

Nanotubos de TiO₂ Sensibilizados con *Quantum Dots* de CdS para Generación de Hidrógeno como Fuente de Energía Renovable.

Autor: M. Sc. Johan René González Moya

Doctorando en el Programa de Posgrado en Química del Departamento de Química Fundamental, Universidad Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, Brasil.

Monografía presentada a Eco_Lógicas: Concurso Latinoamericano de Monografías sobre Energías Renovables y Eficiencia Energética, promovido por el Instituto IDEAL.

Orientación: *Dra.* Giovanna Machado

Universidad Federal de Pernambuco (UFPE), Departamento de Química Fundamental, Recife, PE, Brasil.

Centro de Tecnologías Estratégicas del Nordeste (CETENE), Recife, PE, Brasil.

Av. Professor Luiz Freire nº1, Ciudad Universitaria - Recife/ PE
CEP: 50.740-540

e-mail: johan.gonzalez@cetene.gov.br

Teléfono: 81-89025657

Teléfono: 81-3334-7232

[2014]

RESUMEN

El hidrógeno es una prometedora fuente de energía limpia y renovable que se puede generar a partir del agua mediante fotocátalisis utilizando energía solar. En 1972 Fujishima y Honda demostraron la ruptura de la molécula del agua por fotocátalisis utilizando TiO_2 como material fotocatalítico. Desde entonces, las reacciones fotocatalíticas a partir del TiO_2 han atraído un gran interés científico y tecnológico; no obstante, la principal desventaja de los materiales a base de TiO_2 es su ancho "*band gap*" de ≈ 3 eV, por el que solo la luz UV es absorbida de forma eficiente y la absorción de la energía solar es limitada. Para mejorar la absorción de luz visible en estos materiales se han utilizado diferentes abordajes, por ejemplo, la sensibilización con semiconductores de tipo *quantum dots*. En el presente trabajo se obtuvieron nanotubos de TiO_2 mediante anodización (30 V, 1 hora) de chapas de Ti. Posteriormente, las muestras fueron sensibilizadas con *quantum dots* de CdS vía síntesis hidrotermal *in situ* a 180 °C y con diferentes tiempos de reacción. Los materiales sintetizados se caracterizaron por medio de diferentes técnicas, tales como la microscopia electrónica de barrido (MEB), la espectroscopia por energía dispersiva de Rayos X (EDS), la difracción de Rayos X (DRX), la espectroscopia por reflectancia difusa (DRS). Se investigó la eficiencia de los materiales en la producción de hidrógeno en el sistema fotocatalítico por medio de la reacción de la ruptura del agua, utilizando un simulador solar con una lámpara de Xe (150 W). La sensibilización de los nanotubos de TiO_2 con los *quantum dots* de CdS mediante síntesis hidrotermal *in situ*; permite una buena impregnación con una distribución uniforme de los *quantum dots* dentro de los nanotubos, con una mejora en la eficiencia de la producción de hidrógeno en el sistema fotocatalítico en comparación con los nanotubos de TiO_2 sin sensibilizar.

Palabras clave: fotocátalisis, producción de hidrógeno, nanotubos de TiO_2 .

ABSTRACT

One promising source of clean and renewable energy is the hydrogen; it's can be produced by "water splitting" reaction, which was demonstrated by Fujishima and Honda in 1972 for TiO₂ semiconducting photocatalytic materials. Photocatalytic reactions on TiO₂ have attracted tremendous scientific and technological interest; but the principal handicap of TiO₂ based materials is your wide band gap of ≈ 3 eV, its mean that only UV light is efficiently absorbed and the harvesting of the solar energy is limited. For improve the absorption of visible light in this materials different approaches has been utilized, for example, the sensitization with semiconductors quantum dots. In the present work, TiO₂ nanotubes were obtained by anodization (30 V, 1 hour) of Ti foil. Afterwards the samples were sensitized with CdS quantum dots by in situ hydrothermal route at 180 °C and different heating times. The composites formed were characterized by different techniques, such as, X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray analysis (EDS) and diffuse reflectance UV-Vis (DRS). The efficiency of the composites in photocatalytic system for hydrogen production were investigated by means of water splitting reaction using a solar simulated with a 150 W Xe lamp used as the excitation source. The in situ hydrothermal technique sensitization used in this work permits high loading and uniform distribution of CdS quantum dots within TiO₂ nanotubes with a greatly improved efficiency in photocatalytic water-splitting for hydrogen production compared with TiO₂ nanotubes without sensitization.

KEY WORDS: photocatalysis, hydrogen production, TiO₂ nanotubes.

