0.00	0.0
1	17698159	8.82	1.18	11.8
2	16713250	8.58	1.42	14.2
3	15305999	8.06	1.94	19.4
4	14654046	7.93	2.07	20.7
5	14000946	7.78	2.22	22.2
6	12894629	7.33	2.67	26.7
7	12269505	7.13	2.87	28.7
8	11592456	6.89	3.11	31.1
24	7695320.9	4.50	5.50	55.0

Tal y como se ha comentado anteriormente, en la **Tabla 4.14** se puede apreciar como la concentración de Imazalil va disminuyendo a lo largo del tiempo hasta alcanzar una concentración de 4.50 ppm al cabo de 24 horas, lo que equivale a un porcentaje de degradación del 55.0 %. La mayor velocidad de degradación se produce durante la primera hora de ensayo (un 11.8 % por hora). Sin embargo, a partir de la primera hora la velocidad de degradación disminuye con valores comprendidos entre un 2 y un 5 % por hora. El elevado porcentaje de degradación que se obtuvo durante la primera hora pudo deberse a que los procesos de adsorción del Imazalil sobre la superficie del fotocatalizador se llevaron a cabo de manera óptima. En esta situación, el número de sitios activos presentes en la superficie del fotocatalizador podría ser superior a la proporción de moléculas adsorbidas. Sin embargo, conforme avanza el tiempo de degradación la nanoestructura se iría encontrando cada vez más saturada debido a la acumulación de moléculas adsorbidas sobre su superficie, entrando el sistema en una etapa de equilibrio en la que la velocidad de degradación viene dada en función de los procesos de adsorción y desorción del Imazalil sobre la superficie de los fotocatalizadores. Además, en esta situación de equilibrio entre los procesos

de adsorción y desorción la presencia de compuestos intermedios en disolución también pudo influir en la adsorción del Imazalil sobre el fotocatalizador, ya que estos compuestos intermedios compiten con el Imazalil durante el proceso de degradación.

A continuación, se determinó la cinética de degradación del Imazalil. Tal y como se ha comentado en el apartado “3.4.2.3. *Determinación de las cinéticas de degradación*” del “*Capítulo 3. Metodología experimental*”, la cinética de degradación expresa el cambio en la concentración de un reactivo en función del tiempo. En el caso del Imazalil, la cinética de degradación sigue una forma de pseudo-primer orden. Por tanto, representando el logaritmo del cociente de la concentración a tiempo “t” entre la concentración inicial ( $\ln(C/C_0)$ ) frente al tiempo (t) se obtiene una recta cuya pendiente proporcionará la constante de velocidad (k') de la reacción de degradación (**Figura 4.65**).

El ajuste cinético se ha realizado en todos los casos teniendo en cuenta las 8 primeras horas de ensayo, es decir, sin considerar el valor obtenido al cabo de 24 horas. Esto se debe a que para ese tiempo de ensayo la concentración de Imazalil es ya muy baja, por lo que el gradiente de concentraciones situado en la interfaz semiconductor/electrolito es significativamente inferior al considerado durante las primeras 8 horas de ensayo, lo que podría interferir en el ajuste y obtención de los datos cinéticos.



**Figura 4.65.** Ajuste de la cinética de pseudo-primer orden para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en NaOH 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO como fotoánodos.

En la **Figura 4.65** se observa que la representación del  $\ln (C/C_0)$  frente al tiempo da como resultado una línea recta con un  $R^2$  de 0.9792. Por tanto, el proceso pudo ajustarse a una cinética de pseudo-primer orden cuya expresión viene dada por la Ec. 4.7:

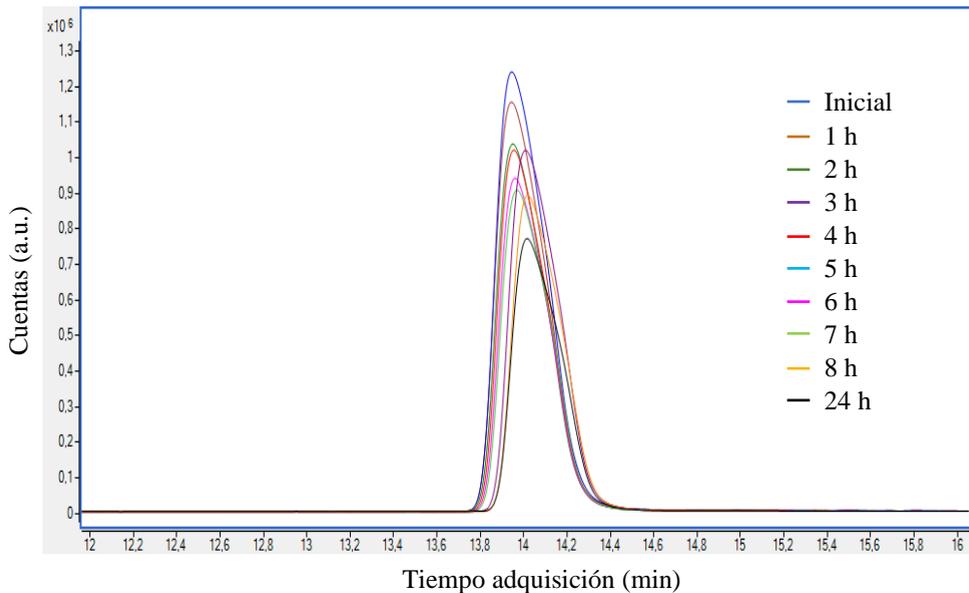
$$\ln (C/C_0) = -0.0512 \cdot t \quad \text{Ec. 4.7}$$

$$R^2 = 0.9792$$

De acuerdo con la Ec. 4.7, la constante de velocidad ( $k'$ ) para la reacción de degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil en NaOH 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre nanoesponjas de 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 fue de 0.0512 h<sup>-1</sup>.

A modo de comparación, también se llevó a cabo la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil en las mismas condiciones descritas anteriormente pero utilizando como

fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino. La **Figura 4.66** muestra una ampliación de los picos asociados al Imazalil de los cromatogramas EIC ( $m/z = 297.06$ ) obtenidos mediante UHPLC-MS-QTOF al llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en una disolución acuosa de NaOH 0.1 M durante 24 horas en condiciones de iluminación a un potencial de  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino.



**Figura 4.66.** Ampliación de los cromatogramas EIC de los picos asociados al Imazalil obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto en NaOH 0.1 M utilizando nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino como fotoánodos.

En la **Figura 4.66** se observa como la concentración de Imazalil disminuye a lo largo del tiempo como resultado de la degradación fotoelectrocatalítica de éste. Sin embargo, en este caso se observa que las áreas de los picos disminuyen lentamente a lo largo del tiempo. Esto podría deberse a una baja velocidad de adsorción del Imazalil sobre las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  o a que la velocidad de reacción es muy lenta.

A continuación, antes de calcular los porcentajes de degradación del pesticida en función del tiempo hubo que realizar nuevamente una recta de calibrado utilizando

## Análisis y discusión de resultados

---

patrones de 1, 5, 8 y 10 ppm de Imazalil en disolución acuosa de NaOH 0.1 M (Ec. 4.8).

$$\begin{aligned} \text{Área} &= 2030874 \cdot \text{Concentración Imazalil (ppm)} + 587812 && \text{Ec. 4.8} \\ R^2 &= 0.9978 \end{aligned}$$

Una vez determinada la recta de calibrado se procedió a calcular las concentraciones de Imazalil a lo largo del tiempo obtenidas durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto. En la **Tabla 4.15** se pueden apreciar los porcentajes de degradación de Imazalil obtenidos en función del tiempo.

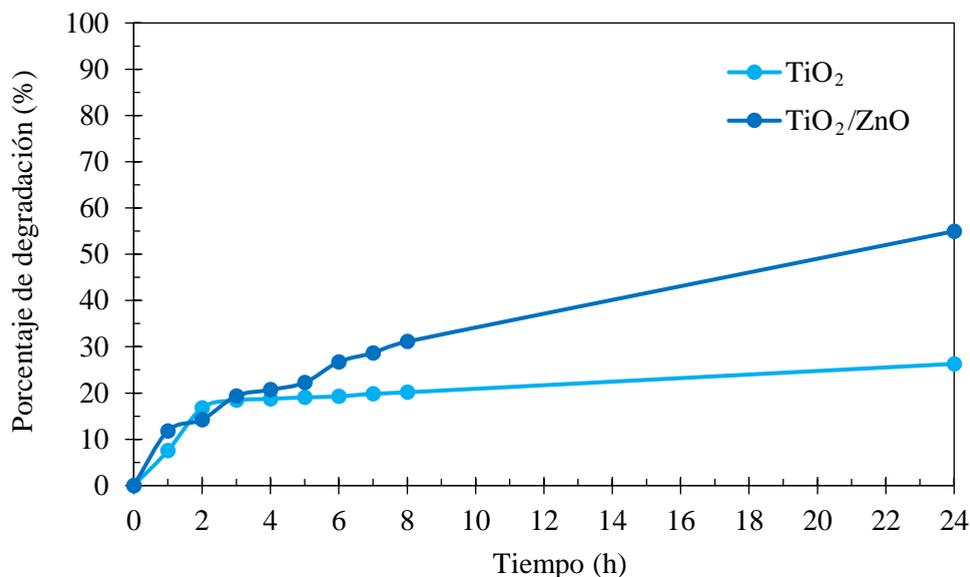
**Tabla 4.15.** Resultados de las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en NaOH 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino como fotoánodos, donde “C” es la concentración de la muestra problema, “C<sub>Deg</sub>” es la concentración degradada y “% Deg” es el porcentaje de degradación.

Tiempo (h)	Área (cuentas)	C (ppm)	C <sub>Deg.</sub> (ppm)	% Deg
0	20903918	10.00	0.00	0.0
1	19362768	9.24	0.76	7.6
2	16934995	8.32	1.68	16.8
3	16133205	8.16	1.84	18.4
4	15621317	8.13	1.87	18.7
5	15125633	8.09	1.91	19.1
6	14671494	8.07	1.93	19.3
7	14164483	8.01	1.99	19.9
8	13726999	7.98	2.02	20.2
24	12368725	7.37	2.63	26.3

En la **Tabla 4.15** se puede apreciar que la concentración de Imazalil va disminuyendo muy lentamente durante las 24 horas del ensayo hasta alcanzar una concentración de 7.37 ppm, lo que equivaldría a un porcentaje de degradación del 26.3 %. Durante las primeras dos horas de ensayo el porcentaje de degradación de Imazalil aumenta de forma significativa, un 7.6 % durante la primera hora hasta

alcanzar un 16.8 % al cabo de dos horas. Sin embargo, una vez estabilizado el sistema (a partir de unas dos horas) el porcentaje de degradación del Imazalil aumenta más lentamente. Nuevamente, este suceso podría deberse a que durante las dos primeras horas de ensayo la proporción de sitios activos disponibles del fotocatalizador es superior a la proporción de moléculas adsorbidas sobre la superficie de las nanoestructuras, por lo que los procesos de adsorción y desorción se llevarían a cabo de manera óptima. Sin embargo, posteriormente, la superficie del fotocatalizador pudo haberse saturado debido a la acumulación de moléculas adsorbidas, lo que llevaría a que la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil estuviera controlada por los procesos de adsorción y desorción de éste sobre la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .

El porcentaje de degradación al utilizar como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  en lugar de nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  fue mucho mayor, un 55.0 % de degradación frente a un 26.3 % obtenido con nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . A modo de comparación, la **Figura 4.67** muestra los porcentajes de las degradaciones fotoelectrocatalíticas del Imazalil en  $\text{NaOH}$  0.1 M en función del tiempo obtenidos al utilizar nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

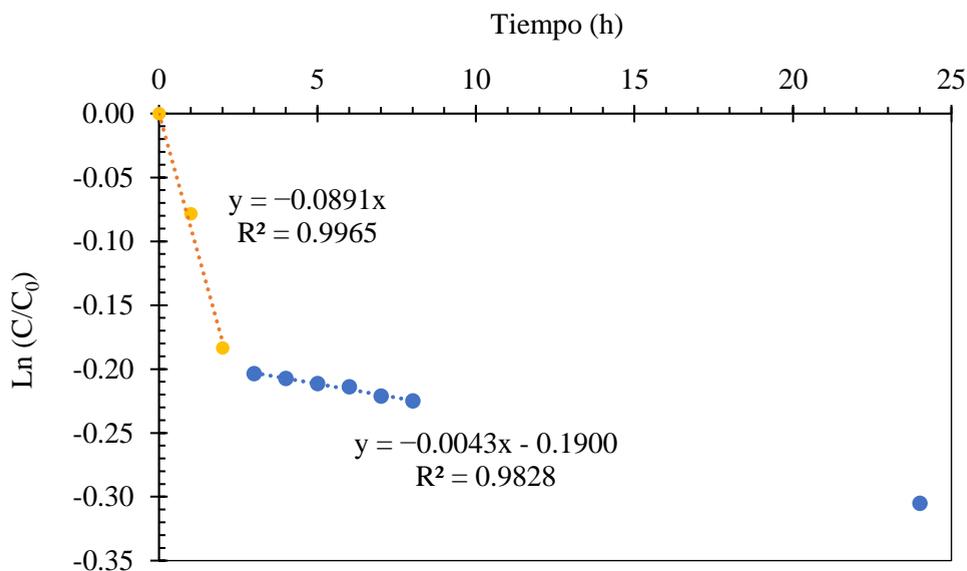


**Figura 4.67.** Porcentaje de degradación del Imazalil en NaOH 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando como fotoánodos nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO como fotoánodos.

En la **Figura 4.67** se observa que en el transcurso de las tres primeras horas el rendimiento de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil fue muy similar. Sin embargo, a partir de tres horas el porcentaje de degradación de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO comienza a ser superior que el de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>. Este hecho podría deberse a que los procesos de adsorción del Imazalil sobre la superficie de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> son más lentos que al utilizar nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO, ya que al alcanzar el equilibrio la degradación pasa a estar controlada por los procesos de adsorción y desorción del Imazalil sobre la superficie de los fotoelectrocatalizadores. Al poseer las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO mayor punto isoeléctrico que las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> ( $\approx 6.5$ ), debido a la presencia de ZnO ( $\approx 9.5$ ), a pHs elevados (pH 13) se acumularían menos cargas negativas en su superficie que en el caso de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>, por lo que la atracción con el Imazalil (cargado negativamente a pH 13) sería mayor, mejorando así los procesos de adsorción del Imazalil sobre la superficie del fotoelectrocatalizador.

Otra posibilidad estaría relacionada con la rugosidad que presentan los fotoelectrocatalizadores. Tal y como se detalló en el apartado “4.3.3.2. *Caracterización morfológica, química y estructural*”, las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  poseen mayor rugosidad ( $S_a = 80$ ) que las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  ( $S_a = 33$ ), por lo que la accesibilidad del Imazalil a los sitios activos de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  es mucho mayor que la de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Este hecho haría que la proporción de moléculas que pueden ser adsorbidas sobre la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  sea mayor que la de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ , aumentando así la velocidad de degradación del Imazalil. Además, al poseer las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  mayor número de sitios activos disponibles que las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ , los procesos de desactivación podrían influirle en menor medida, por lo que la actividad fotoelectrocatalítica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  podría estar disminuyendo más lentamente que en el caso de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .

A continuación, se determinó la cinética de la reacción de degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil utilizando nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ , la cual fue de pseudo-primer orden. La **Figura 4.68** muestra la representación del  $\ln(C/C_0)$  frente al tiempo.



**Figura 4.68.** Ajuste de la cinética de pseudo-primer orden para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en NaOH 0.1 M utilizando nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino como fotoánodos.

En la **Figura 4.68** se observa que el proceso de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil con nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  está controlado por dos cinéticas de degradación. La primera de ellas para tiempos menores o iguales a dos horas y la segunda para tiempos superiores a dos horas. Esto podría deberse, tal y como se ha comentado anteriormente, a que en un primer momento (tiempo  $\leq 2$  horas) la proporción de sitios activos disponibles del fotocatalizador es superior a la proporción de moléculas adsorbidas sobre su superficie. Sin embargo, al cabo de dos horas (tiempo  $> 2$  horas) la superficie de las nanoestructuras podría empezar a saturarse debido a que la gran mayoría de los sitios activos del fotocatalizador estarían ocupados por moléculas adsorbidas, entrando el sistema en una etapa de equilibrio en la cual la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil vendría dada por los procesos de adsorción y desorción del Imazalil sobre la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .

En ambos casos, la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil se pudo ajustar a una cinética de pseudo-primer orden. La cinética de la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil estuvo expresada por la Ec. 4.9 durante las dos

primeras horas de ensayo y por la Ec. 4.10 para tiempos superiores a dos horas (estado de equilibrio).

$$\begin{aligned} \ln (C/C_0) &= -0.0891 \cdot t \\ R^2 &= 0.9965 \end{aligned} \quad \text{Ec. 4.9}$$

$$\begin{aligned} \ln (C/C_0) &= -0.0043 \cdot t - 0.1900 \\ R^2 &= 0.9828 \end{aligned} \quad \text{Ec. 4.10}$$

Una vez alcanzado el equilibrio (tiempo > 2 horas), la constante de velocidad para la reacción de degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil en NaOH 0.1 M utilizando nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino fue de 0.0043 h<sup>-1</sup>. Por tanto, la velocidad de degradación del Imazalil utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO (k' = 0.0512 h<sup>-1</sup>) fue muy superior a la de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> (k' = 0.0043 h<sup>-1</sup>), lo cual verificó el mejor comportamiento de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO para llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil.