SUMARIO

1. Introducción.....	Erro! Indicador não definido.
2. Objetivos.....	6
3. Procedimiento Experimental.	6
3.1 Reactivos.	7
3.2 Síntesis de los nanotubos de TiO ₂	7
3.3 Sensibilización de los NTs de TiO ₂ con <i>Quantum Dots</i> de CdS.	8
3.4 Caracterizaciones.	9
4. Resultados y Discusiones.	11
4.1 Caracterización de los Nanotubos de TiO ₂	11
4.1.1 Morfología de los Nanotubos de TiO ₂	11
4.1.2 Caracterización elemental y estructural de los Nanotubos de TiO ₂	13
4.1.3 Caracterización óptica de los Nanotubos de TiO ₂	15
4.2 Caracterización de las soluciones coloidales de <i>Quantum Dots</i> de CdS.	16
4.2.1 Espectroscopía de absorción UV-Vis.	16
4.2.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).....	18
4.3 Caracterización de los NTs de TiO ₂ sensibilizados con QDs de CdS.	19
4.3.1 Caracterización morfológica y elemental.	19
4.3.2 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa.....	21
4.4 Producción de Hidrógeno.	23
5. Conclusiones.....	27
6. Referencias Bibliográficas.....	28

1. Introducción

La energía es uno de los recursos indispensables para el desarrollo humano. La demanda energética mundial está en continuo aumento, relacionado con la mejora del índice humano y el aumento de la población mundial. Diariamente se consumen grandes cantidades de combustibles fósiles que llevaron miles de años para formarse. Además de que sus reservas se están agotando, esos combustibles fósiles tienen un gran impacto ambiental en lo que respecta a la emisión de gases contaminantes. Por lo tanto, en los últimos años, el uso de fuentes renovables y no contaminantes de energía está ganando relevancia. La prueba de ello está en la variedad de edictos propuestos por el gobierno, lanzados anualmente con enfoque en las energías renovables.

Brasil tiene uno de los mayores parques hidroeléctricos del mundo donde prácticamente todos los ríos con potencial de aprovechamiento ya tienen usinas en funcionamiento o en construcción. Se destaca también en la política mundial porque más del 50% de la energía producida en Brasil se da a través de fuentes renovables, como es el caso de las hidroeléctricas.

Otra fuente de energía renovable de destaque es la energía solar, recurso este natural y abundante en nuestro país. La aplicación de la energía solar para la producción de energía viene desde el siglo pasado, donde investigadores en Europa y en Estados Unidos realizaron experiencias en el campo solar, básicamente en el calentamiento de agua y en la motorización. El mundo permaneció indiferente con relación a las posibilidades de la energía solar hasta la crisis del petróleo en 1970. Actualmente, las cuestiones ambientales globales, las inestabilidades internacionales en el suministro, y la elevación de los precios del petróleo con la consecuente búsqueda de la seguridad en el suministro de energía, son los factores que han llevado a muchos países a buscar alternativas energéticas. Brasil participa de este esfuerzo a través de sus instituciones de Investigación y Desarrollo (P&D, por su sigla en portugués, *Pesquisa e Desenvolvimento*), de las empresas y de los órganos gubernamentales del área energética y tecnológica. A pesar de las inversiones por parte del gobierno, estos esfuerzos aun son pequeños frente a potencias como los Estados Unidos.

Otra forma prometedora de generación de energía limpia y renovable consiste en la producción de H₂ a través de la disociación del agua utilizando la energía solar y un fotocatalizador [1]. El hidrógeno generado en este proceso almacena grandes cantidades de

energía que se pueden convertir en electricidad, en una célula a combustible sin generar gases contaminantes, y para ello se está generando solamente el agua como subproducto [2]. En la Figura 1 se muestra de forma esquemática el ciclo del H₂ obtenido por energía solar [3]. Se puede observar que la energía obtenida es renovable, el ciclo es cerrado, y la energía generada también es limpia, ya que en el proceso no se producen contaminantes. Brasil tiene un promedio anual alto de radiación solar incidente que, unido a su gran extensión territorial, hace que tenga un gran potencial para inversiones en tecnologías que aprovechen mejor la energía del Sol.

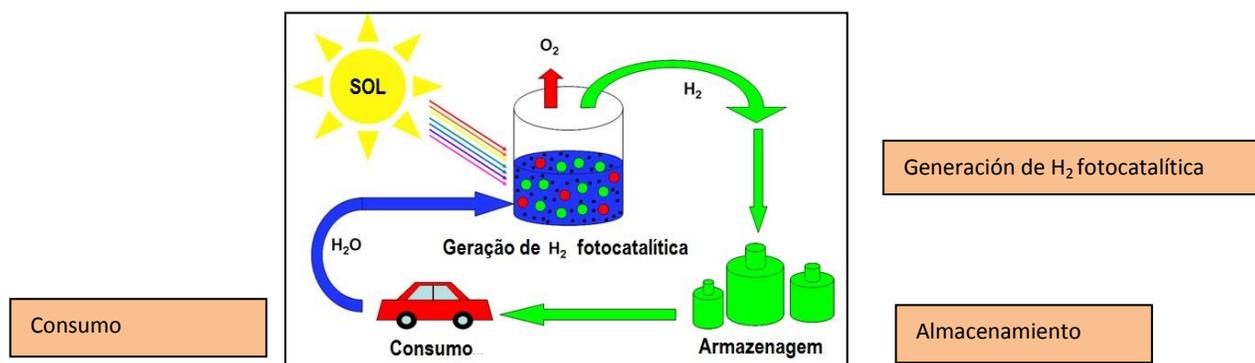


Figura 1. Ciclo del Hidrógeno obtenido por medio de energía solar.

No obstante, el gas H₂ es altamente reactivo y no se encuentra libre en la atmósfera, aun siendo el elemento más abundante en la Tierra. Entonces, no es el H₂ en sí, sino su método de fabricación lo que decidirá si la nueva fuente de energía será ambientalmente amigable o no.

El crecimiento continuo de las investigaciones relacionadas con la producción de energía en forma de H₂ a partir del agua, nos deja cada vez más cerca de lo soñado por Julio Verne. El escritor profetizaba en su libro *La Isla Misteriosa* de 1870, cuando su protagonista *Cyrus Harding* dice "Sí, mis amigos, yo creo que el agua un día será usada como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno, que la constituyen, cada uno o juntos, brindará una fuente inagotable de calor y de luz... yo creo entonces, que cuando los depósitos de carbón se hayan agotado, vamos a calentar y a calentarnos con agua. El agua será el carbón del futuro." Realmente no estamos muy distantes, en realidad, en Europa ya existen automóviles y ómnibus movidos a base de H₂.

La producción de hidrógeno a través de la disociación del agua, reacción conocida como "water splitting", fue demostrada por Fujishima y Honda en 1972 [4]. El proceso se basa en

la utilización de un fotocatalizador de un material semiconductor con un *Band Gap* mayor que el potencial Redox del agua para que pueda catalizar efectivamente la reacción de producción de H₂. El semiconductor absorbe la energía proveniente de la radiación solar, creándose el par electrón-hueco fotoinducido, los cuales pueden actuar como agente reductor y oxidante para producir H₂ y O₂ respectivamente [5],[6]. En la Figura 2 se muestra de forma esquemática el principio básico de la generación de H₂ a través de la ruptura de la molécula de agua mediante fotocatálisis.

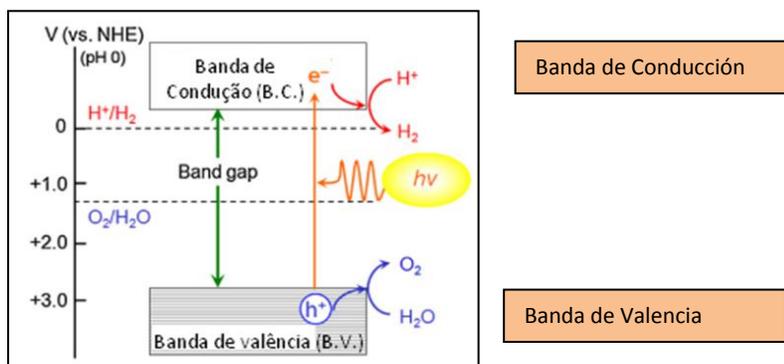


Figura 2. Principio básico de ruptura del agua para la generación de H₂ mediante fotocatálisis en un semiconductor.

Se han utilizado diferentes materiales semiconductores basados en óxidos metálicos (TiO₂, Ta₂O₅, ZnO, ZrO₂, Fe₂O₃, Nb₂O₅, VO₂) o en calcogenuros metálicos (ZnS, CdS, CdSe, CdTe) como fotocatalizadores en la producción de H₂ [5]. De dichos materiales, el más estudiado es el dióxido de titanio (TiO₂) por sus buenas propiedades electrónicas, estructurales y morfológicas. El TiO₂ posee un poder oxidante elevado, fotoestabilidad, estabilidad química y una naturaleza no tóxica [6].

Para obtener altos rendimientos en la reacción de fotocatálisis, es deseable una alta área superficial. Por ello, usualmente se utilizan materiales nanoestructurados como nanopartículas, nanohilos, nanotubos, etc.

Entre los diversos métodos de preparación de TiO₂ nanoestructurado [7], la síntesis de nanotubos (NTs) de TiO₂ a través de la anodización de titanio metálico posee varias ventajas [8],[9]. Entre ellas, es posible destacar el simple procedimiento de síntesis, las mejores propiedades del transporte de carga y una buena relación costo beneficio [10]. Además de ello, las matrices nanotubulares autoorganizadas de TiO₂ formadas por el

proceso de anodización presentan una mejor actividad fotocatalítica al ser comparadas con las nanopartículas o con los nanotubos sintetizados por el método hidrotérmal [6],[10].

A través de la anodización en el medio acuoso del Ti metálico se da la formación de una capa de TiO_2 homogénea y compacta, proceso muy conocido desde hace más de 50 años. Sin embargo, la adición de iones de flúor al electrolito utilizado en la anodización, modifica de manera drástica la morfología del TiO_2 . Pudiéndose obtener nanotubos de TiO_2 altamente ordenados y orientados verticalmente [11]. En la figura 3 se puede verificar esquemáticamente el proceso de anodización sin y con iones fluoruros.