A pesar de que se consiguió degradar exitosamente Imazalil en medio NaOH 0.1 M (pH = 13) utilizando como fotoánodos 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, el porcentaje de degradación obtenido al cabo de 24 horas (un 55 %) no fue el esperado, por lo que se decidió cambiar el medio de reacción para favorecer los procesos de adsorción del Imazalil y aumentar así el porcentaje de degradación.

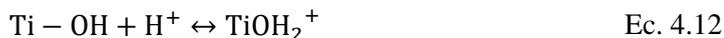
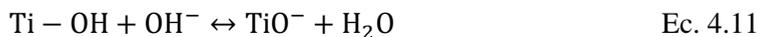
#### **4.4.2.2. Determinación del medio óptimo para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil**

El pH de una disolución juega un papel vital en la actividad fotocatalítica del fotocatalizador. La eficacia de la degradación fotocatalítica está ligada a la distribución de las especies de las moléculas orgánicas y al estado superficial del fotocatalizador. El pH influye en la adsorción y disociación de la molécula orgánica, en la concentración de radicales hidroxilos, en el potencial de oxidación de la banda

## Análisis y discusión de resultados

---

de valencia y en las cargas superficiales del fotocatalizador y de las moléculas orgánicas [74,75]. En el caso de la fotocatálisis, la superficie del fotocatalizador estará predominantemente cargada negativamente (Ec. 4.11) cuando el pH del electrolito aumenta por encima del punto isoeléctrico del fotocatalizador. Sin embargo, a medida que se reduce el pH los grupos funcionales se protonan aumentando así las cargas positivas sobre la superficie del material (Ec. 4.12). Por tanto, la superficie del fotocatalizador se cargará negativamente a pHs más altos que su punto isoeléctrico, dando lugar a una mayor adsorción de moléculas catiónicas, mientras que a pH más bajos que su punto isoeléctrico adsorberá con mayor facilidad moléculas aniónicas [76,77].



Sin embargo, en el caso de la fotoelectrocatalisis (situación de estudio de la presente Tesis Doctoral), donde las nanoestructuras actúan como fotoánodos, al aplicar un potencial anódico se fuerza a que en el material se acumulen cargas positivas por lo que el fotocatalizador se encontrará cargado positivamente. Aun así, un aumento considerable del pH podría provocar que ambos efectos se contrarresten disminuyendo así las cargas positivas presentes sobre la superficie del fotocatalizador.

Por otro lado, el valor del pKa de los pesticidas marca su estado de equilibrio. En medios alcalinos ( $\text{pH} > 7$ ), al aumentar el pH por encima del valor de pKa del pesticida el equilibrio tiende a desplazarse hacia la derecha (Ec. 4.13), donde el pesticida se encuentra en su estado aniónico ( $\text{A}^-$ ), mientras que si el pH se encuentra por debajo del valor de pKa, el pesticida tiende a encontrarse en su estado original (AH), en el caso del Imazalil en estado neutro, desplazándose el equilibrio hacia la izquierda.



Por tanto, puesto que el valor del pKa del Imazalil es de 6.54 [78–81], en las condiciones estudiadas (en NaOH 0.1 M,  $\text{pH} = 13$ ) el equilibrio estará muy

desplazado hacia la derecha, por lo que el Imazalil estará predominantemente cargado negativamente.

Además, a medida que aumenta el pH de la disolución también se incrementa la formación de radicales hidroxilos como consecuencia de un aumento de la concentración de  $\text{OH}^-$  sobre la superficie del fotocatalizador, lo cual es beneficioso para llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas debido a que estos compuestos oxidantes también pueden llevar a cabo la degradación de sustancias orgánicas. Sin embargo, a pHs demasiado altos (aproximadamente a  $\text{pH} > 12$ ) la adsorción de las moléculas orgánicas disminuye debido a que los iones hidroxilo compiten con las moléculas orgánicas por la adsorción sobre la superficie del fotocatalizador [82,83]. Esto da lugar a un efecto contrapuesto.

Estos hechos explicarían el moderado porcentaje de degradación del Imazalil obtenido en un medio compuesto por NaOH 0.1 M ( $\text{pH} = 13$ ), el cual pudo deberse a una baja tasa de adsorción del Imazalil sobre la superficie del fotocatalizador. A  $\text{pH} 13$  el Imazalil se encuentra cargado negativamente, mientras que el fotocatalizador se encuentra cargado positivamente por efecto de aplicar un potencial anódico ( $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ). Sin embargo, a medida que aumenta el pH de la disolución se acumula un mayor número de cargas negativas sobre la superficie del fotocatalizador por el aumento de la concentración de  $\text{OH}^-$ , contrarrestando el efecto de aplicar un potencial positivo. Por tanto, el moderado porcentaje de degradación del Imazalil en NaOH 0.1 M pudo deberse a una disminución de la atracción electrostática entre la superficie del fotocatalizador (cargado positivamente) y el Imazalil (cargado negativamente). Además, tal y como se ha comentado anteriormente, en nuestro caso de estudio ( $\text{pH} 13$ ) los iones hidroxilos podrían haber competido con las moléculas de Imazalil por la adsorción sobre el fotocatalizador, lo cual disminuiría aún más la velocidad de adsorción del Imazalil sobre la superficie de las nanoestructuras.

Estos resultados están en línea con el hecho de que la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  tarde más en saturarse (unas dos horas) que la de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  (aproximadamente una hora) durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en NaOH 0.1 M. Al poseer el  $\text{TiO}_2$  menor punto isoelectrónico ( $\approx 6.5$  [84]) que el  $\text{ZnO}$  ( $\approx 9.5$  [85]) las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  tendrían

## Análisis y discusión de resultados

---

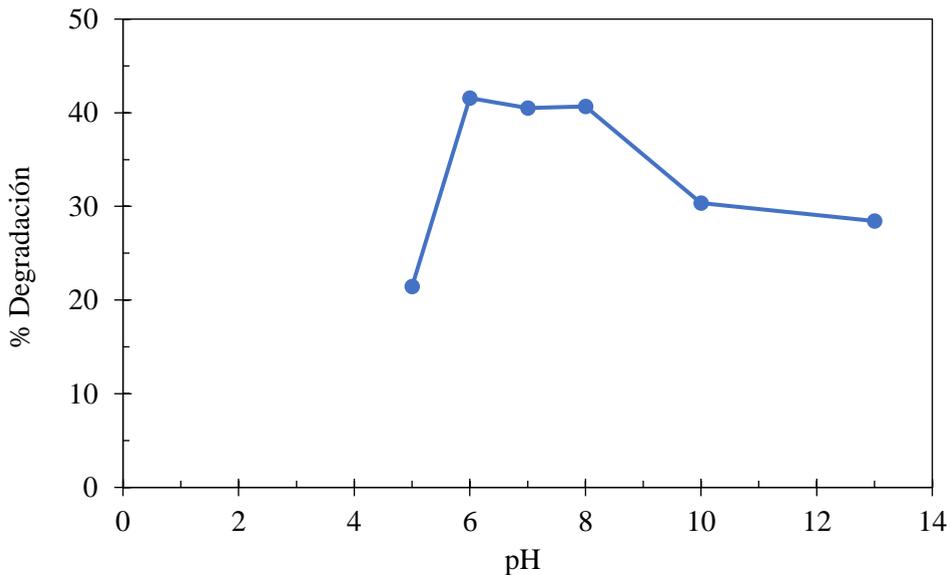
un punto isoeléctrico inferior al de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , por lo que a pH 13 la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  tendrá menos carga positiva que las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  [86,87]. Por tanto, la atracción electrostática entre el Imazalil (cargado negativamente) y las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  podría ser menor que la atracción electrostática entre el Imazalil y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , por lo que el Imazalil se sentiría menos atraído hacia la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  que a la de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . En consecuencia, los procesos de adsorción del Imazalil sobre las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  serían más lentos que los de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , por lo que las moléculas de Imazalil tardarían más tiempo en ocupar la mayoría de los sitios activos disponibles sobre la superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  que al utilizar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

En un análisis preliminar, se esperaría que la degradación del Imazalil se vea favorecida a pHs alcalinos debido al aumento de la concentración de los radicales hidroxilos (porque hay mayor concentración de radicales oxidantes) y al aumento de la adsorción del Imazalil sobre el fotoelectrocatalizador, debido a que se encuentra cargado negativamente (pHs > pKa del Imazalil (6.54)) mientras que el fotoelectrocatalizador está cargado positivamente como consecuencia de la aplicación de un potencial anódico. Sin embargo, esto se produce hasta un cierto límite en el cual el pH es tan alto que hay demasiadas cargas negativas ( $\text{OH}^-$ ) sobre la superficie del fotocatalizador y aumenta la repulsión electrostática entre éste y el Imazalil (cargado negativamente). Por tanto, existe un efecto contrapuesto, por lo que es necesario encontrar un punto óptimo.

Teniendo en cuenta estos resultados, se decidió realizar un estudio sobre la degradación fotocatalítica del Imazalil en un rango de pHs comprendido entre 5 y 13 (pHs 5, 6, 7, 8, 10 y 13) ajustando el pH con NaOH y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . No se pudieron utilizar pHs más bajos debido a la inestabilidad del ZnO a pHs ácidos [88].

Las degradaciones fotoelectrocatalíticas se llevaron a cabo con una concentración inicial de Imazalil de 10 ppm en condiciones de iluminación (AM 1.5) durante 6 horas a un potencial de  $0.6 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  utilizando como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15

minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM. La **Figura 4.69** muestra los porcentajes de degradación del Imazalil en función del pH obtenidos en las condiciones mencionadas anteriormente. Cabe destacar que los porcentajes de degradación mostrados en la **Figura 4.69** se obtuvieron llevando a cabo la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil durante 6 horas, a diferencia de los resultados mostrados anteriormente donde la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil se llevó a cabo durante 24 horas.



**Figura 4.69.** Influencia del pH sobre el porcentaje de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil después de 6 horas de ensayo utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

Los resultados obtenidos durante el estudio de la influencia del pH sobre la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil (**Figura 4.69**) confirmaron que la eficiencia del fotocatalizador está ligada al pH del medio. La **Figura 4.69** muestra que al aumentar el pH de la disolución desde 5 hasta 6 aumenta considerablemente el porcentaje de degradación del Imazalil (desde un 21 % hasta un 41 %), manteniéndose prácticamente constante en el intervalo de pH comprendido entre 6 y 8. Sin embargo, al aumentar el pH del medio por encima de 8 el porcentaje de degradación comienza a disminuir hasta alcanzar un valor del 28 % para un pH = 13.

## Análisis y discusión de resultados

---

A pHs ácidos, en nuestro caso de estudio pHs 5 y 6, el equilibrio del Imazalil viene dado en función de la concentración de iones  $H^+$  presentes en el electrolito (Ec. 4.14).



De acuerdo con la Ec. 4.14, al aumentar la concentración de iones  $H^+$  (disminuir el pH) el equilibrio se desplazará hacia la izquierda mientras que al disminuirla (aumentar el pH) el equilibrio se desplazará hacia la derecha, quedando situado el estado de equilibrio para un pH igual al pKa del Imazalil, es decir, para un pH = 6.54. Por tanto, para los pHs 5 y 6 el Imazalil se encontrará mayoritariamente en estado neutro, mientras que las nanoestructuras híbridas de  $TiO_2/ZnO$  se encontrarán cargadas positivamente por el efecto de aplicar un potencial anódico. Sin embargo, puesto que al disminuir la concentración de iones  $H^+$  el equilibrio se desplaza hacia la derecha (Ec. 4.14), cabe esperar que para pH = 6 la concentración de cargas negativas en el Imazalil sea mayor que para pH = 5, lo cual aumenta la atracción electrostática entre el Imazalil y la superficie del fotocatalizador (cargada positivamente) y, por tanto, mejora los procesos de adsorción del Imazalil sobre la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $TiO_2/ZnO$ . Además, a pH = 6 la concentración de radicales hidroxilos será mayor, lo cual es beneficioso debido a que pueden intervenir durante el proceso de degradación del Imazalil.

En el resto de casos (pHs 7, 8, 10 y 13), el Imazalil se encontrará mayoritariamente en su estado aniónico, de acuerdo con la Ec. 4.13. De manera que al aumentar la concentración de iones  $OH^-$  el equilibrio se desplazará hacia la derecha (Ec. 4.13), aumentando así la concentración de cargas negativas en el Imazalil. Además, tal y como se comentó anteriormente, al aumentar el pH de la disolución aumentará la proporción de radicales hidroxilos, los cuales son beneficiosos durante los procesos de degradación.

En medios alcalinos el pH de la disolución influye sobre la adsorción del Imazalil de diferentes formas. Al incrementar la concentración de iones  $OH^-$  aumenta la concentración de radicales hidroxilos, los cuales son beneficiosos debido a que pueden llevar a cabo reacciones de degradación, y aumenta la concentración de cargas negativas sobre la superficie del Imazalil, lo cual favorece los procesos de adsorción del Imazalil sobre la superficie del fotoelectrocatalizador (cargado

positivamente). Sin embargo, también tiene efectos adversos como el aumento de las cargas negativas sobre la superficie del fotoelectrocatalizador, lo cual es perjudicial durante el proceso de adsorción del Imazalil (cargado negativamente para  $\text{pHs} > 6.54$ ) sobre las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , y el aumento de la competencia por la adsorción del Imazalil sobre el fotocatalizador por efecto de los iones hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ).

En el intervalo de pH comprendido entre 6 y 8 el porcentaje de degradación del Imazalil se mantuvo prácticamente constante entre un 40 y un 42 %. Este hecho pudo deberse a que en este intervalo de pH ningún efecto adverso influyó de manera significativa sobre el resto de los factores favorables, lo que permitió obtener mayores porcentajes de degradación de Imazalil que en el resto de casos. Sin embargo, al aumentar el pH desde 8 hasta 13 el porcentaje de degradación disminuyó progresivamente hasta aproximadamente un 28 %. Este fenómeno pudo deberse a que al aumentar considerablemente el pH de la disolución, la acumulación de cargas negativas sobre la superficie del fotocatalizador y la competencia de los iones hidroxilos durante el proceso de adsorción ganan demasiada importancia en comparación con el efecto de aumentar la concentración de cargas negativas en el Imazalil y la concentración de radicales hidroxilos, por lo que el porcentaje de degradación disminuye.

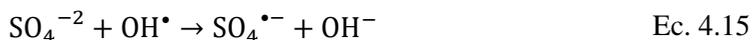
Tras finalizar esta serie de ensayos se llegó a la conclusión de que la degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas se ve favorecida cuando la molécula orgánica a degradar se encuentre cargada negativamente, es decir, para  $\text{pHs}$  superiores al  $\text{pKa}$  del pesticida a degradar, ya que el fotoelectrocatalizador se encontrará cargado positivamente por el efecto de aplicar un potencial anódico. Además, se determinó que aumentar la concentración de iones hidroxilos es beneficioso hasta un cierto punto a partir del cual el pH es tan alto que hay demasiadas cargas negativas ( $\text{OH}^-$ ) sobre la superficie del fotocatalizador produciéndose la repulsión entre éste y el Imazalil (cargado negativamente).

Por otro lado, en diferentes publicaciones [80,87,89] se ha demostrado que la adición de iones sulfato mejora el proceso de degradación de los pesticidas. Esto se debe a que el potencial redox de los radicales sulfatos (2.6 – 3.1 eV) es superior al de los

## Análisis y discusión de resultados

---

radicales hidroxilos (1.8 – 2.7 eV), lo que hace que la degradación de compuestos orgánicos sea más efectiva en presencia de radicales sulfatos. Los radicales sulfatos se forman a partir de iones sulfatos y radicales hidroxilos de acuerdo con la Ec. 4.15 [87].



Según la Ec. 4.15 el pH de la disolución afecta a las cinéticas de formación de los radicales hidroxilos ( $\text{OH}^\bullet$ ) y a los radicales sulfatos ( $\text{SO}_4^\bullet$ ). En una investigación llevada a cabo por Liang y Su [87] se puso de manifiesto que a pHs inferiores a 7 el radical  $\text{SO}_4^\bullet$  es la especie predominante, a pH 9 tanto el  $\text{SO}_4^\bullet$  como el  $\text{OH}^\bullet$  están presentes en proporciones similares y a pHs superiores a 9 el  $\text{OH}^\bullet$  es la especie predominante. Además, en dos publicaciones realizadas por Hazime et al. [89,80] se demostró que la presencia de los radicales sulfatos mejora el porcentaje de degradación del Imazalil, siendo dicha mejora más notoria para pHs ácidos donde la concentración de radicales sulfatos es mayor.

De acuerdo con estos hechos, se decidió llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil en un medio con iones sulfatos y a un pH comprendido entre 6 y 8, en el cual se ha argumentado anteriormente que las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  trabajan de manera óptima. Siguiendo estas indicaciones, se utilizó un electrolito compuesto por sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 0.1 M. El sulfato de sodio es una sal iónica ampliamente conocida y utilizada en electroquímica como soluto en electrolitos acuosos. Se seleccionó una concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M con el objetivo de no introducir más variables en relación con el estudio llevado a cabo anteriormente en  $\text{NaOH}$  0.1 M. Además, utilizar una concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M tiene la ventaja añadida de que el pH de la disolución se sitúa dentro del rango de pH óptimo (aproximadamente en 6.2) determinado anteriormente, por lo que no fue necesario ajustar el pH con ningún reactivo que pudiera interferir en los resultados obtenidos.