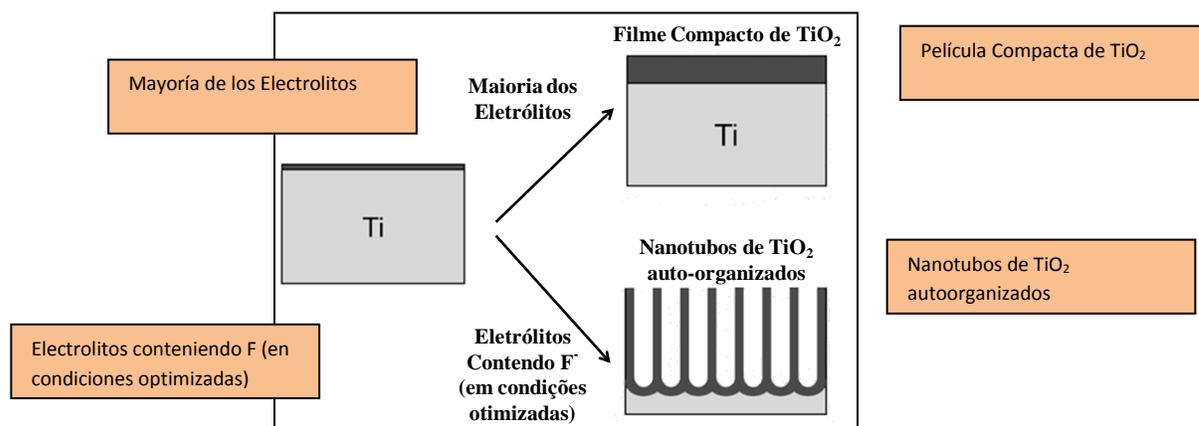


Figura 3. Dependencia de las condiciones de anodización en el control de la estructura del TiO_2 formado.

De manera general, la morfología y la estructura de los nanotubos son directamente controladas por las condiciones electroquímicas (principalmente por la diferencia de potencial aplicada) y por la composición del electrolito (particularmente por la concentración de iones fluoruro, por el pH de la solución y por la cantidad de H_2O en el electrolito) [9],[11],[12],[13]. Como los iones fluoruros forman complejos solubles con el Ti, el proceso de anodización en la presencia de estos se encuentra gobernado por una competencia entre la formación de la capa compacta de TiO_2 y su disolución por los iones F^- , llevando finalmente a la formación de la matriz nanotubular [11].

No obstante, el TiO_2 posee una fuerte limitación como fotocatalizador, relacionado con su largo *band gap* que queda entre 3,0 y 3,2 eV aproximadamente, dependiendo de la fase involucrada. Por lo tanto, solo absorbe eficientemente en el ultravioleta (UV) (aproximadamente un 5% del espectro solar) [6]. Con la finalidad de superar este problema, se han realizado numerosos estudios para aumentar la actividad fotocatalítica del TiO_2 por

la utilización de la parte visible de la radiación solar. Así como la utilización de dopajes metálicos y no metálicos, la impregnación con metales nobles, la sensibilización con colorantes orgánicos, y la sensibilización con *quantum dots* (QDs), entre otros [14].

Los QDs son nanopartículas semiconductoras (Ej. CdS, CdSe, ZnS, etc.) de pequeños tamaños, de 2 a 10 nm aproximadamente y presentan interesantes propiedades ópticas y electrónicas dependientes del tamaño, debido al confinamiento cuántico [15]. Algunas de sus propiedades intrínsecas son explotadas de forma ventajosa en la sensibilización de los NTs de TiO₂, para aumentar su eficiencia frente a la fotocatalisis. Como ejemplo, podemos citar la obtención de QDs con *band gap* ajustables. Estos materiales poseen la habilidad de generación de múltiples excitones, fotoestabilidad, bajo costo y un alto coeficiente de absortividad molar en la zona visible [16]. Estas características de los QDs ayudan a aumentar la eficiencia de la fotocatalisis en los sistemas de NTs de TiO₂ sensibilizados con los QDs.

Existen varios métodos para la preparación de los QDs y su aleación al material semiconductor de mayor band gap [17]. Generalmente se separan en dos categorías, la fabricación *In Situ* y la impregnación con QDs coloidales presintetizados. La deposición con baño químico (CBD) y la absorción y reacción de sucesivas capas iónicas (SILAR) son métodos *In Situ* bien conocidos y utilizados. En la fabricación *Ex Situ* usualmente los QDs se presintetizan e impregnan con los NTs de TiO₂ usando aleaciones moleculares con diferentes grupos funcionales o absorbidos directamente sin el uso de dichas aleaciones [16],[17]. En un método interesante en la literatura [18], [19], podemos citar la sensibilización del TiO₂ mesoporoso con QDs de CdSe estabilizados con ácido tioglicólico mediante síntesis hidrotermal *In-Situ*. Este método combina la síntesis *In-Situ* con la síntesis asistida por aleación. En este caso, el ácido tioglicólico sirve como estabilizante de los QDs y se alea al TiO₂ por el grupo carboxílico [20].

Aunque estos sistemas sean muy estudiados debido a la gran posibilidad de aplicaciones que presentan, aun no se comprenden completamente todos los fenómenos involucrados en el aumento de la eficiencia de la fotocatalisis. Por ello, es necesario la búsqueda de nuevas rutas de impregnación de los NTs de TiO₂ con los QDs, así como su caracterización para una mejor comprensión de los mecanismos fotocatalíticos involucrados en el sistema. De esta forma, el presente trabajo tiene como principal objetivo el desarrollo tecnológico de un

sistema fotoquímico nanoestructurado con vistas a la generación de H₂. Siguiendo esta línea de investigación, el presente trabajo se enfocará en la síntesis y en la caracterización de NTs de TiO₂ seguido de la impregnación de los mismos con *quantum dots* de CdS. A continuación se abordarán los objetivos específicos del trabajo.

2. Objetivos.

Este trabajo tiene como objetivo el desarrollo tecnológico de un sistema fotoquímico nanoestructurado a partir de nanotubos de dióxido de titanio (TiO₂) puro y con la adición de *quantum dots* de CdS. El presente trabajo apunta a la generación de H₂ a partir de la ruptura de la molécula de agua. Futuramente el sistema desarrollado suministrará H₂ para alimentar una célula de combustible para la generación de energía eléctrica de forma descentralizada. Se realizará un estudio sistemático para evaluar la sensibilización con los *quantum dots* (CdS), con vistas a aumentar, de esta manera, la eficiencia y el desempeño de dichos dispositivos. Dentro de esta realidad, podemos destacar las siguientes etapas:

- ✓ La producción de nanotubos de TiO₂ sintetizados por oxidación anódica a partir de chapas de Ti metálico.
- ✓ Caracterización de los NTs de TiO₂ obtenidos por diferentes técnicas, tales como Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia por Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia por Reflectancia Difusa (DRS).
- ✓ Sensibilización de los NTs de TiO₂ con *quantum dots* de CdS estabilizados con ácido 3-mercaptopropiónico (MPA) por método hidrotermal *In-Situ*.
- ✓ Caracterización de los sistemas híbridos por las diferentes técnicas antes mencionadas.
- ✓ Testar la eficiencia de los materiales en la producción de H₂ a través de la ruptura del agua mediante fotocatalisis.

3. Procedimiento Experimental.

En esta sección se describirán todas las etapas necesarias para la formación de nanotubos (NTs) de TiO₂ a partir de la anodización de muestras de Ti metálico comercial. Se mostrará también, el proceso de sensibilización de los NTs de TiO₂ con los QDs de CdS mediante síntesis hidrotermal *In-Situ*. También se describirán las técnicas de caracterización y el

procedimiento experimental en el estudio del uso de los nanotubos como catalizadores para la producción de H₂.

3.1 Reactivos.

Las muestras se fabricaron a partir de una chapa de Ti comercial con una pureza del 98,6%. Las chapas de Ti metálico inicialmente se mecanizaron, pulieron y limpiaron para entonces ser anodizadas.

En los diferentes procesos, se utilizaron los reactivos Etilenglicol (Sygma-Aldrich), NH₄F (Sygma-Aldrich), acetona PA (Synth), CdCl₂ (Sygma-Aldrich), Na₂S•9H₂O (Alfa-Aesar), Na₂SO₃ (Proquimios) y ácido 3-mercaptopropiónico (MPA) (Sygma-Aldrich), NaOH (Fmaia) sin ninguna purificación.

3.2 Síntesis de los nanotubos de TiO₂.

Los nanotubos de TiO₂ fueron producidos por el proceso de anodización [7], [21] a partir del titanio metálico con una diferencia de potencial de 30 V durante una hora.

Las chapas de Ti metálico fueron previamente lavadas con agua milli-Q y acetona en baño de ultrasonido durante 5 minutos intercaladamente en tres ciclos. Los sustratos se secaron al aire para su posterior utilización en el proceso de anodización. Se realizó la síntesis de los nanotubos de TiO₂ en una célula electroquímica de Teflón, según se muestra en la Figura 4. Como ánodo se utilizó una chapa de Ti y en el cátodo una placa de platina, con relación de área (1:1). La distancia entre los electrodos se mantuvo en 1,0 cm en todos los experimentos. Como electrolito en la anodización se utilizó una solución de etilenglicol (ETG) con 10 wt % de H₂O y 0,7 wt % de NH₄F.



Figura 4. Sistema de anodización.

En el proceso de anodización se utilizó una fuente *Supplier AC Power Source* aplicándose 30 V durante 1 hora con una rampa de subida de 5 segundos y de 2 segundos para la bajada. Durante todo el proceso de anodización el electrolito se mantuvo en un baño de ultrasonido, marca *Ultracleaner 1600 A*, para homogeneizar la solución.

Inmediatamente después de la anodización, los NTs de TiO_2 se lavaron cuidadosamente con agua destilada y se sometieron a tratamiento térmico (TT) realizado en una Mufla *EDG 10P-S* de la marca *EDG Equipos*. El TT para la cristalización de los NTs fue realizado a 400°C durante 3 h sin atmósfera inerte.

3.3 Sensibilización de los NTs de TiO_2 con *Quantum Dots* de CdS.

Los nanotubos de TiO_2 obtenidos fueron sensibilizados con *quantum dots* de CdS mediante síntesis hidrotérmal *In-Situ* por el método informado por *Wang et al.* [18], con algunas adaptaciones.

En una síntesis típica (Figura 5), se coloca la chapa con los NTs de TiO_2 ya tratada térmicamente junto con los precursores para la síntesis de los *quantum dots* de CdS en un reactor de acero inoxidable con recipiente de teflón, según se muestra en la Figura 6. Este sistema se coloca en el horno a 180°C durante los diferentes tiempos de reacción (30, 60, 90, 120 y 150 min). El método usado para la obtención de los *quantum dots* fue previamente desarrollado por el autor [22].