En consecuencia, se llevó a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M durante 6 horas en las mismas condiciones descritas durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{NaOH}$  0.1 M, obteniéndose un porcentaje de degradación del 51 %, el cual fue superior al

porcentaje de degradación obtenido sin la presencia de iones sulfatos en el rango de pH óptimo entre 6 y 8 (40 – 42 %), verificando así que en presencia de iones sulfato ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M) la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil mejora.

Por tanto, a continuación se llevó a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M (pH  $\approx$  6.2) durante 24 horas.

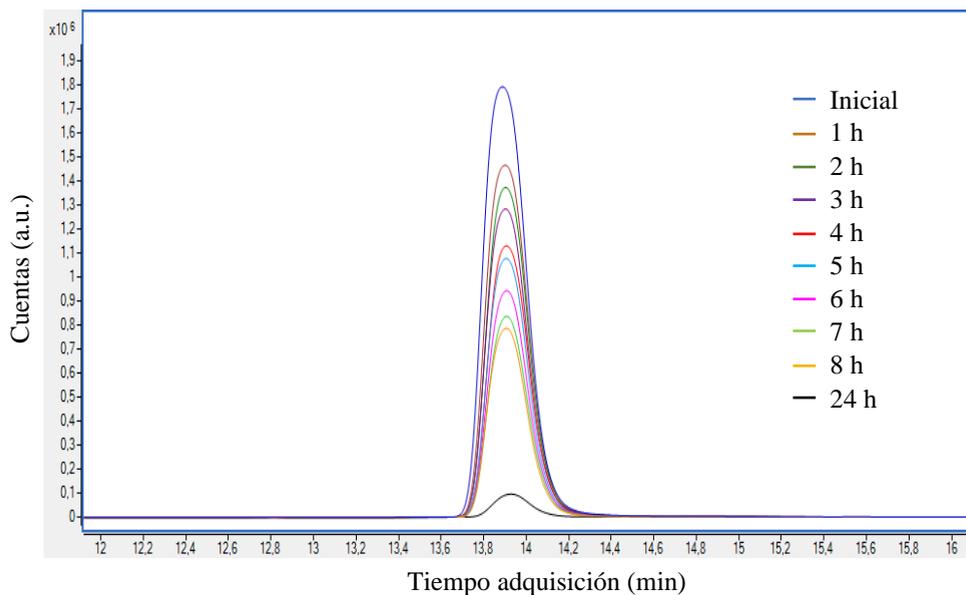
#### 4.4.2.3. Degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en el medio óptimo ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M)

Una vez determinado el medio óptimo para realizar la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M) utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM, se llevó a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en un electrolito compuesto por una disolución acuosa con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M (pH = 6.2) en condiciones de iluminación (AM 1.5) a un potencial de 0.6  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  durante 24 horas utilizando las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

Nuevamente, en primer lugar se realizó una recta de calibrado para evaluar la concentración de Imazalil en función de la intensidad registrada por el UHPLC-MS-QTOF. Para ello, se seleccionaron patrones de 1, 5, 8 y 10 ppm de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \text{Área} &= 2538010 \cdot \text{Concentración Imazalil (ppm)} + 1161910 \\ R^2 &= 0.9959 \end{aligned} \quad \text{Ec. 4.16}$$

A continuación, se muestran los resultados obtenidos mediante UHPLC-MS-QTOF durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  en las condiciones expuestas anteriormente. La **Figura 4.70** muestra una ampliación de los picos asociados al Imazalil de los cromatogramas EIC ( $m/z = 297.06$ ).



**Figura 4.70.** Ampliación de los cromatogramas EIC de los picos asociados al Imazalil obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M (pH = 6.2) utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

En la **Figura 4.70** se observa como el área del cromatograma EIC del Imazalil ( $m/z = 297.06$ ) va disminuyendo a lo largo del tiempo hasta que prácticamente no se aprecia al cabo de 24 horas. Por tanto, en estas condiciones de degradación fotoelectrocatalítica la concentración de Imazalil va disminuyendo de forma notoria a lo largo del tiempo.

La **Tabla 4.16** muestra los porcentajes de degradación obtenidos a partir de la Ec. 4.16 al llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

**Tabla 4.16.** Resultados de las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M a lo largo del tiempo utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos, donde “C” es la concentración de la muestra problema, “ $C_{\text{Deg}}$ ” es la concentración degradada y “% Deg” es el porcentaje de degradación.

Tiempo (h)	Área (cuentas)	C (ppm)	$C_{\text{Deg}}$ (ppm)	% Deg.
0	26791961	10.00	0.00	0.0
1	21445366	7.99	2.01	20.1
2	19649555	7.50	2.50	25.0
3	18343431	7.16	2.84	28.4
4	15909401	6.31	3.69	36.9
5	14962150	6.04	3.96	39.6
6	12837171	5.22	4.78	47.8
7	11237424	4.59	5.41	54.1
8	10559721	4.35	5.65	56.5
24	1251209.9	0.04	9.96	99.6

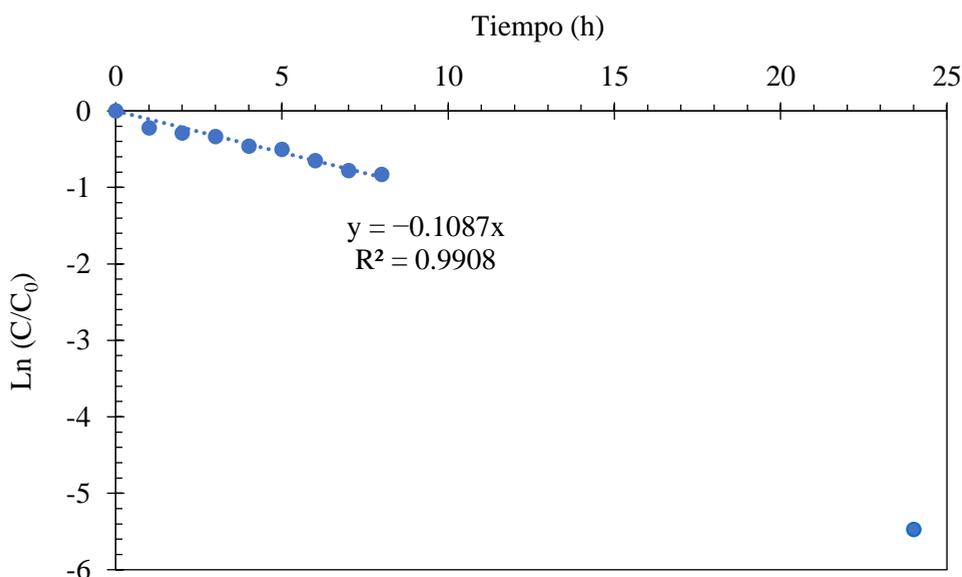
La **Tabla 4.16** muestra que la concentración de Imazalil va disminuyendo considerablemente a lo largo del tiempo durante las 24 horas del ensayo hasta alcanzar un valor prácticamente residual (0.04 ppm), lo que equivaldría a un porcentaje de degradación del 99.6 %. Durante la primera hora del ensayo el porcentaje de degradación aumenta rápidamente (un 20.1 %). Sin embargo, una vez estabilizado el sistema el porcentaje de degradación aumenta más lentamente. Nuevamente, este fenómeno pudo deberse a que al cabo de una hora se produce la saturación de la superficie del fotocatalizador estando ocupados la mayoría de los sitios activos presentes en las nanoestructuras. Por tanto, a partir de una hora de ensayo la degradación estuvo controlada por los procesos de adsorción y desorción del Imazalil sobre la superficie del fotocatalizador.

Tal y como se esperaba, al llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M en lugar de en  $\text{NaOH}$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos se produce un incremento significativo del porcentaje de degradación, concretamente, el porcentaje de degradación aumentó

## Análisis y discusión de resultados

desde un 55.0 % en NaOH 0.1 M hasta un 99.6 % en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M al cabo de 24 horas.

A continuación, se determinó la cinética de la degradación fotoelectrocatalítica mediante la representación del  $\ln(C/C_0)$  frente al tiempo (pseudo-primer orden). La **Figura 4.71** muestra la recta a partir de la cual se pudo obtener la constante de velocidad ( $k'$ ).



**Figura 4.71.** Ajuste de la cinética de pseudo-primer orden para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO como fotoánodos.

Al representar el  $\ln(C/C_0)$  frente al tiempo (**Figura 4.71**) se obtiene una línea recta con una  $R^2$  de 0.9908 cuya pendiente proporciona la constante de velocidad del proceso de degradación del Imazalil en las condiciones de estudio. En este caso, con el fin de conseguir un mejor ajuste se ha omitido el valor de concentración obtenido a las 24 horas puesto que al ser prácticamente cero no se ajustaba bien a la ecuación cinética. La Ec. 4.17 muestra la expresión extraída a partir del ajuste realizado para una cinética de pseudo-primer orden.

$$\ln (C/C_0) = -0.1087 \cdot t \quad \text{Ec. 4.17}$$

$$R^2 = 0.9908$$

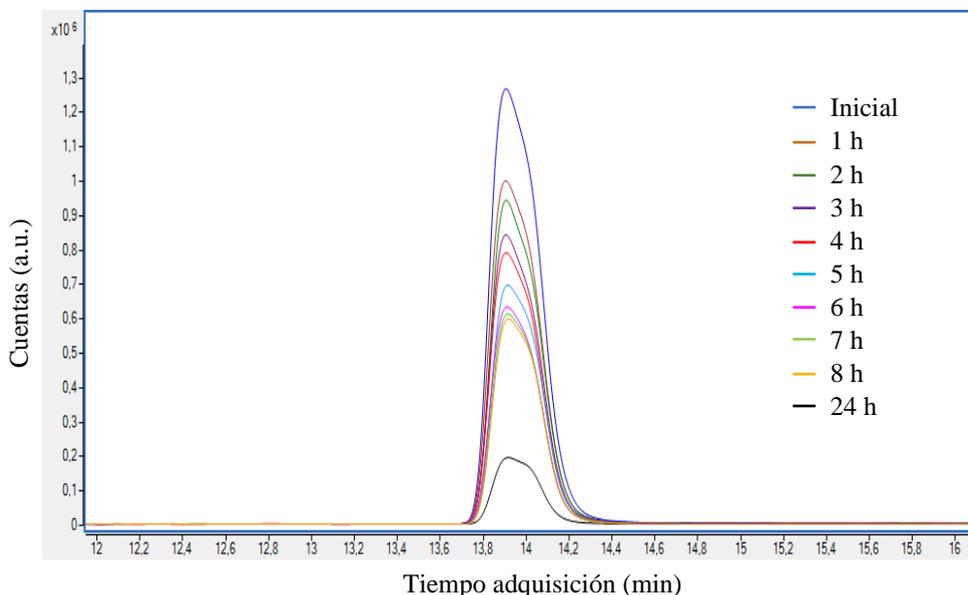
De acuerdo con la Ec. 4.17, la constante de velocidad para la reacción de degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO como fotoánodos fue de 0.1087 h<sup>-1</sup>. En estas condiciones (k' = 0.1087 h<sup>-1</sup>) la velocidad de degradación fue aproximadamente un 186 % superior a la obtenida en NaOH 0.1 M (k' = 0.0512 h<sup>-1</sup>), lo que confirma el mejor comportamiento de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M. Este hecho pudo deberse a dos factores. En primer lugar, a un aumento de la adsorción del Imazalil sobre la superficie del fotocatalizador. Tal y como se comprobó anteriormente, al llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil a un pH óptimo (pH = 6.2) los procesos de adsorción del Imazalil sobre la superficie de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO mejoran considerablemente [76,77,84,90]. En segundo lugar, a la presencia de iones sulfatos en disolución. Tal y como se comentó anteriormente, la presencia de iones sulfatos permite formar radicales sulfatos cuyo potencial redox (2.6 – 3.1 V) es superior al de los radicales hidroxilos (1.8 – 2.7 V), aumentando así la velocidad de degradación del Imazalil [89,80].

Cabe destacar que al llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO la velocidad de degradación del Imazalil en el intervalo de tiempo comprendido entre 8 y 24 horas aumenta, ya que el valor alcanzado a las 24 horas está situado muy por debajo de la pendiente obtenida durante las primeras 8 horas. Este factor denota la estabilidad del fotoelectrocatalizador y una mejora del rendimiento con la estabilización del sistema.

Con el fin de verificar el incremento de la eficiencia durante la degradación fotoelectrocatalítica al emplear Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M y obtener un dato de referencia, también se llevó a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M utilizando nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> como fotoánodos. La **Figura 4.72** muestra una ampliación del pico asociado al Imazalil del cromatograma EIC (m/z = 297.06) obtenido mediante UHPLC-MS-QTOF al llevar a cabo la

## Análisis y discusión de resultados

degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil durante 24 horas en las mismas condiciones expuestas anteriormente.



**Figura 4.72.** Ampliación de los cromatogramas EIC de los picos asociados al Imazalil obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino como fotoánodos.

La **Figura 4.72** muestra una disminución significativa de la concentración de Imazalil al llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica del pesticida en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M durante 24 horas utilizando nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  como fotoánodos.

A continuación, se calculó la concentración exacta de Imazalil en función del tiempo de degradación a partir del área de los picos de los cromatogramas EIC (297.06). Para ello, se utilizó la siguiente recta de calibrado (Ec. 4.18), obtenida a partir de patrones de Imazalil de 1, 5, 8 y 10 ppm en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M:

$$\begin{aligned} \text{Área} &= 2097382 \cdot \text{Concentración Imazalil (ppm)} + 343159 \\ R^2 &= 0.9993 \end{aligned} \quad \text{Ec. 4.18}$$

La **Tabla 4.17** muestra las concentraciones de Imazalil a lo largo del tiempo obtenidas mediante UHPLC-MS-QTOF durante el proceso de degradación

fotocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino como fotoánodos.

**Tabla 4.17.** Resultados de las degradaciones fotocatalíticas de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M a lo largo del tiempo utilizando nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino como fotoánodos, donde “C” es la concentración de la muestra problema, “ $C_{\text{Deg}}$ ” es la concentración degradada y “% Deg” es el porcentaje de degradación.

Tiempo (h)	Área (cuentas)	C (ppm)	$C_{\text{Deg}}$ (ppm)	% Deg.
0	20251085	10.00	0.00	0.0
1	15707159	7.66	2.34	23.4
2	14505051	7.21	2.79	27.9
3	12963964	6.60	3.40	34.0
4	12241591	6.34	3.66	36.6
5	10781249	5.64	4.36	43.6
6	9755467.8	5.09	4.91	49.1
7	9422510.7	5.03	4.97	49.7
8	9135017.9	4.94	5.06	50.6
24	2865699.4	1.46	8.54	85.4

La **Tabla 4.17** muestra como el porcentaje de degradación del Imazalil va aumentando hasta alcanzar un 85.4 % al cabo de 24 horas al utilizar nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  como fotoánodos. La concentración de Imazalil disminuyó desde 10 hasta 1.46 ppm durante el transcurso del ensayo. En comparación con el porcentaje de degradación obtenido al emplear un electrolito compuesto por  $\text{NaOH}$  0.1 M (26.3 %), la eficiencia del proceso de degradación del Imazalil aumentó en un 225 % al llevar a cabo la degradación fotocatalítica en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M en lugar de  $\text{NaOH}$  0.1 M. Tras estos ensayos se verificó que el medio de degradación influye considerablemente durante el proceso de degradación fotocatalítica de pesticidas.

Además, en la **Tabla 4.17** también se observa que durante la primera hora el porcentaje de degradación del Imazalil aumenta rápidamente. Una vez más, este

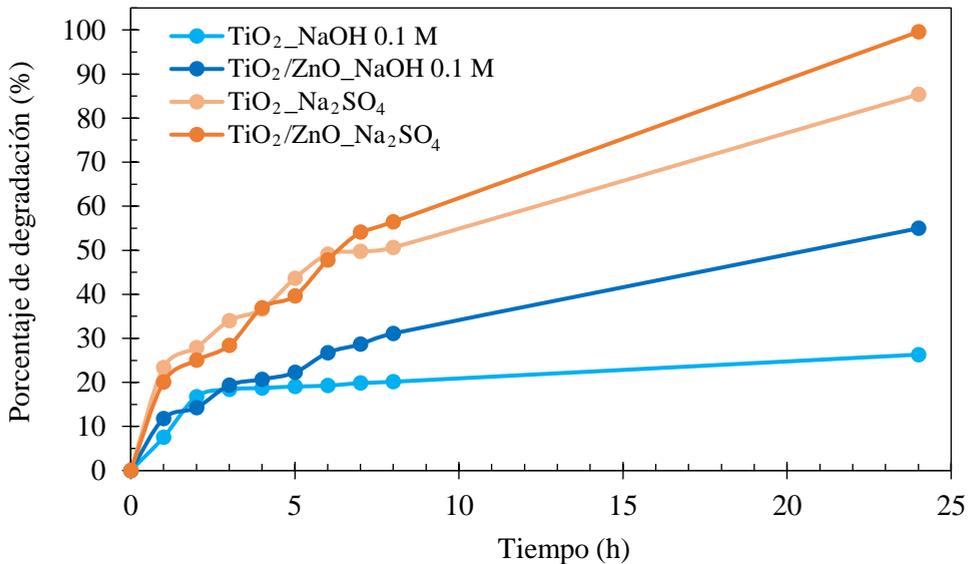
## Análisis y discusión de resultados

---

fenómeno podría deberse a que durante la primera hora de ensayo la proporción de sitios activos es superior a la cantidad de moléculas adsorbidas sobre la superficie del fotocatalizador. Sin embargo, al cabo de una hora la mayoría de los sitios activos disponibles sobre la superficie de las nanoestructuras podrían estar ocupados, por lo que el fotocatalizador estaría saturado y la degradación entraría en una fase de equilibrio controlado por los procesos de adsorción y desorción del Imazalil sobre las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .