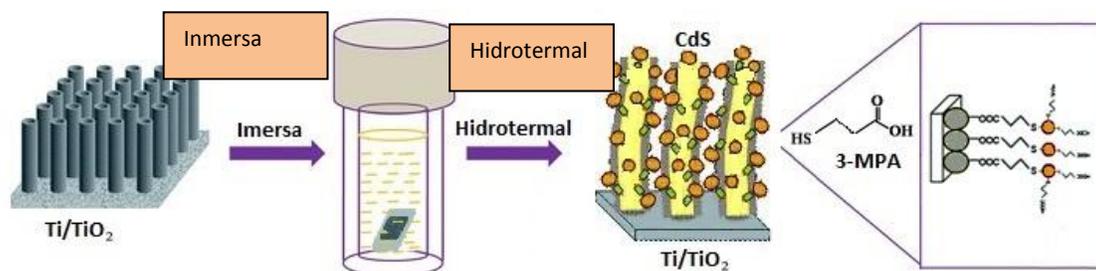


Figura 5. Esquema de la Síntesis Hidrotérmal In-Situ utilizada en la obtención de los NTS de TiO_2 sensibilizados con los QDS de CdS.

De forma resumida, en 10 ml de agua milli-Q se prepara una solución 1 mM de CdCl_2 y 5 mM de ácido 3-mercaptopropiónico (MPA). El pH de la solución se ajusta a 9,5 utilizando una solución de NaOH 0,1 M. Posteriormente, se añade rápidamente 0,1 ml de una solución stock de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M previamente preparada. La concentración alcanzada para el precursor S^{2-} fue de 0,5 mM y por lo tanto la relación entre las concentraciones de los

precursores $[Cd^{2+}]:[MPA]:[S^{2-}]$ en la reacción fue de 1:5:0,5. Finalmente, las muestras se colocan en el horno a 180 °C para los diferentes tiempos de reacción según explicado anteriormente. Terminada la reacción, el reactor es rápidamente enfriado a temperatura ambiente mediante la utilización de agua.



Figura 6. Reactor de acero inoxidable con recipiente de teflón.

Los nanotubos de TiO_2 sensibilizados con *quantum dots* de CdS fueron lavados con agua *milli-Q* y secados al aire para su posterior caracterización. Las muestras se referirán de la siguiente forma NTs_ TiO_2 +CdS_tiempo para el resto del trabajo. Las soluciones coloidales de los *quantum dots* de CdS estabilizadas con MPA también fueron conservadas en la ausencia de luz para su caracterización. Los coloides serán referidos como QDs_CdS_tiempo para una mayor facilidad en la diferenciación de las diferentes muestras. En la Figura 7 es posible verificar un ejemplo de las muestras sensibilizadas y de los coloidales en cuanto son sintetizados.



Figura 7. Muestras típicas obtenidas. QDs de CdS coloidales y NTs de TiO_2 sensibilizados con QDs de CdS.

3.4 Caracterizaciones.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) se obtuvieron en un microscopio FEI Quanta 200F con una tensión de 20 000 kV, detector ETD en el modo de

electrones secundarios con una distancia de trabajo (WD de 9,8 mm). El MEV está equipado con un analizador EDAX para la detección de los elementos en la muestra mediante los espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS). Se efectuaron los análisis en el modo ambiental, evitándose, de esta forma, el revestimiento de las muestras con una película conductora.

Para el análisis de la estructura cristalina de los NTs de TiO_2 se utilizó el difractor de Rayos X *D8 Advance* de *Bruker*. Se obtuvieron las medidas a través de la radiación $\text{K}\alpha$ del cobre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) en el rango de $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ con paso de $0,02^\circ$.

Los espectros de absorción UV-Vis para las muestras coloidales de CdS se registraron en un espectrómetro *Jasco J-815* en un rango de 200 hasta 800 nm a temperatura ambiente. Los espectros de absorción de las matrices sólidas se calcularon a partir de espectros de reflectancia difusa obtenidos en un espectrofotómetro *CARY 5000*, del fabricante *Varian (Agilent)*, usando una esfera integradora y el BaSO_4 como referencia.

Las medidas de producción de H_2 se realizaron en un reactor de cuarzo fotoquímico desarrollado por el laboratorio L3Fnano en alianza con el laboratorio del Instituto de Física de UFRGS (Figura 8).

El reactor presenta paredes dobles, por donde circula agua, actuando como filtro de infrarrojo, además de controlar la temperatura de la solución fotocatalítica durante los experimentos. Para ello, se utilizó un sistema de refrigeración (*chiller*) para el control de la temperatura alrededor de 23°C .



Figura 8. Sistema para la producción de H_2 mediante fotocatalisis.

Las reacciones fotoquímicas se realizaron en 12 ml de solución acuosa de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) y Na_2SO_3 (0,1 M), la mezcla $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ se usa como agente de sacrificio, para mejorar la eficiencia en la captura de los huecos en el sistema fotocatalítico [23]. Antes de iniciar la fotólisis, la solución fue desarenada burbujeando argón durante 45 min y posteriormente tratada en un ciclo de vacío/Aire para retirar los gases (N_2 , O_2 y trazos de otros gases) disueltos en la solución. Los gases disueltos en el agua tienen efectos perjudiciales en la producción de H_2 , ya que pueden llevar las reacciones redox por caminos no deseados [6]. Se fijó la muestra en una lámina de vidrio, y se colocó dentro del reactor. Una ventana de cuarzo en el reactor permite la excitación del material por la radiación incidente del simulador solar. El simulador utilizado fue *Newport* modelo 69907 con lámpara de Xe y con una potencia máxima de 150 W. El reactor se posicionó a una distancia de 9,0 cm de la salida de la lámpara. Se utilizó una irradiancia de 1 sol ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) calibrado mediante una célula solar estándar en la misma distancia de trabajo.

El H_2 producido se cuantificó mediante análisis de alícuotas de los gases producidos cada 30 min en un cromatógrafo gaseoso GC-2014 de *Shimadzu* con un detector por conductividad térmica (TCD), usando una columna empaquetada de tipo Porapak-Q y Aire como gas de arrastre y de referencia para TCD. Se retiraron alícuotas de gas de 250 μL por medio de una jeringa *Hamilton*® *GASTIGHT*® con válvula, modelo 1750 de 250 μL .

Se realizó una curva de calibración con la finalidad de determinar el tenor de hidrógeno presente en las muestras. La curva se obtuvo por la inyección de 50, 100, 150, 200, 250 μl de un estándar de gas conteniendo el 5,2 % de H_2 , el 4,9 % de CO_2 y el resto de Aire en las mismas condiciones cromatográficas del análisis de las muestras. Todas estas inyecciones fueron realizadas por triplicado con la finalidad de disminuir el error experimental.

4. Resultados y Discusiones.

4.1 Caracterización de los Nanotubos de TiO_2 .

4.1.1 Morfología de los Nanotubos de TiO_2 .

Tal como mencionado anteriormente, la formación anódica de las matrices nanotubulares de TiO_2 en electrolitos conteniendo iones de flúor es el resultado del acontecimiento simultáneo de los procesos de: (1) oxidación del Ti metálico para la formación del TiO_2 , (2) disolución química del óxido en la presencia de los iones de flúor y (3) disolución del Ti

metálico en el electrolito. De forma general, la condición de síntesis electroquímica es un factor importante para la formación de nanotubos de diferentes diámetros y longitudes.

La estructura del TiO_2 crecido sobre el Ti puede ser amorfa o cristalina, dependiendo directamente de los parámetros usados, tales como el potencial aplicado, el tiempo de anodización o la tasa de aumento del potencial [11]. El añadido de iones de flúor (F^-) al electrolito usado en la anodización modifica completamente la morfología del TiO_2 formado. En general, la morfología y la estructura de los nanoporos/nanotubos son controladas directamente por las condiciones electroquímicas (particularmente por el potencial usado) y por la composición del electrolito (en particular por la concentración de iones F^- , el pH de la solución y por la cantidad de H_2O en el electrolito).

Para la obtención de los nanotubos de TiO_2 se establecieron algunas condiciones experimentales para el proceso de anodización basados en anteriores trabajos desarrollados en nuestro laboratorio [24]. Por lo tanto, se usó un potencial de 30 V durante 1 h utilizando un electrolito conteniendo iones fluoruros en una solución de etilenglicol. Se utilizaron las mismas condiciones experimentales para obtener una cantidad suficiente de NTs de TiO_2 a lo largo del desarrollo del presente trabajo.

En la Figura 9, se pueden observar dos imágenes (MEB) típicas de los NTs de TiO_2 obtenidos por el proceso de anodización, con una vista superior y lateral de los mismos, respectivamente.

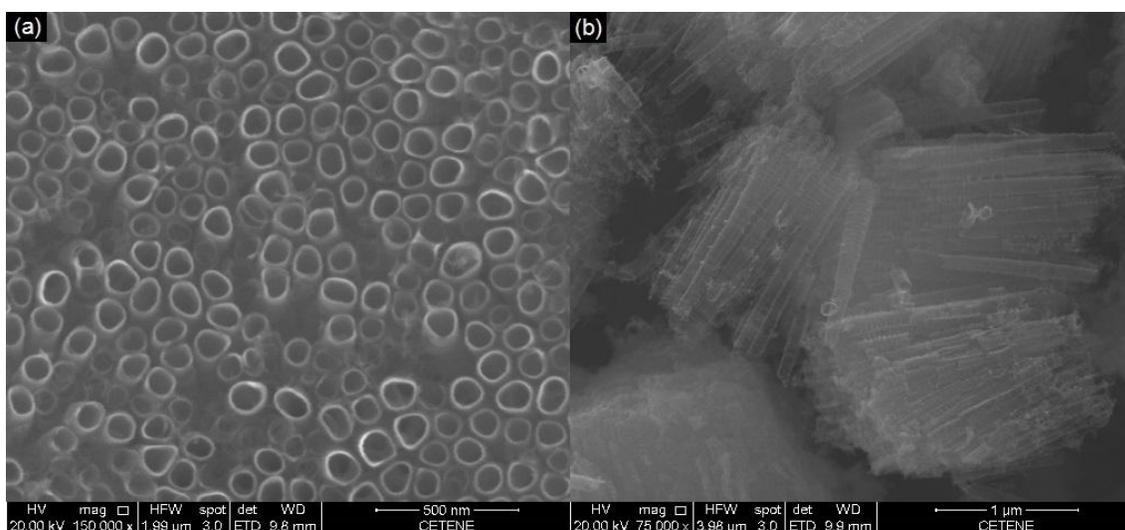


Figura 9. Micrografía Electrónica de barrido con vista superior (a) y lateral (b) de los nanotubos de TiO_2 .