A diferencia de lo que ocurrió al utilizar un  $\text{pH} = 13$  ( $\text{NaOH}$  0.1 M), en este caso la saturación de superficie de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se produce a un tiempo similar. Una posible explicación a este fenómeno es que al llevar a cabo la degradación a un  $\text{pH}$  de 6.2 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M) tanto las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  como las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se encuentran en un medio cuyo  $\text{pH}$  es inferior al de sus puntos isoeléctricos ( $\approx 6.5$  para el  $\text{TiO}_2$  y  $\approx 9.5$  para el  $\text{ZnO}$ ), por lo que la influencia de la acumulación de cargas negativas sobre la superficie de los fotoelectrocatalizadores debería ser muy baja y, por tanto, no significativa.

Por otro lado, tal y como cabía esperar, el porcentaje de degradación obtenido al utilizar como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  (99.6 % al cabo de 24 horas) en lugar de nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  (85.4 % al cabo de 24 horas) es superior. Con el fin de realizar un mejor análisis de los resultados obtenidos, la **Figura 4.73** muestra los porcentajes de las degradaciones fotoelectrocatalíticas del Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M y  $\text{NaOH}$  0.1 M en función del tiempo obtenidos al utilizar nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.



**Figura 4.73.** Porcentaje de degradación del Imazalil en NaOH 0.1 M y en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando como fotoánodos nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO como fotoánodos.

Por un lado, en la **Figura 4.73** se observa claramente como al llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil en el medio óptimo (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M), en lugar de utilizar NaOH 0.1 M, el porcentaje de degradación aumenta independientemente del fotoelectrocatalizador empleado (nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> o nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO) y del tiempo de reacción. Además, también se observa que las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO presentan un mejor comportamiento durante la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil que las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>.

Por otro lado, en cuanto a la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil llevada a cabo en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, se observa que durante las primeras 6 horas el porcentaje de degradación obtenido con nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO es muy similar. Sin embargo, para tiempos elevados (24 horas) el porcentaje de degradación de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO aumenta más rápidamente que el de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>. Tal y como se comentó anteriormente, en este caso el efecto de la acumulación de cargas negativas sobre la

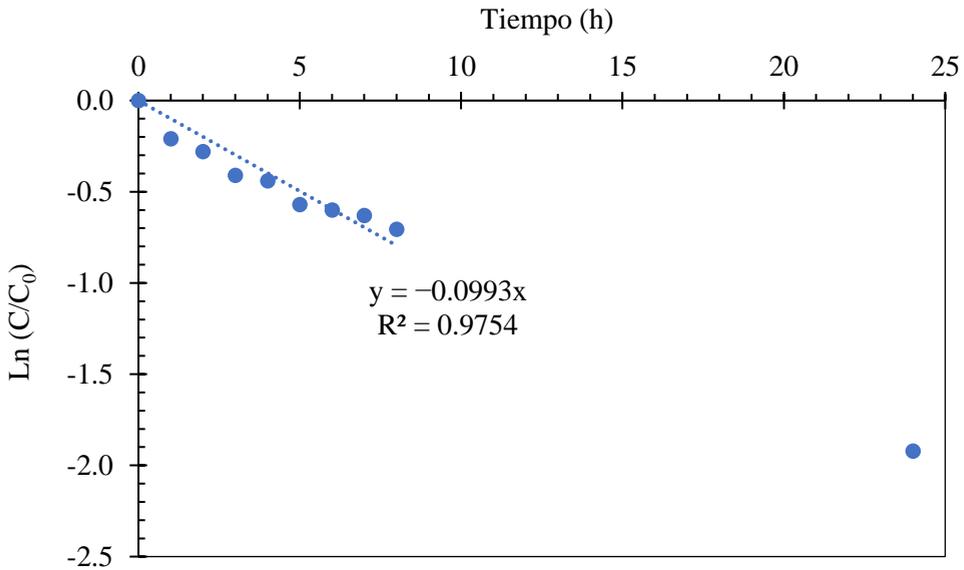
## Análisis y discusión de resultados

---

superficie de las nanoestructuras no es significativo debido a que el pH de la disolución ( $\approx 6.2$ ) es inferior al punto isoeléctrico de los fotoelectrocatalizadores, por lo que el mayor porcentaje de degradación que presentan las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  para tiempos largos podría estar relacionado con una menor desactivación del fotocatalizador. Por tanto, el mayor porcentaje de degradación obtenido al utilizar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  en lugar de nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  podría deberse a que su actividad fotoelectrocatalítica descendería más lentamente que en el caso de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .

Este fenómeno podría estar relacionado con la rugosidad que presentan los fotoelectrocatalizadores. Tal y como se detalló en el apartado “4.3.3.2. Caracterización morfológica, química y estructural”, las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  poseen mayor rugosidad ( $S_a = 80$ ) que las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  ( $S_a = 33$ ), por lo que la accesibilidad del Imazalil a los sitios activos de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  es mucho mayor que la de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ . Este hecho haría que la proporción de moléculas que pueden ser adsorbidas sobre la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  sea mayor que la de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ , aumentando así la velocidad de degradación del Imazalil. Además, al poseer las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  mayor número de sitios activos disponibles que las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  haría que los procesos de desactivación les influyeran en menor medida, por lo que la actividad fotoelectrocatalítica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  podría estar disminuyendo más lentamente que en el caso de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .

A continuación, la **Figura 4.74** muestra la representación del  $\ln(C/C_0)$  frente al tiempo (pseudo-primer orden) a partir de la cual se obtuvo la constante de velocidad de la reacción.



**Figura 4.74.** Ajuste de la cinética de pseudo-primer orden para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino como fotoánodos.

La **Figura 4.74** muestra que la degradación fotoelectroquímica de Imazalil utilizando nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  se ajusta a una cinética de pseudo-primer orden con un  $R^2$  de 0.9754. La Ec. 4.19 muestra la expresión cinética obtenida a partir de la degradación fotoelectroquímica llevada a cabo.

$$\ln(C/C_0) = -0.0993 \cdot t \quad \text{Ec. 4.19}$$

$$R^2 = 0.9754$$

Como resultado, se obtuvo que la constante de velocidad para la reacción de degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino como fotoánodos fue de  $0.0993 \text{ h}^{-1}$ . Tal y como cabía esperar, la constante de velocidad al utilizar nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  ( $0.1087 \text{ h}^{-1}$ ) fue superior a la obtenida con nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino ( $0.0993 \text{ h}^{-1}$ ).

## Análisis y discusión de resultados

A modo de resumen, la **Tabla 4.18** muestra los resultados obtenidos durante las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en NaOH 0.1 M y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M utilizando tanto nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> como nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO.

**Tabla 4.18.** Porcentajes de degradación tras 24 horas (%<sub>Deg</sub>) y constantes de velocidad (k') obtenidos durante las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en NaOH 0.1 M y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M.

Medio	Nanoesponjas de TiO <sub>2</sub>		Nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO	
	% <sub>Deg</sub>	k' (h <sup>-1</sup> )	% <sub>Deg</sub>	k' (h <sup>-1</sup> )
NaOH 0.1 M	26.3	0.0043	55.0	0.0512
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M	85.4	0.0993	99.6	0.1087

La **Tabla 4.18** muestra que la velocidad de degradación del Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M (pH 6.2) es mucho mayor que la obtenida en NaOH 0.1 M (pH 13) tanto para las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino como para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO. Además, también muestra que la velocidad de degradación es mayor al utilizar nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO en lugar de nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>, independientemente del medio de reacción. Por tanto, para maximizar la eficiencia de la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil es necesario llevar a cabo el proceso utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO en un medio con presencia de iones sulfato cuyo pH sea el óptimo (pH 6 – 8).

Por último, se realizó un estudio sobre los intermedios de reacción y las posibles rutas de degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil en las condiciones óptimas seleccionadas, es decir, llevando a cabo la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO.

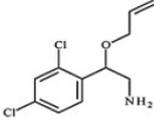
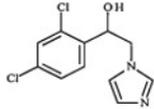
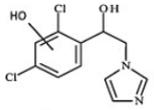
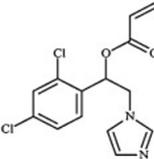
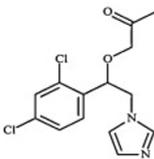
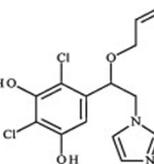
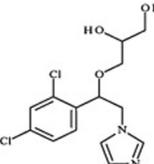
#### 4.4.2.4. Rutas de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M (pH 6.2)

En este apartado se analizarán los intermedios formados y las rutas de degradación obtenidas al llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M en condiciones de iluminación (AM 1.5) a un potencial de 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub> utilizando como fotoánodos 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.

Los intermedios de reacción se identificaron mediante UHPLC-MS-QTOF a partir de las muestras degradadas en función del tiempo. Para ello, se realizó una búsqueda bibliográfica identificando las m/z de los compuestos intermedios derivados del Imazalil. La **Tabla 4.19** muestra los intermedios de reacción que se pudieron identificar mediante UHPLC-MS-QTOF utilizando el método de análisis expuesto en el apartado “3.4.2.2. Seguimiento de la degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas” del “Capítulo 3. Metodología experimental”.

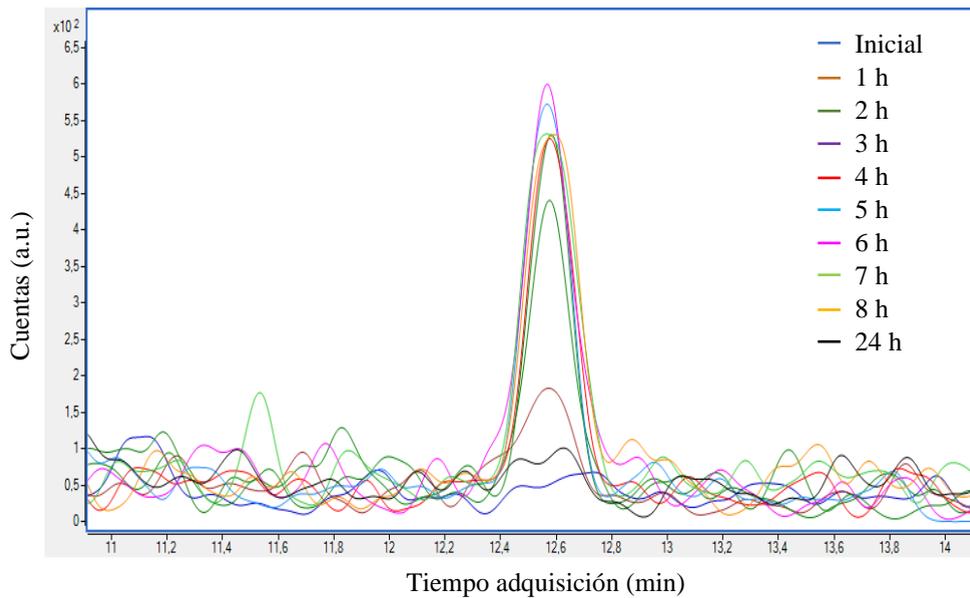
## Análisis y discusión de resultados

**Tabla 4.19.** Intermedios de reacción obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO como fotoánodos.

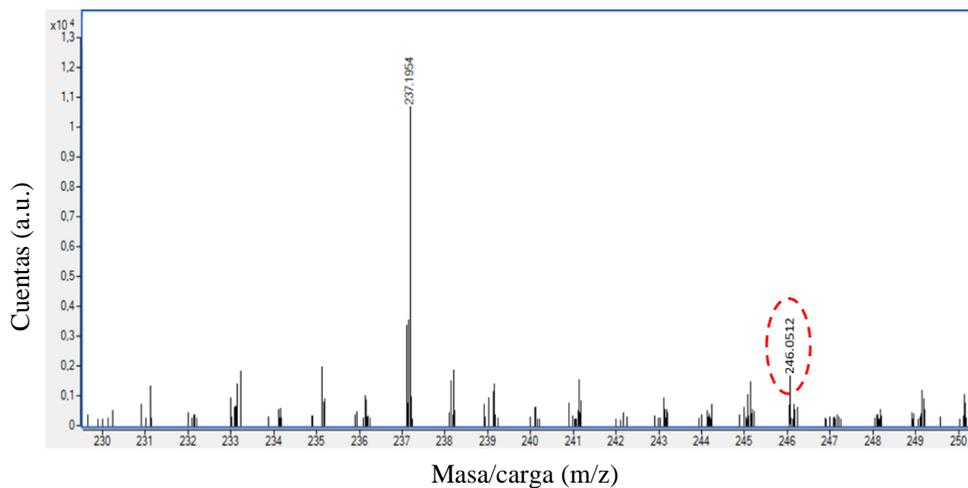
Nº	Estructura	Nombre del compuesto	m/z (M + H) <sup>+</sup>	Tiempo de retención (min)
1		2-(aliloxi)-2-(2,4-diclorofenil)etanamina	246.05	12.6
2		1-(2,4-diclorofenil)-2-(1H-imidazol-1-il)etanol	257.02	9.6
3		2,6-dicloro-3-(1-hidroxi-2-(1H-imidazol-1-il)etil)fenol	273.06	13.2
4		acrilato de 1-(2,4-diclorofenil)-2-(1H-imidazol-1-il)etilo	311.04	12.6
5		1-(1-(2,4-diclorofenil)-2-(1H-imidazol-1-il)etoxy)propan-2-ona	313.03	12.6
6		5-(1-(aliloxi)-2-(1H-imidazol-1-il)etil)-2,4-diclorobenceno-1,3-diol	329.04	9.8
7		3-(1-(2,4-diclorofenil)-2-(1H-imidazol-1-il)etoxy)propano-1,2-diol	331.06	9.8

La **Tabla 4.19** muestra la estructura de los intermedios de reacción que se identificaron durante el proceso de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil, su valor de  $m/z$  y el tiempo de retención al cual son identificados mediante el UHPLC-MS-QTOF. El **intermedio 1** viene dado por una fragmentación del Imazalil sin la presencia del anillo de imidazol ( $m/z = 69$ ), pero con un átomo de nitrógeno en su lugar. Al igual que el intermedio 1, el **intermedio 2** se identificó como una fragmentación del Imazalil con una pérdida de  $m/z = 41$  correspondiente al compuesto  $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$ . A continuación, el **intermedio 3** es similar al intermedio 2, pero con la adición de un radical hidroxilo. En cuanto a los **intermedios 4 y 5**, se trata de compuestos monohidroxilados derivados del Imazalil. Por último, los **intermedios 6 y 7** son productos dihidroxilados, el intermedio 6 posee ambos hidroxilos en el anillo de benceno, mientras que el intermedio 7 los posee en el doble enlace del compuesto.

A continuación, se mostrarán los cromatogramas EIC y los espectros de masas que se obtuvieron para cada uno de los intermedios identificados mediante UHPLC-MS-QTOF durante la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M. El cromatograma EIC identificará un valor de  $m/z$  en todo el rango de tiempo estudiado, mientras que el espectro de masas identificará todos los valores de  $m/z$  que se dan para un tiempo dado. La **Figura 4.75** muestra los resultados obtenidos en función del tiempo de degradación para el **intermedio 1** ( $m/z = 246.05$ ).



(a)



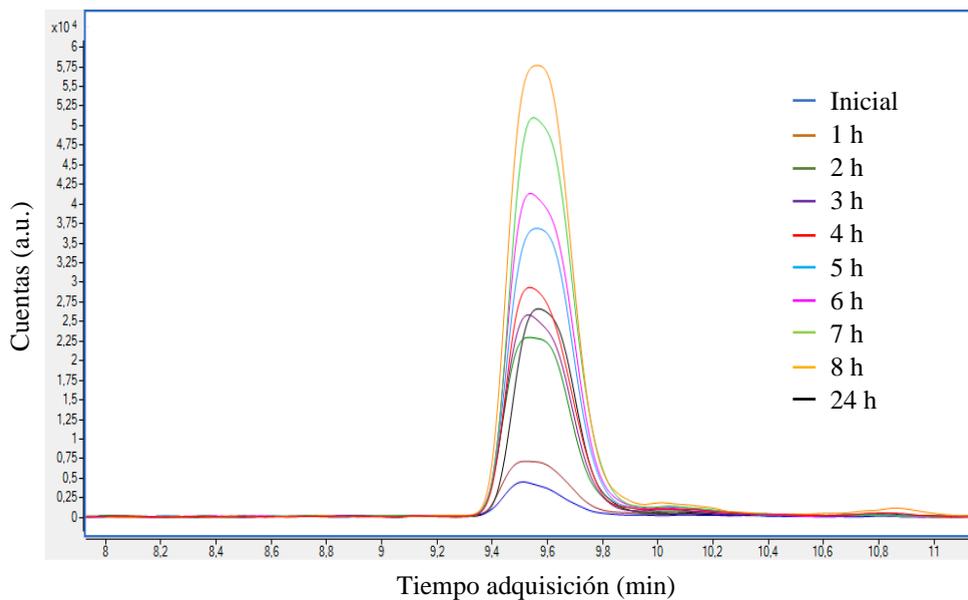
(b)

**Figura 4.75.** (a) Cromatograma EIC para  $m/z = 246.05$  (intermedio 1) y (b) espectro de masas para un tiempo de 12.6 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

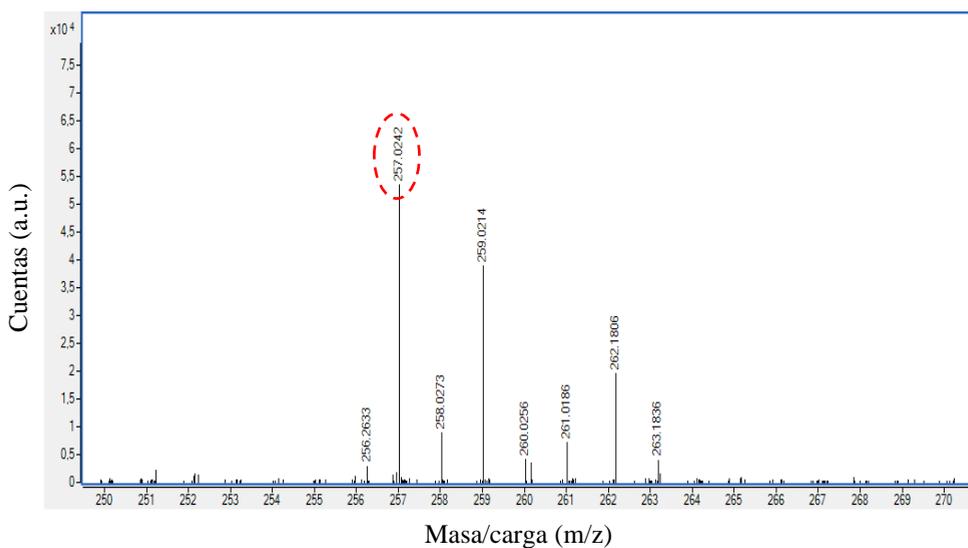
La **Figura 4.75 (a)** muestra que la concentración del intermedio 1 aumenta a medida que avanza el tiempo de degradación hasta alcanzar una concentración máxima a las 6 horas, a partir de la cual la concentración del intermedio 1 comienza a disminuir hasta que prácticamente desaparece al cabo de 24 horas. Este fenómeno pudo deberse a que el compuesto se degradó en moléculas más pequeñas. Por otro lado, en la **Figura 4.75 (b)** aparece indicado el valor de  $m/z$  del intermedio 1 para un tiempo de 12.6 minutos, lo que verifica para ese tiempo concreto el intermedio 1 está presente.

A continuación, la **Figura 4.76** muestra los resultados obtenidos en función del tiempo de degradación para el **intermedio 2** ( $m/z = 257.02$ ).

## Análisis y discusión de resultados



(a)

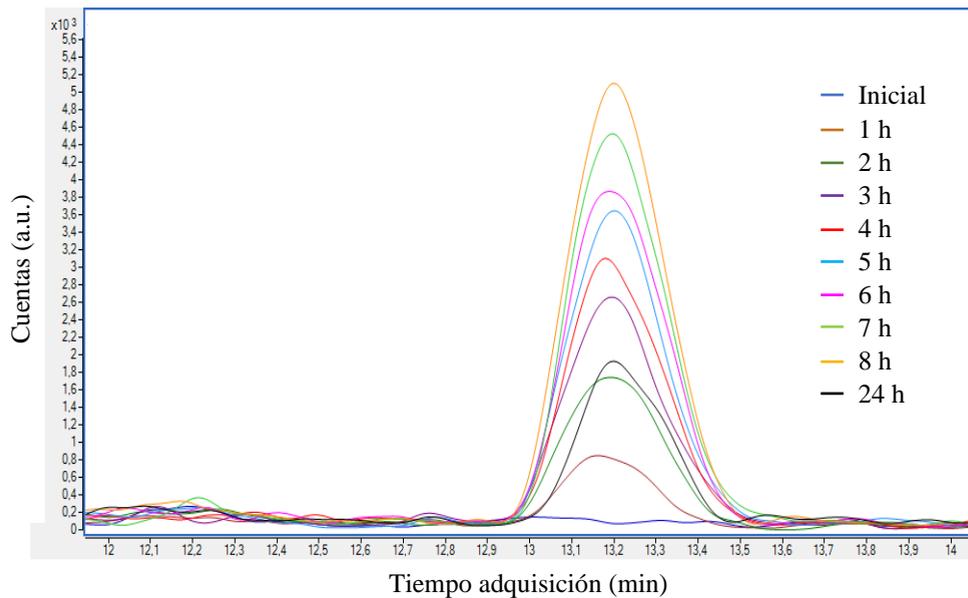


(b)

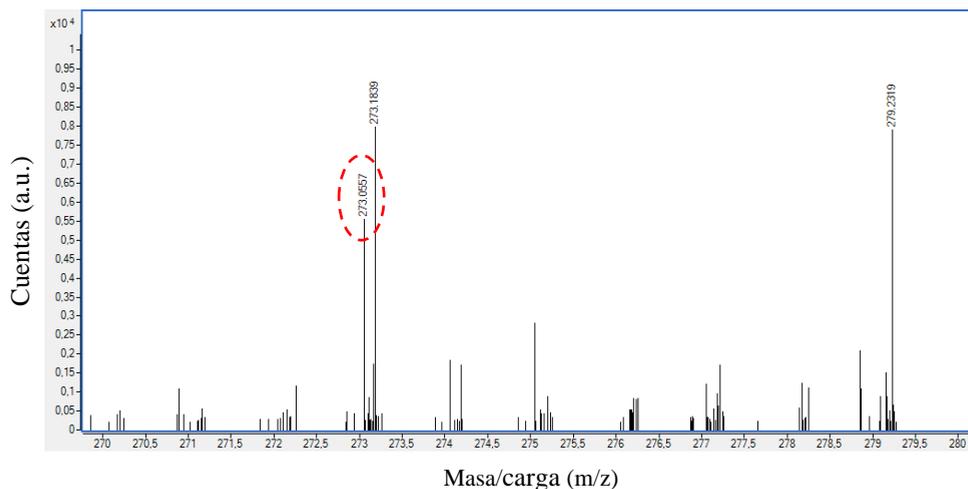
**Figura 4.76.** (a) Cromatograma EIC para  $m/z = 257.02$  (intermedio 2) y (b) espectro de masas para un tiempo de 9.6 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

En este caso, la **Figura 4.76 (a)** muestra que la concentración del intermedio 2 aumenta a medida que transcurre el proceso de degradación hasta llegar a un valor máximo al cabo de 8 horas. Sin embargo, para un tiempo de 24 horas se observa que la concentración del intermedio 2 ha disminuido aproximadamente dos terceras partes con respecto a la concentración obtenida para un tiempo de degradación de 8 horas. Por tanto, al igual que ocurría anteriormente, el intermedio 2 pudo haberse degradado en compuestos más pequeños en el intervalo de tiempo comprendido entre 8 y 24 horas. Por otro lado, la **Figura 4.76 (b)** se empleó para verificar que el pico obtenido para un tiempo de retención de 9.6 minutos estaba relacionado con la presencia del intermedio 2 de  $m/z = 257.02$ .

La **Figura 4.77** muestra los resultados obtenidos en función del tiempo de degradación para el **intermedio 3** ( $m/z = 273.06$ ).



(a)

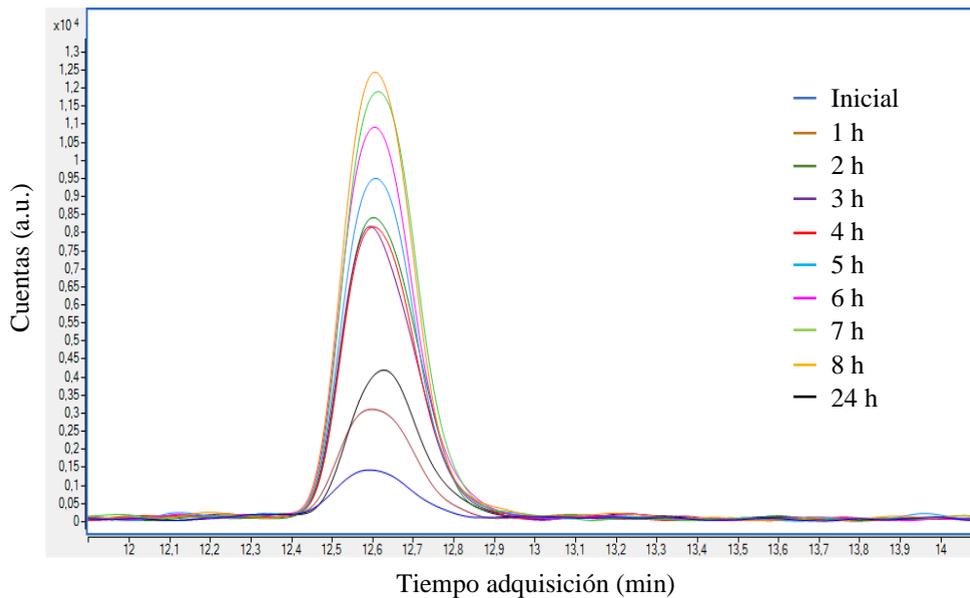


(b)

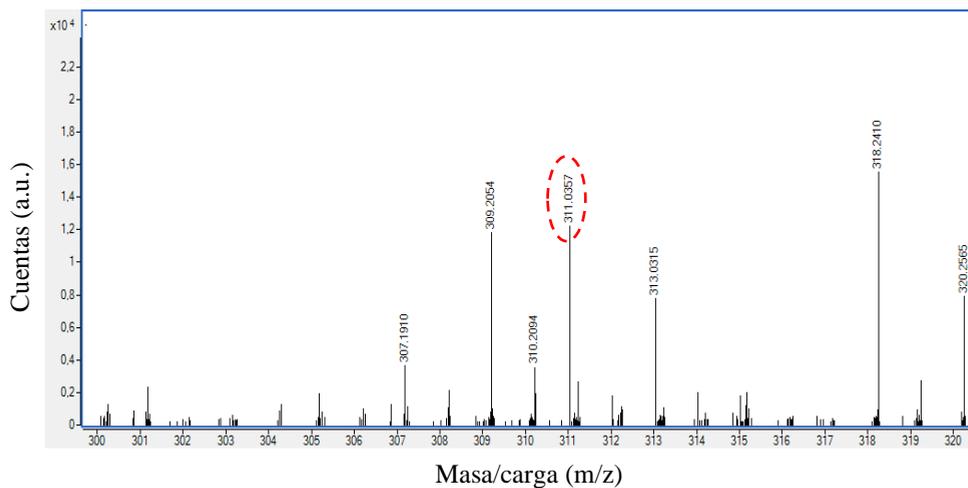
**Figura 4.77.** (a) Cromatograma EIC para  $m/z = 273.06$  (intermedio 3) y (b) espectro de masas para un tiempo de 13.2 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

En la **Figura 4.77 (a)** se observa una situación similar a la mostrada en la **Figura 4.76 (a)**. La concentración del intermedio 3 aumenta a medida que transcurre la degradación hasta alcanzar un máximo al cabo de 8 horas. Sin embargo, a las 24 horas la concentración del intermedio 3 disminuye hasta aproximadamente una tercera parte, lo que podría deberse nuevamente a que el intermedio 3 se ha degradado en el intervalo de tiempo comprendido entre 8 y 24 horas. Por otro lado, con la **Figura 4.77 (b)** se corroboró que para un tiempo de retención de 13.2 minutos aparece el valor de  $m/z = 273.06$ .

A continuación, dada su similitud, se estudiarán en conjunto los intermedios 4 y 5. La **Figura 4.78** muestra los resultados obtenidos en función del tiempo de degradación para el **intermedio 4** ( $m/z = 311.04$ ).



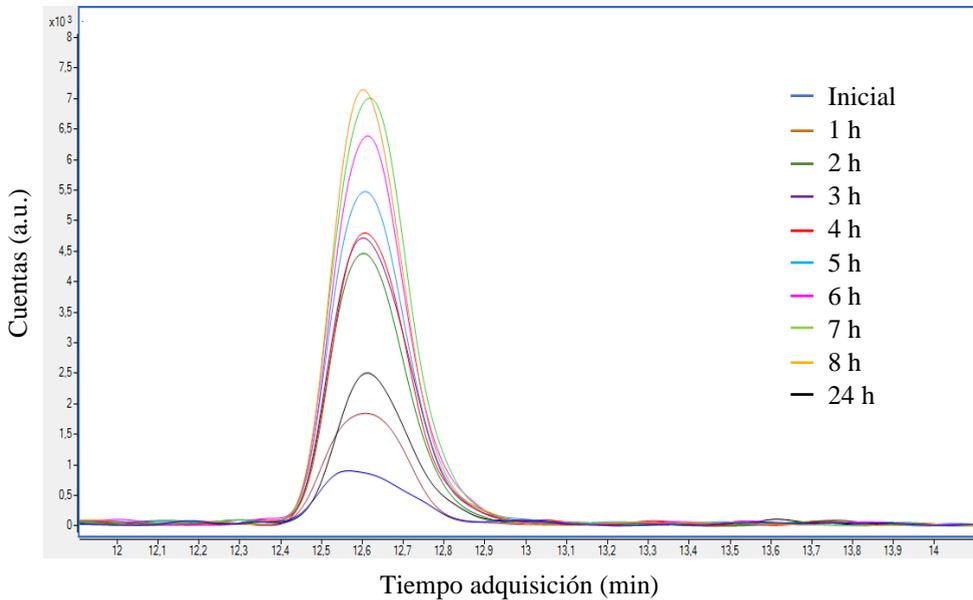
(a)



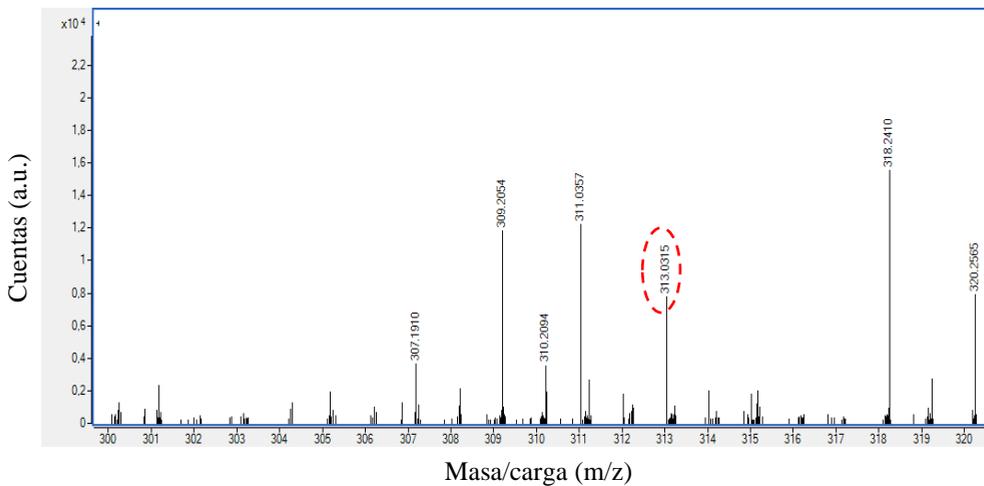
(b)

**Figura 4.78.** Cromatograma EIC para  $m/z = 311.04$  (intermedio 4) y (b) espectro de masas para un tiempo de 12.6 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

La **Figura 4.79** muestra los resultados obtenidos en función del tiempo de degradación para el **intermedio 5** ( $m/z = 313.03$ ).