En ninguna de las imágenes analizadas se observaron diferencias significativas en la morfología de los NTs de TiO_2 obtenidos por las diferentes anodizaciones. Los valores medios de diámetro interno y el espesor de la pared de los NTs de TiO_2 se evaluaron a través de mediciones para 200 nanotubos utilizando el *software Image J*.

En la Figura 10, se presentan los histogramas de frecuencia obtenidos, donde se puede observar que el diámetro interno medio de los nanotubos es de 68 ± 8 nm y el espesor medio de la pared es de $10,7 \text{ nm} \pm 2,0$ nm. De las imágenes observadas con vista lateral de los NTs de TiO_2 se puede verificar que la longitud media de los NTs es ligeramente superior a $1,7 \mu\text{m}$.

Los nanotubos de TiO_2 después del tratamiento térmico no mostraron diferencias morfológicas significativas al ser comparados con los nanotubos obtenidos después del proceso de anodización.

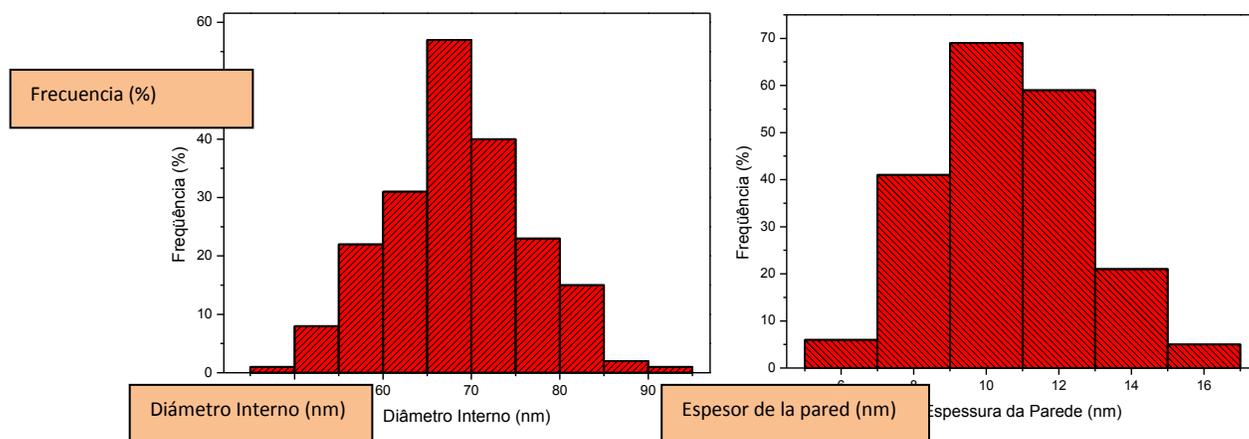


Figura 10. Histogramas mostrando el diámetro interno y el espesor de la pared de los nanotubos de TiO_2 .

4.1.2 Caracterización elemental y estructural de los Nanotubos de TiO_2 .

Mediante la Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) es posible comprobar la composición elemental de la matriz nanotubular. Cada elemento posee una energía característica de emisión de rayos X y las principales bandas de EDS de una muestra típica de NTs de TiO_2 se identifican mediante el espectro EDS obtenido en el equipo acoplado al microscopio electrónico de barrido durante la obtención de las imágenes discutidas en la sección anterior. En los espectros obtenidos, solo se identificaron las principales líneas de emisión del Ti ($K\alpha$ e $L\alpha$) y la del O ($K\alpha$).

Por otra parte, la estructura cristalina de la matriz nanotubular de TiO_2 fue caracterizada por difracción de rayos X. En la Figura 11 se identifican los difractogramas de la matriz nanotubular de TiO_2 sin y con tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas.

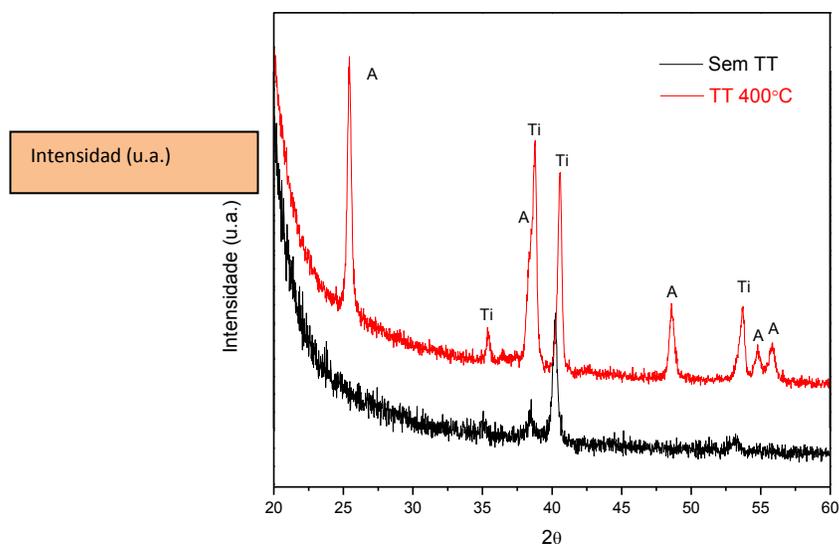


Figura 11. DRX de las matrices nanotubulares de TiO_2 , sin y con