(a)



(b)

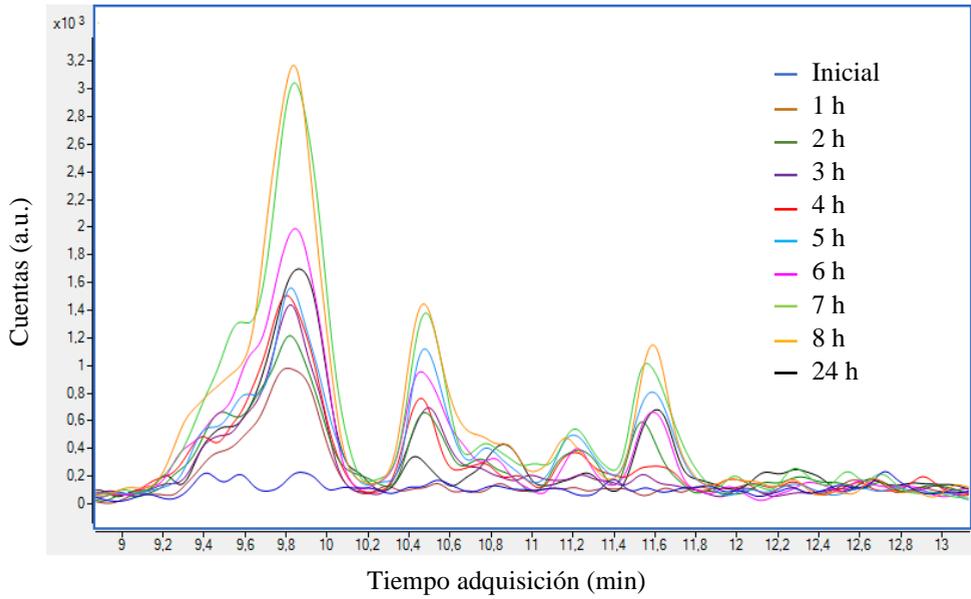
**Figura 4.79.** Cromatograma EIC para  $m/z = 313.03$  (intermedio 5) y (b) espectro de masas para un tiempo de 12.6 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

## Análisis y discusión de resultados

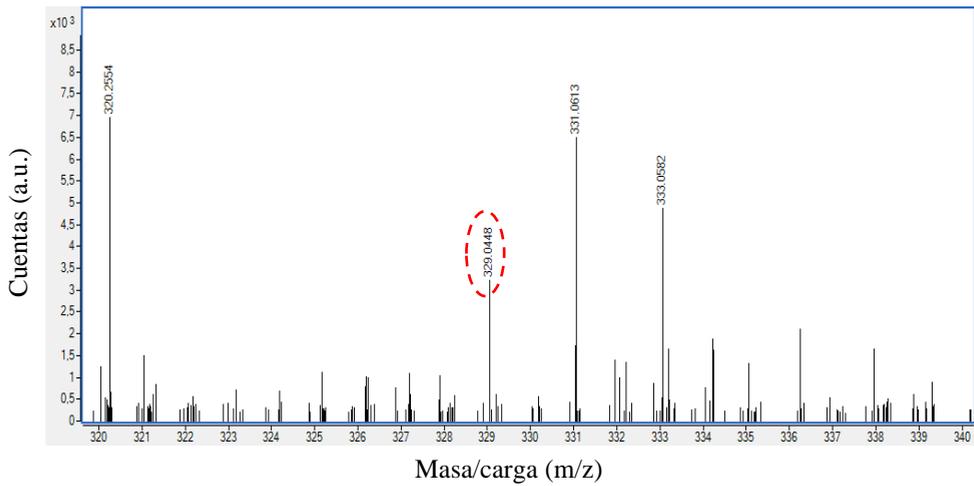
---

Al igual que ocurrió para los intermedios 2 y 3, en las **Figuras 4.78 (a) y 4.79 (a)** se observa que la concentración de los intermedios 4 y 5 aumenta a medida que aumenta el tiempo de degradación hasta alcanzar un máximo a las 8 horas para, finalmente, descender hasta una cuarta parte aproximadamente a las 24 horas. Nuevamente, los resultados parecen indicar que en el intervalo de tiempo comprendido entre 8 y 24 horas se produjo la degradación fotoelectrocatalítica de los intermedios 4 y 5 en productos más pequeños, a pesar de que no fue posible identificarlos mediante UHPLC-MS-QTOF. Por otro lado, en las **Figuras 4.78 (b) y 4.79 (b)** se muestra el valor de  $m/z$  para los intermedios 4 y 5, respectivamente, para un tiempo de retención de 12.6 minutos. Los espectros de masas permiten verificar que el pico obtenido está relacionado con la presencia de los compuestos intermedios.

Finalmente, dada la similitud de los intermedios 6 y 7 también se analizarán conjuntamente. La **Figura 4.80** muestra los resultados obtenidos en función del tiempo de degradación para el **intermedio 6** ( $m/z = 329.04$ ).



(a)

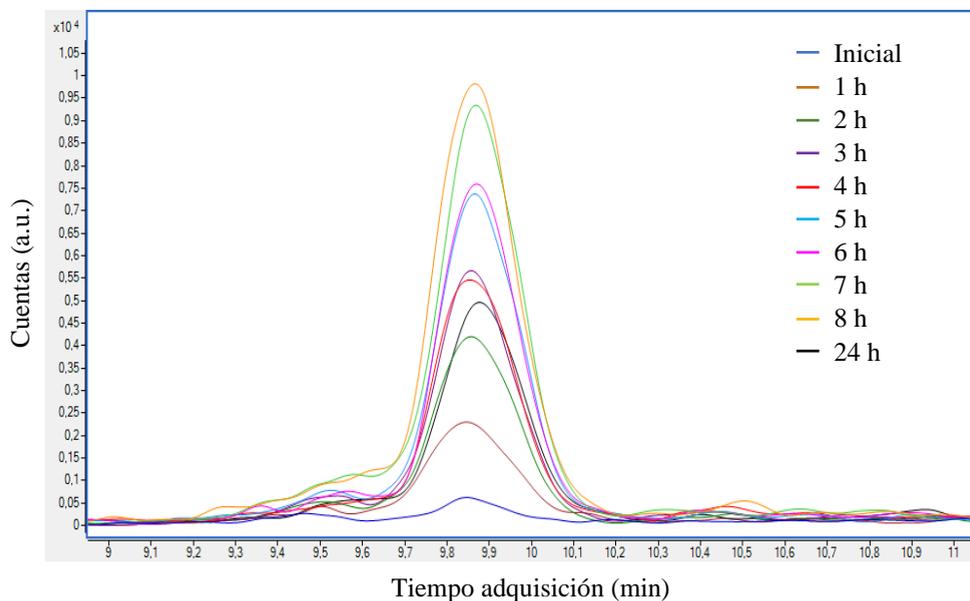


(b)

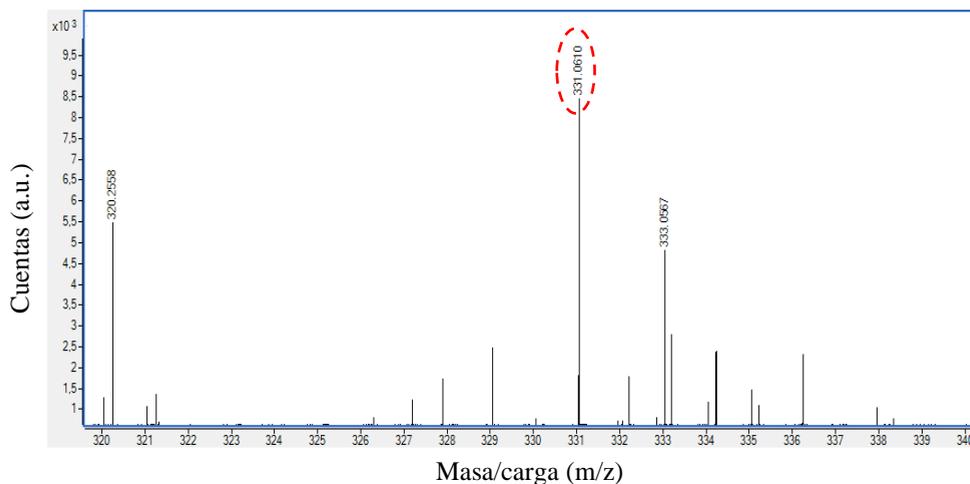
**Figura 4.80.** Cromatograma EIC para  $m/z = 329.04$  (intermedio 6) y (b) espectro de masas para un tiempo de 9.8 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

## Análisis y discusión de resultados

La **Figura 4.81** muestra los resultados obtenidos en función del tiempo de degradación para el **intermedio 7** ( $m/z = 331.06$ ).



(a)



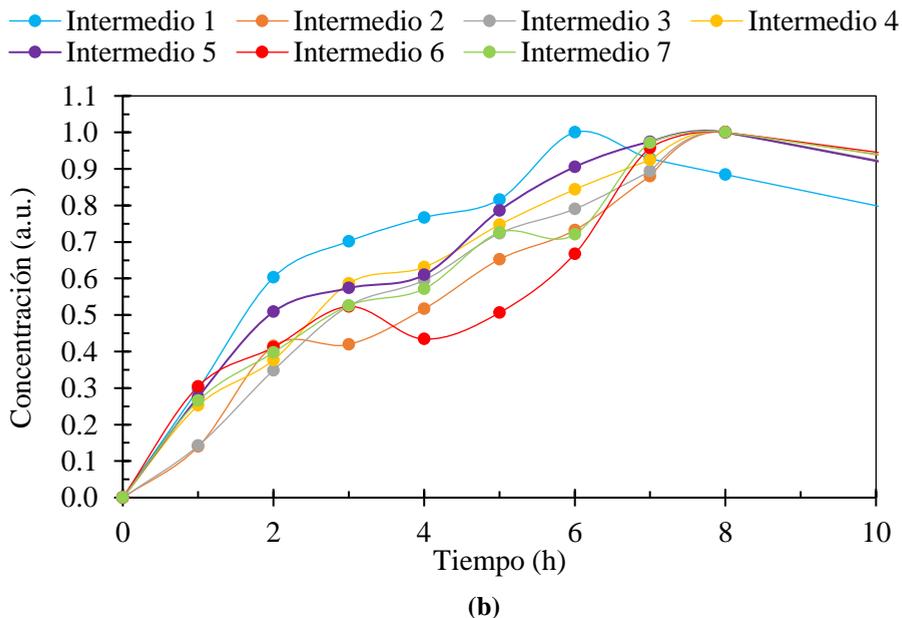
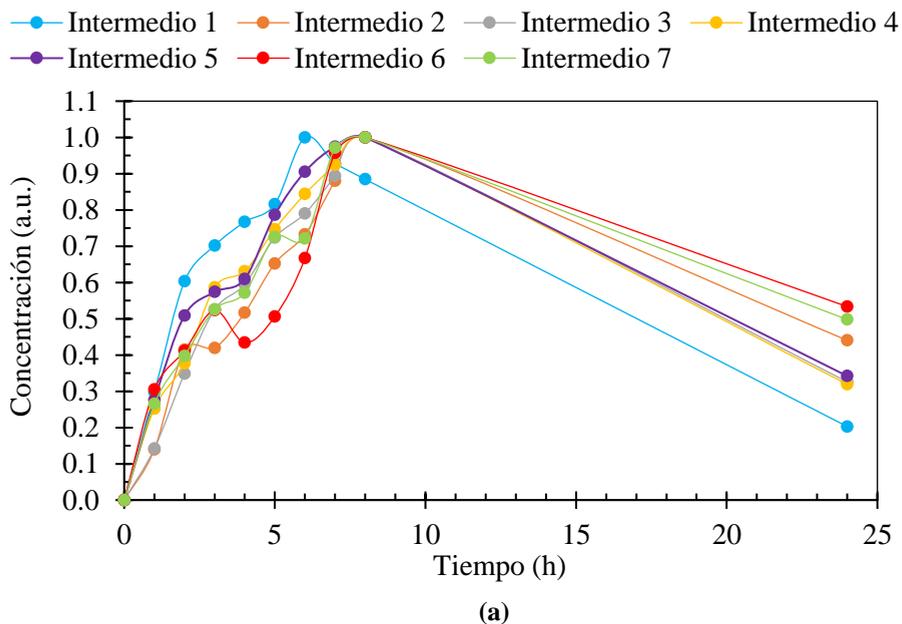
(b)

**Figura 4.81.** Cromatograma EIC para  $m/z = 331.06$  (intermedio 7) y (b) espectro de masas para un tiempo de 9.8 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

En cuanto a los intermedios 6 y 7, vuelve a observarse la misma tendencia que para el resto de los intermedios analizados. La concentración de los intermedios aumenta a medida que avanza el tiempo de degradación hasta llegar a un valor máximo, en ambos casos el valor máximo se alcanza a las 8 horas. Sin embargo, a las 24 horas la concentración de los intermedios es mucho más baja que la obtenida a las 8 horas, para los intermedios 6 y 7 disminuye hasta aproximadamente la mitad de la concentración máxima alcanzada previamente. Por tanto, estos resultados hacen indicar que a pesar de que no se pudieron identificar compuestos de menor tamaño, los intermedios también fueron degradados durante el proceso de degradación fotoelectrocatalítica. Destacar que para el intermedio 6 se obtuvieron varios picos asociados al  $m/z = 329.04$ .

Por otro lado, las **Figuras 4.80 (b) y 4.81 (b)** muestran los espectros de masas de los intermedios 6 y 7, respectivamente, para un tiempo de retención de unos 9.8 minutos. En ambos casos se pudo identificar el valor de  $m/z$  de los intermedios estudiados,  $m/z = 329.04$  para el intermedio 6 (**Figura 4.80 (b)**) y  $m/z = 331.06$  para el intermedio 7 (**Figura 4.81 (b)**). se

A continuación, se estimó la concentración de los intermedios a lo largo del tiempo a partir de las áreas de los picos obtenidos mediante los cromatogramas EIC. La estimación se realizó siguiendo la metodología expuesta en el apartado “3.4.2.3. *Determinación de las cinéticas de degradación*” del “*Capítulo 3. Metodología experimental*”. Puesto que no es posible obtener rectas de calibrado de los compuestos intermedios, su concentración se cuantificó en base a la muestra de mayor área de los picos asociados a cada intermedio, obteniéndose porcentajes de concentraciones en tanto por uno con respecto al pico de mayor área (Ec. 3.27). La **Figura 4.82 (a)** muestra la estimación de la evolución de la concentración de los intermedios 1 a 7 durante el proceso degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M llevado a cabo durante 24 horas utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos. La **Figura 4.82 (b)** muestra una ampliación de los resultados obtenidos durante las 10 primeras horas de degradación.



**Figura 4.82.** (a) Evolución de la concentración de los intermedios a lo largo del tiempo identificados durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos y (b) una ampliación de las 10 primeras horas.

Antes de comenzar con el análisis cabe recordar que los resultados mostrados en la **Figura 4.82** no se corresponden con concentraciones reales sino con concentraciones estimadas en base a la concentración máxima encontrada para cada intermedio identificado. Por tanto, durante este análisis no se hablará de concentraciones netas sino que se hablará de velocidades de formación y degradación y de porcentajes de degradación y formación respecto a la concentración máxima analizada de cada intermedio.

La **Figura 4.82 (a)** muestra los resultados de los compuestos intermedios obtenidos a lo largo del tiempo durante las 24 horas de degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil. En cuanto a las velocidades de formación de los intermedios, la **Figura 4.82 (b)** muestra que el intermedio 1 no solo es el más rápido en degradarse sino que también es el más rápido en formarse, hasta alcanzar una concentración máxima a partir de la cual comienza a degradarse. En la **Figura 4.82 (b)** se observa que durante la primera hora de degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil los intermedios 1, 4, 5, 6 y 7 se forman a una velocidad similar, mientras que por otro lado, los intermedios 2 y 3 se forman más lentamente y prácticamente a la misma velocidad. A partir de la primera hora de ensayo, la concentración estimada del intermedio 1 aumenta rápidamente hasta las 6 horas, mientras que la del resto de intermedios aumenta hasta las 8 horas. Durante esas primeras 6 horas, el intermedio 5 es el segundo que más rápido se formó, alcanzando un 90 % de su concentración máxima analizada, seguidos de los intermedios 4 y 3, los cuales alcanzaron un 84 % y un 79 %, respectivamente, respecto de sus concentraciones máximas analizadas. Para ese mismo tiempo de degradación (6 horas), los intermedios 2 y 7 alcanzaron una tasa de formación similar (72 %) respecto de sus concentraciones máximas analizadas. Por último, el compuesto que más lento se formó fue el intermedio 6, el cual alcanzó una concentración del 67 % al cabo de 6 horas respecto de su concentración máxima analizada.

En cuanto a las velocidades de degradación de los intermedios, en la **Figura 4.82 (a)** se puede observar que el compuesto que más rápido se degrada y menor porcentaje final alcanza, respecto de su concentración máxima analizada, es el intermedio 1. Este compuesto fue el único intermedio cuya concentración aumentó únicamente durante las 6 primeras horas, en el resto de casos la concentración de los intermedios

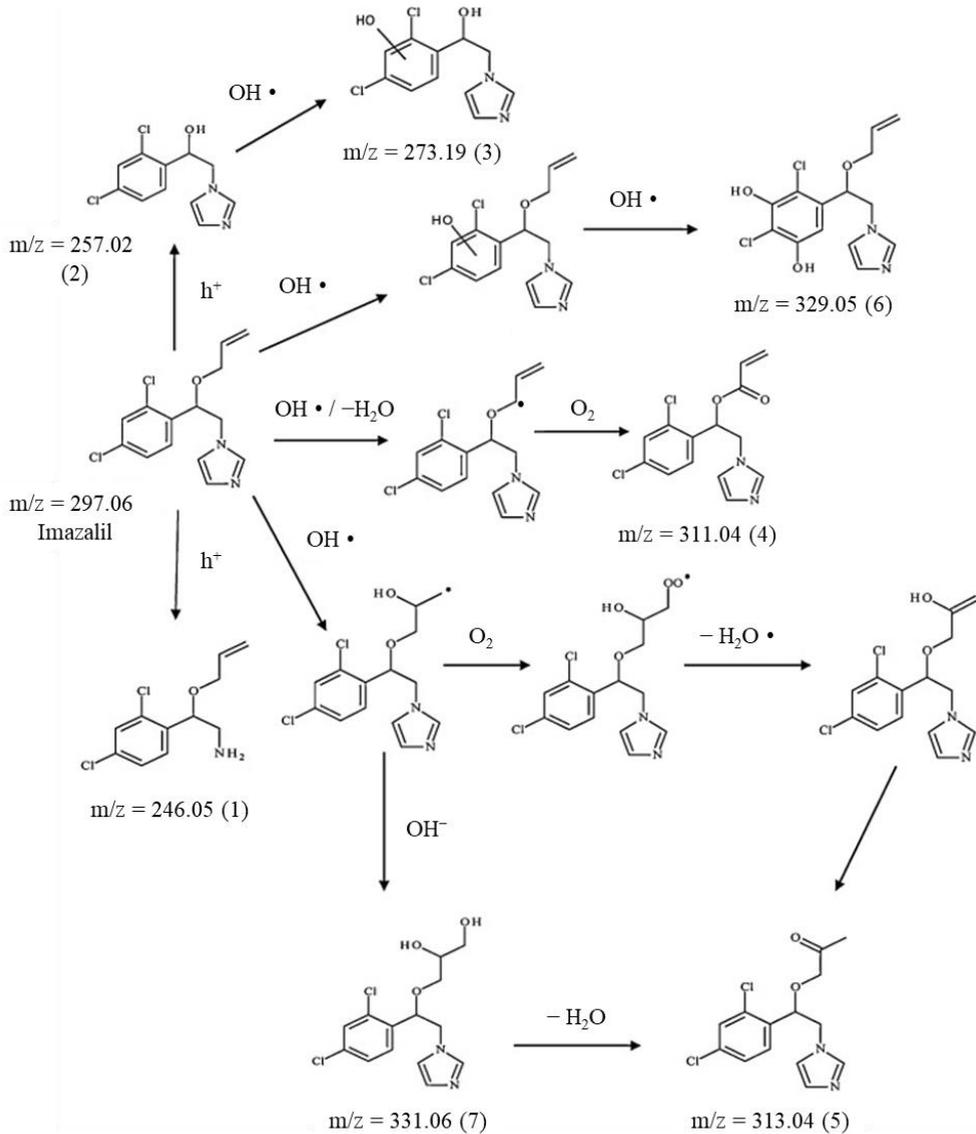
## Análisis y discusión de resultados

---

aumentó durante las 8 primeras horas de ensayo. Puesto que no se realizó un seguimiento de la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil en el intervalo de tiempo comprendido entre 8 y 24 horas se desconoce si la concentración de los intermedios pudo aumentar aún más durante ese periodo de tiempo. En el intervalo de tiempo comprendido entre 6 y 24 horas el intermedio 1 se degradó aproximadamente un 80 % respecto de su concentración máxima alcanzada durante el proceso de degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil. Seguidamente, los intermedios 3, 4 y 5 tuvieron una velocidad de degradación similar pero inferior a la del intermedio 1, alcanzando un porcentaje de degradación al cabo de 24 horas de aproximadamente el 65 % respecto de sus concentraciones máximas analizadas. A continuación, el intermedio 2 tuvo una velocidad de degradación ligeramente inferior que la de los intermedios 3, 4 y 5, alcanzando un porcentaje de degradación final del 56 % respecto de su concentración máxima analizada. Por último, los intermedios cuya velocidad de degradación fue menor al cabo de 24 horas fueron los intermedios 6 y 7, alcanzando un porcentaje de degradación del 47 % y del 50 %, respectivamente, respecto de sus concentraciones máximas analizadas.

A modo de resumen, los compuestos intermedios que más rápido se formaron fueron los intermedios 1 y 5, mientras que los más lentos fueron los intermedios 2, 6 y 7. Por otro lado, el compuesto intermedio cuya degradación fue más rápida y tuvo mayor tasa de degradación, respecto de su concentración máxima analizada, también fue el intermedio 1, siendo los intermedios 6 y 7 los más lentos en degradarse y los que obtuvieron menor tasa de degradación al cabo de 24 horas, respecto de sus concentraciones máximas analizadas.

Por último, en base a los intermedios identificados mediante UHPLC-MS-QTOF durante la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M durante 24 horas utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos se propuso una posible ruta de degradación (**Figura 4.83**).



**Figura 4.83.** Ruta de degradación propuesta durante la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M en condiciones de iluminación (AM 1.5) a un potencial de 0.6  $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos.

## Análisis y discusión de resultados

---

El mecanismo propuesto en la **Figura 4.83** se puede dividir en dos partes, por un lado los procesos mediante los cuales el Imazalil es atacado por huecos ( $h^+$ ) que dan lugar a moléculas más pequeñas y, por otro lado, los procesos mediante los cuales el Imazalil es atacado por radicales hidroxilos ( $OH^\bullet$ ) obteniéndose derivados del Imazalil de peso molecular superior al del compuesto de partida.

Si el ataque se produce por medio de los huecos fotogenerados en la banda de valencia, el  $h^+$  se asociará al anillo de Imidazol produciéndose la separación de éste del resto de la molécula para originar el **intermedio 1**, del mismo modo que se ha comentado anteriormente, este mecanismo de degradación es el más favorable, ya que el intermedio 1 es el compuesto que más rápido se formó. En cambio, si el ataque se produce sobre el doble enlace del Imazalil el compuesto se fragmentará perdiendo un  $m/z$  de 41 correspondiente al  $CH_2-CH=CH_2$  originándose el **intermedio 2**, el cual puede sufrir el ataque de radicales hidroxilos sobre el anillo de benceno para formar el **intermedio 3**. Puesto que el desarrollo del intermedio 3 está condicionado por la formación del intermedio 2, cuya velocidad de formación no es muy elevada, cabe esperar que esta ruta de degradación sea menos favorable que la de los intermedios 1, 4 y 5. Cuando el ataque inicial se produce mediante radicales hidroxilos se formarán los intermedios 4, 5, 6 y 7. En primer lugar, el **intermedio 4** se puede formar por efecto de la abstracción del átomo de hidrógeno del carbono en posición alfa de la función éter, originada por un radical hidroxilo para dar lugar, finalmente, a la formación de una cetona. El **intermedio 5** se puede obtener por hidroxilación del doble enlace en primer lugar, después se produce una adición de oxígeno seguida de una pérdida de  $H_2O^\bullet$  para finalmente llevar a cabo una transformación de alcohol a cetona. Ambos intermedios son muy parecidos y, además, su velocidad de formación es similar, por lo que cabe esperar que ninguno de ellos prevalezca sobre la formación del otro. Por último, los **intermedios 6 y 7** se pueden formar a partir de una dihidroxilación del anillo de benceno y del doble enlace, respectivamente [78-81,89], teniendo ambos una velocidad de formación similar, por lo que ambos podrían ser igual de favorables. Además, de acuerdo con la **Figura 4.82** los intermedios 6 y 7 son los que se degradan más lentamente, con respecto al resto de compuestos identificados durante la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil.

A pesar de que no se han identificado intermedios de menor tamaño, el análisis UHPLC-MS-QTOF de los intermedios de reacción corroboró que su concentración disminuyó significativamente al cabo de 24 horas, lo que hace indicar que los intermedios formados también se degradaron en compuestos de menor tamaño.

Al emplear como fotoánodos las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  seleccionadas como óptimas, es decir, las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM, en la producción de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis y la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil se obtuvieron los siguientes resultados:

- La producción teórica de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis fue de  **$0.793\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$** , lo que equivaldría a una producción de **5.63 litros por día** y metro cuadrado de fotocatalizador en la provincia de Valencia (7.1 horas/día) o lo que es lo mismo unos **2062 litros de hidrógeno anuales** por metro cuadrado de fotoelectrocatalizador.
- El porcentaje de degradación de Imazalil varía en función del pH del medio, obteniéndose un pH óptimo al llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil a **pHs** comprendidos entre **6 y 8**. Además, la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil se ve favorecida por la presencia de iones sulfatos en el medio de reacción. Teniendo en cuenta estos factores se obtuvo un porcentaje de degradación del **99.6 %** al llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en  **$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ }0.1\text{ M}$  (pH 6.2)** durante 24 horas a un potencial de  $0.6\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}(\text{KCl } 3\text{ M})$ .

### 4.5. Bibliografía

- [1] R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, D.M. García-García, J. García-Antón, Enhancement of photoelectrochemical activity for water splitting by controlling hydrodynamic conditions on titanium anodization, *J. Power Sources*. 286 (2015) 224–231. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.174.
- [2] E. Blasco-Tamarit, M.J. Muñoz-Portero, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, The effect of Reynolds number on TiO<sub>2</sub> nanosponges doped with Li<sup>+</sup> cations, *New J. Chem.* 42 (2018) 11054–11063. doi:10.1039/c8nj00800k.
- [3] R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, S. Sánchez-González, J. García-Antón, Photoelectrochemical characterization of anatase-rutile mixed TiO<sub>2</sub> nanosponges, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 18380–18388. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.012.
- [4] R. Sánchez-Tovar, E. Blasco-Tamarit, R.M. Fernández-Domene, B. Lucas-Granados, J. García-Antón, Should TiO<sub>2</sub> nanostructures doped with Li<sup>+</sup> be used as photoanodes for photoelectrochemical water splitting applications?, *J. Catal.* 349 (2017) 41–52. doi:10.1016/j.jcat.2017.03.001.
- [5] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworaluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 74 (2013) 377–406. doi:10.1016/j.mserr.2013.10.001.
- [6] P. Navarro-Gázquez, M. Muñoz Portero, E. Blasco-Tamarit, R. Sánchez-Tovar, R. Fernández-Domene, J. García-Antón, Original Approach to Synthesize TiO<sub>2</sub>/ZnO Hybrid Nanosponges Used as Photoanodes for Photoelectrochemical Applications, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 6441. doi:10.3390/ma14216441.
- [7] R. Sánchez-Tovar, E. Blasco-Tamarit, R.M. Fernández-Domene, M. Villanueva-Pascual, J. García-Antón, Electrochemical formation of novel TiO<sub>2</sub>-ZnO hybrid nanostructures for photoelectrochemical water splitting applications, *Surf. Coatings Technol.* 388 (2020) 125605. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125605.
- [8] E. Blasco-Tamarit, B. Solsona, R. Sánchez-Tovar, D. García-García, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Influence of annealing atmosphere on

- photoelectrochemical response of TiO<sub>2</sub> nanotubes anodized under controlled hydrodynamic conditions, *J. Electroanal. Chem.* 897 (2021) 115579. doi:10.1016/j.jelechem.2021.115579.
- [9] J. Borràs-Ferrís, R. Sánchez-Tovar, E. Blasco-Tamarit, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Effect of Reynolds number and lithium cation insertion on titanium anodization, *Electrochim. Acta.* 196 (2016) 24–32. doi:10.1016/j.electacta.2016.02.160.
- [10] M. Wang, J. Ioccozia, L. Sun, C. Lin, Z. Lin, Inorganic-modified semiconductor TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photocatalysis, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2182–2202. doi:10.1039/c4ee00147h.
- [11] H.W. Cho, K.L. Liao, J.S. Yang, J.J. Wu, Revelation of rutile phase by Raman scattering for enhanced photoelectrochemical performance of hydrothermally-grown anatase TiO<sub>2</sub> film, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 125–132. doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.139.
- [12] L. Lin, Y. Yang, L. Men, X. Wang, D. He, Y. Chai, B. Zhao, S. Ghoshroy, Q. Tang, A highly efficient TiO<sub>2</sub>@ZnO n-p-n heterojunction nanorod photocatalyst, *Nanoscale.* 5 (2013) 588–593. doi:10.1039/c2nr33109h.
- [13] W. Zhang, Y.L. He, M. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, Raman Scattering Study on Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33 (2000) 912. doi:10.1088/0022-3727/33/8/305.
- [14] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042–2047. doi:10.1063/1.356306.
- [15] H. Berger, H. Tang, F. Lévy, Growth and Raman spectroscopic characterization of TiO<sub>2</sub> anatase single crystals, *J. Cryst. Growth.* 130 (1993) 108–112. doi:10.1016/0022-0248(93)90842-K.
- [16] L. Jeffery Minggu, W. Wan Daud, M. Kassim, An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 5233–5244. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.133.
- [17] S.A. Mozaffari, M. Ranjbar, E. Kouhestanian, H. Salar Amoli, M.H. Armanmehr, An investigation on the effect of electrodeposited nanostructured ZnO on the electron transfer process efficiency of TiO<sub>2</sub> based DSSC, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40 (2015) 285–292. doi:10.1016/j.mssp.2015.06.081.

- [18] M. Peleyeju, O. Arotiba, Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4 (2018) 1389–1411. doi:10.1039/C8EW00276B.
- [19] N. Basiron, S. Sreekantan, K.A. Saharudin, Z.A. Ahmad, V. Kumaravel, Improved adhesion of nonfluorinated ZnO nanotriangle superhydrophobic layer on glass surface by spray-coating method, *J. Nanomater.* 2018 (2018) 7824827. doi:10.1155/2018/7824827.
- [20] J.L. Mead, S. Wang, S. Zimmermann, H. Huang, Interfacial adhesion of ZnO nanowires on a Si substrate in air, *Nanoscale.* 12 (2020) 8237–8247. doi:10.1039/d0nr01261k.
- [21] S. Dai, Y. Li, Z. Du, K.R. Carter, Electrochemical Deposition of ZnO Hierarchical Nanostructures from Hydrogel Coated Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) D156–D162. doi:10.1149/2.064304jes.
- [22] C. Yilmaz, U. Unal, Effect of  $Zn(NO_3)_2$  concentration in hydrothermal-electrochemical deposition on morphology and photoelectrochemical properties of ZnO nanorods, *Appl. Surf. Sci.* 368 (2016) 456–463. doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.253.
- [23] H. Chen, L. Zhu, H. Liu, W. Li, Effects of preparing conditions on the nanostructures electrodeposited from the  $Zn(NO_3)_2$  electrolyte containing KCl, *Thin Solid Films.* 534 (2013) 205–213. doi:10.1016/j.tsf.2013.02.060.
- [24] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincot, Temperature effects on ZnO electrodeposition, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2239–2248. doi:10.1016/j.electacta.2004.10.007.
- [25] M. Skompska, K. Zarebska, Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates—a Review, *Electrochim. Acta.* 127 (2014) 467–488. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.049.
- [26] S. Otani, J. Katayama, H. Umemoto, M. Matsuoka, Effect of Bath Temperature on the Electrodeposition Mechanism of Zinc Oxide Film from Zinc Nitrate Solution, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) C551. doi:10.1149/1.2205187.
- [27] S. Jiang, M. Wu, Y. Zhou, Y. Wen, C. Yang, S. Zhang, Effects of electrodeposition conditions on the microstructures of ZnO thin films, *Integr. Ferroelectr.* 88 (2007) 33–43. doi:10.1080/10584580601098563.

- [28] W. Liu, S. Chen, Z. Zhang, T.J. Webster, Antibacterial properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes incorporated with ZnO, *Proc. IEEE Annu. Northeast Bioeng. Conf. NEBEC*. 2014-Decem (2014) 14–15. doi:10.1109/NEBEC.2014.6972858.
- [29] Z. Zhang, Y. Yuan, L. Liang, Y. Cheng, G. Shi, L. Jin, Preparation and photoelectrocatalytic activity of ZnO nanorods embedded in highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode for azo dye degradation, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 517–522. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.118.
- [30] P. Samadipakchin, H.R. Mortaheb, A. Zolfaghari, ZnO nanotubes: Preparation and photocatalytic performance evaluation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 337 (2017) 91–99. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.01.018.
- [31] G. Li, Q. Zhao, H. Yang, Z. Liu, Fabrication and characterization of ZnO-coated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, *Comp. Interf.* 23 (2016) 125–132. doi:10.1080/09276440.2016.1105038.
- [32] N.A.M. Asib, K.A. Juhaizat, M.H. Mamat, M. Rusop, Z. Khusaimi, Influence of different stabilizers to the growth of ZnO nanostructures on TiO<sub>2</sub> seed layer, *AIP Conf. Proc.* 2151 (2019) 020016. doi:https://doi.org/10.1063/1.5124646.
- [33] J.F. Moulder Chastain, Jill., *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minn., 1992.
- [34] A. Pérez-Larios, R. Lopez, A. Hernández-gordillo, F. Tzompantzi, R. Gómez, L.M. Torres-guerra, Improved hydrogen production from water splitting using TiO<sub>2</sub>–ZnO mixed oxides photocatalysts, *100* (2012) 139–143. doi:10.1016/j.fuel.2012.02.026.
- [35] M. Pérez-González, S.A. Tomás, J. Santoyo-Salazar, M. Morales-Luna, Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>–ZnO thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering, *Ceram. Int.* 43 (2017) 8831–8838. doi:10.1016/j.ceramint.2017.04.016.
- [36] R. Liu, H. Ye, X. Xiong, H. Liu, Fabrication of TiO<sub>2</sub>/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property, *Mater. Chem. Phys.* 121 (2010) 432–439. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.02.002.

- [37] W. Liu, P. Su, S. Chen, N. Wang, Y. Ma, Y. Liu, J. Wang, Z. Zhang, H. Li, T.J. Webster, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes with ZnO nanoparticles to achieve antibacterial properties and stem cell compatibility, *Nanoscale*. 6 (2014) 9050–9062. doi:10.1039/c4nr01531b.
- [38] F.K. Konan, B. Hartiti, A. Batan, B. Aka, X-ray diffraction, XPS, and Raman spectroscopy of coated ZnO:Al (1–7 at%) nanoparticles, *E-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.* 17 (2019) 163–168. doi:10.1380/ejsnt.2019.163.
- [39] J. Das, S. Pradhan, R.C. Sahu, D. Mishra, S. Sarangi, B. Nayak, S. Verma, B.K. Roul, Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics, *Phys. B-Condensed Matter - Phys. B.* 405 (2010) 2492–2497. doi:10.1016/j.physb.2010.03.020.
- [40] F. Meng, F. Ge, Y. Chen, G. Xu, F. Huang, Local structural changes induced by ion bombardment in magnetron sputtered ZnO: Al films: Raman, XPS, and XAS study, *Surf. Coatings Technol.* 365 (2018) 2–9. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.04.013.
- [41] N. Kamarulzaman, M.F. Kasim, N. Chayed, Elucidation of the highest valence band and lowest conduction band shifts using XPS for ZnO and Zn<sub>0.99</sub>Cu<sub>0.01</sub>O band gap changes, *Results Phys.* 6 (2016) 217–230. doi:10.1016/j.rinp.2016.04.001.
- [42] A. Ghobadi, T.G. Ulusoy, R. Garifullin, M.O. Guler, A.K. Okyay, A Heterojunction Design of Single Layer Hole Tunneling ZnO Passivation Wrapping around TiO<sub>2</sub> Nanowires for Superior Photocatalytic Performance, *Sci. Rep.* 6 (2016) 30587. doi:10.1038/srep30587.
- [43] Y. Tsutsumi, D. Nishimura, H. Doi, N. Nomura, T. Hanawa, Difference in surface reactions between titanium and zirconium in Hanks' solution to elucidate mechanism of calcium phosphate formation on titanium using XPS and cathodic polarization, *Mater. Sci. Eng. C.* 29 (2009) 1702–1708. doi:https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.01.016.
- [44] S. Ashraf, M. Zainizan, N. Nayan, Z. Embong, C. Rohaida, C. Hak, F. Adriyanto, Neutron beam interaction with rutile TiO<sub>2</sub> single crystal (1 1 1): Raman and XPS study on Ti<sup>3+</sup> oxygen vacancy formation, *Mater. Lett.* 263 (2020) 127143. doi:10.1016/j.matlet.2019.127143.
- [45] R. Sánchez-Tovar, E. Blasco-Tamarit, L. Ibañez-Arlandis, R.M. Fernández-Domene, G. Roselló-Márquez, J. García-Antón, Novel TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> self-

- ordered nanotubes used as photoanodes: Influence of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration during electrodeposition, *Surf. Coatings Technol.* 415 (2021) 127124. doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127124.
- [46] Q. Kang, J. Cao, Y. Zhang, L. Liu, H. Xu, J. Ye, Reduced TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photoelectrochemical water splitting, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 5766–5774. doi:10.1039/C3TA10689F.
- [47] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen, A figure of merit assessment of the routes to hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 30 (2005) 809–819. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.02.003.
- [48] V. Dediu, V. Musat, I. Cernica, Nb-TiO<sub>2</sub>/ZnO nanostructures for chemoresistive alcohol sensing, *Appl. Surf. Sci.* 488 (2019) 70–76. doi:10.1016/j.apsusc.2019.05.077.
- [49] L.-C. Chen, S.-F. Tsai, J.-H. Chen, G.-W. Wang, Preparation of Vertically Aligned ZnO/TiO<sub>2</sub> Core-Shell Composites for Dye-Sensitized Solar Cells, *Int. J. Photoenergy.* 2013 (2013) 1–9. doi:10.1155/2013/417964.
- [50] G. Leonard, P. Carlos, A. Ramírez, J. Mahy, B. Heinrichs, Interactions between Zn<sup>2+</sup> or ZnO with TiO<sub>2</sub> to produce an efficient photocatalytic, superhydrophilic and aesthetic glass, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 350 (2017) 32–43. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.09.036.
- [51] W. Wang, H. Wen, C. Cheng, C. Hung, W. Chou, Microelectronics Reliability Nanotribological properties of ALD-processed bilayer TiO<sub>2</sub>/ZnO films, *Microelectron. Reliab.* 54 (2014) 2754–2759. doi:10.1016/j.microrel.2014.07.148.
- [52] C.C. Wang, C.Y. Chou, S.R. Yi, H.D. Chen, Deposition of heterojunction of ZnO on hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by atomic layer deposition for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 28685–28697. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.09.133.
- [53] P. Rani, V.K. Jindal, Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms, *RSC Adv.* 3 (2013) 802–812. doi:10.1039/c2ra22664b.
- [54] C.R. Huang, Z.X. Jin, L. Dong, X.P. Tong, S. Yue, T. Kawanami, T. Sawaki, T. Sakai, M. Miki, H. Iwao, A. Nakajima, Y. Masaki, Y. Fukushima, M. Tanaka, Y. Fujita, H. Nakajima, T. Okazaki, H. Umehara, Cisplatin augments FAS-mediated apoptosis through lipid rafts, *Anticancer Res.* 30 (2010) 2065–2071. doi:10.1038/ncomms11819.

- [55] A. Martinson, J. Mcgarrah, M. Parpia, J. Hupp, Dynamics of charge transport and recombination in ZnO nanorod array dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 4655–4659. doi:10.1039/b610566a.
- [56] J. Baxter, A. Walker, K. Ommering, E. Aydil, Synthesis and Characterization of ZnO Nanowires and Their Integration into Dye-Sensitized Solar Cells, *Nanotechnol.* 17 (2006) 304–312. doi:10.1088/0957-4484/17/11/S13.
- [57] N. Naseri, M. Yousefi, A.Z. Moshfegh, A comparative study on photoelectrochemical activity of ZnO/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZnO nanolayer systems under visible irradiation, *Sol. Energy.* 85 (2011) 1972–1978. doi:10.1016/j.solener.2011.05.002.
- [58] N.S. Zulkiflee, R. Hussin, J. Halim, M.I. Ibrahim, M.Z. Zainal, S. Nizam, S.A. Rahman, Characterization of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and TiO<sub>2</sub>/ZnO thin films prepared by sol-gel method, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 11 (2016) 7633–7637.
- [59] K. Xu, Z. Liu, S. Qi, Z. Yin, S. Deng, M. Zhang, Z. Sun, The quaternary system of Ag<sub>2</sub>S/ZnS co-modified ZnO/TiO<sub>2</sub> nanotree arrays: Excellent photocatalysis and photoelectrochemistry performance, *Appl. Surf. Sci.* 538 (2021) 148044. doi:10.1016/j.apsusc.2020.148044.
- [60] M.J. Jin, J. Jo, J.H. Kim, K.S. An, M.S. Jeong, J. Kim, J.W. Yoo, Effects of TiO<sub>2</sub> interfacial atomic layers on device performances and exciton dynamics in ZnO nanorod polymer solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 11649–11656. doi:10.1021/am5024435.
- [61] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology.* 19 (2008) 145605. doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605.
- [62] B. Xue, Y. Liang, L. Donglai, N. Eryong, S. Congli, F. Huanhuan, X. Jingjing, J. Yong, J. Zhifeng, S. Xiaosong, Electrodeposition from ZnO nanorods to nano-sheets with only zinc nitrate electrolyte and its photoluminescence, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 10317–10321. doi:10.1016/j.apsusc.2011.05.132.
- [63] P.J. Navarro-Gázquez, M.J. Muñoz-Portero, E. Blasco-Tamarit, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón, Synthesis and applications of TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid nanostructures by ZnO deposition on TiO<sub>2</sub> nanotubes using electrochemical

- processes, *Rev. Chem. Eng.* (2022) 1–34. doi:10.1515/revce-2021-0105.
- [64] F. Xu, J. Mei, X. Li, Y. Sun, D. Wu, Z. Gao, Q. Zhang, K. Jiang, Heterogeneous three-dimensional TiO<sub>2</sub>/ZnO nanorod array for enhanced photoelectrochemical water splitting properties, *J. Nanoparticle Res.* 19 (2017) 297. doi:10.1007/s11051-017-3982-8.
- [65] S. Hernández, D. Hidalgo, A. Sacco, A. Chiodoni, A. Lamberti, V. Cauda, E. Tresso, G. Saracco, Comparison of photocatalytic and transport properties of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanostructures for solar-driven water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 7775–7786. doi:10.1039/c4cp05857g.
- [66] M. Pavlenko, K. Siuzdak, E. Coy, K. Załęski, M. Jancelewicz, I. Iatsunskyi, Enhanced solar-driven water splitting of 1D core-shell Si/TiO<sub>2</sub>/ZnO nanopillars, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 26426–26433. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.11.231.
- [67] S. Hernández, V. Cauda, A. Chiodoni, S. Dallorto, A. Sacco, D. Hidalgo, E. Celasco, C.F. Pirri, Optimization of 1D ZnO@TiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures for enhanced photoelectrochemical water splitting under solar light illumination, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 12153–12167. doi:10.1021/am501379m.
- [68] X. Lü, F. Huang, X. Mou, Y. Wang, F. Xu, A general preparation strategy for hybrid TiO<sub>2</sub> hierarchical spheres and their enhanced solar energy utilization efficiency, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3719–3722. doi:10.1002/adma.201001008.
- [69] N. Ramgir, R. Bhusari, N.S. Rawat, S.J. Patil, A.K. Debnath, S.C. Gadkari, K.P. Muthe, TiO<sub>2</sub>/ZnO heterostructure nanowire based NO<sub>2</sub> sensor, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 106 (2020) 104770. doi:10.1016/j.mssp.2019.104770.
- [70] H.L. Feng, W.Q. Wu, H.S. Rao, Q. Wan, L. Bin Li, D. Bin Kuang, C.Y. Su, Three-dimensional TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid array as a heterostructured anode for efficient quantum-dot-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 5199–5205. doi:10.1021/am507983y.
- [71] L. Aïnouche, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, D. Bradai, Interfacial barrier layer properties of three generations of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, *Electrochim. Acta.* 133 (2014) 597–609. doi:10.1016/j.electacta.2014.04.086.

- [72] I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 18–21. doi:10.1063/1.2390667.
- [73] K.P. Shejale, D. Laishram, R. Gupta, R.K. Sharma, Engineered ZnO-TiO<sub>2</sub> Nanospheres for High Performing Membrane Assimilated Photocatalytic Water Remediation and Energy Harvesting, *ChemistrySelect.* 3 (2018) 7291–7301. doi:10.1002/slct.201800988.
- [74] H.Y. He, J.F. Huang, L.Y. Cao, J.P. Wu, Photodegradation of methyl orange aqueous on MnWO<sub>4</sub> powder under different light resources and initial pH, *Desalination.* 252 (2010) 66–70. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.10.024.
- [75] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by Zr<sup>4+</sup> doped nano TiO<sub>2</sub>, *J. Mol. Catal. A Chem.* 266 (2007) 158–165. doi:https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.10.051.
- [76] R. Hazime, C. Ferronato, L. Fine, A. Salvador, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> and influence of alcohols on the degradation, *Appl. Catal. B Environ.* 126 (2012) 90–99. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.007.
- [77] A. Gnanaprakasam, V.M. Sivakumar, M. Thirumarimurugan, Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review, *Indian J. Mater. Sci.* 2015 (2015) 601827. doi:https://doi.org/10.1155/2015/601827.
- [78] R. Hazime, C. Ferronato, L. Fine, A. Salvador, F. Jaber, J. Chovelon, Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> and influence of alcohols on the degradation, *Appl. Catal. B, Environ.* 126 (2012) 90–99. doi:10.1016/j.apcatb.2012.07.007.
- [79] D.E. Santiago, J.M. Do, J. Ara, A.M.T. Silva, J. Pérez-pe, Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: Comparison between commercial and lab-made photocatalysts, *Appl. Catal. B, Environ.* 139 (2013) 391–400. doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.024.
- [80] R. Hazime, Q.H. Nguyen, C. Ferronato, T.K.X. Huynh, F. Jaber, J. Chovelon, Optimization of imazalil removal in the system UV/TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> using a

- response surface methodology (RSM), *Appl. Catal. B, Environ.* 132–133 (2013) 519–526. doi:10.1016/j.apcatb.2012.12.021.
- [81] D.E. Santiago, G. V González, J. Ara, Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO<sub>2</sub> photoreactor, *Appl. Catal. A Gen.* 498 (2015) 1–9. doi:10.1016/j.apcata.2015.03.021.
- [82] H.R. Rajabi, O. Khani, M. Shamsipur, V. Vatanpour, High-performance pure and Fe<sup>3+</sup> ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 250–251 (2013) 370–378. doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.007.
- [83] Y.-J. Chiang, C.-C. Lin, Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO/SnO<sub>2</sub> photocatalysts, *Powder Technol.* 246 (2013) 137–143. doi:https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.033.
- [84] M. Jiménez-Tototzintle, I. Oller, A. Hernández-Ramírez, S. Malato, M.I. Maldonado, Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solar photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 205–213. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.060.
- [85] Y.-F. Li, Z.-M. Liu, Y.-L. Liu, Y.-H. Yang, G.-L. Shen, R.-Q. Yu, A mediator-free phenol biosensor based on immobilizing tyrosinase to ZnO nanoparticles, *Anal. Biochem.* 349 (2006) 33–40. doi:https://doi.org/10.1016/j.ab.2005.11.017.
- [86] M. Mansouri, M. Nademi, M. Ebrahim Olya, H. Lotfi, Study of Methyl tert-butyl Ether (MTBE) Photocatalytic Degradation with UV/TiO<sub>2</sub>-ZnO-CuO Nanoparticles, *J. Chem. Heal. Risks.* 7 (2017) 19–32. doi:10.22034/jchr.2017.544161.
- [87] J.-S. Jeong, B.-H. Choe, J.-H. Lee, J.-J. Lee, W.-Y. Choi, ZnO-Coated TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for a Photoelectrode in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Electron. Mater.* 43 (2014) 375–380. doi:10.1007/s11664-013-2908-1.
- [88] A.Y. Faid, N.K. Allam, Stable solar-driven water splitting by anodic ZnO nanotubular semiconducting photoanodes, *RSC Adv.* 6 (2016) 80221–80225. doi:10.1039/C6RA18747A.
- [89] R. Hazime, Q.H. Nguyen, C. Ferronato, A. Salvador, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO<sub>2</sub>, UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 144

(2014) 286–291. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.001>.

- [90] A.İ. Vaizoğullar, TiO<sub>2</sub>/ZnO Supported on Sepiolite: Preparation, Structural Characterization, and Photocatalytic Degradation of Flumequine Antibiotic in Aqueous Solution, *Chem. Eng. Commun.* 204 (2017) 689–697. doi:10.1080/00986445.2017.1306518.

# Capítulo 5.

---

Conclusiones finales



## Capítulo 5. Conclusiones finales

En la presente Tesis Doctoral se ha llevado a cabo la síntesis y optimización de nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  para su uso como fotoelectrocatalizadores en aplicaciones energéticas y medioambientales. A continuación, se expondrán las conclusiones más destacadas extraídas a partir de los resultados obtenidos en la misma.

### 5.1. Conclusiones de la síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ obtenidas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ amorfo

- La electrodeposición de ZnO sobre  **$\text{TiO}_2$  amorfo** disminuye la actividad fotoelectrocatalítica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  en comparación con las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$ .
- Cuanto más severas fueron las condiciones de electrodeposición (**temperaturas** más altas, **concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$**  más altas y **tiempos** más largos) menor fue la respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .
- El proceso de electrodeposición de ZnO produce alteraciones en la estructura de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  amorfo que hace empeorar sus propiedades fotoelectrocatalíticas.

### 5.2. Conclusiones de la síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO obtenidas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino

- La síntesis de nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> solo es viable si la electrodeposición de ZnO se efectúa sobre **TiO<sub>2</sub> con estructura cristalina**.
- La respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO es sustancialmente superior a la respuesta fotoelectroquímica de las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub>.
- Cuanto mayor fue la **temperatura** y la **concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** durante el proceso de electrodeposición, mayor fue la proporción de ZnO presente en las nanoestructuras, aunque esto no lleva siempre a la mejor respuesta fotoelectroquímica.
- La **morfología**, las **propiedades** y la **composición** de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO se pudo controlar modificando la temperatura y la concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durante el proceso de electrodeposición.
- Al aumentar la proporción de ZnO presente en las nanoestructuras aumentó su **rugosidad** y el **tamaño medio de los cristales** de ZnO electrodepositados y disminuyó su **banda prohibida**.
- La actividad fotoelectrocatalítica de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino mejoró al aumentar la **temperatura de electrodeposición** (hasta 75 °C) y la **concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** (hasta 40 mM). Sin embargo, esta nanoestructura resultó no ser estable frente a la fotocorrosión.
- Se seleccionaron 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** como las más favorables para llevar a cabo aplicaciones fotoelectroquímicas debido a que fueron estables frente a la fotocorrosión y ofrecieron una 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>.

### 5.3. Conclusiones de las aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO

Por un lado, los resultados de **producción teórica de hidrógeno** a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos 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 determinaron que:

- Se obtendría una producción teórica de hidrógeno de aproximadamente **0.793 l·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>**. De esta forma, teniendo en cuenta las horas de sol diarias en la zona de Valencia (**7.1 h por día**) se obtendría una producción teórica de hidrógeno de unos **5.63 litros por día y metro cuadrado de fotocatalizador**, lo que equivaldría a una producción anual de **2062 litros de hidrógeno por metro cuadrado de fotocatalizador**.

Por otro lado, los resultados de **degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil** utilizando como fotoánodos 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 evidenciaron que:

- El pH del medio influyó en el porcentaje de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil, obteniéndose un porcentaje de degradación óptimo para **pHs** comprendidos entre **6 y 8**.
- La presencia de **iones sulfatos** en el medio aumentó el porcentaje de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil.
- Se obtuvo un porcentaje de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil del **99.6 %** al llevar a cabo la degradación de 10 ppm de Imazalil en

## Conclusiones finales

---

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M (pH 6.2)** durante 24 horas a un potencial de 0.6 V<sub>Ag/AgCl</sub> (KCl 3 M).





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA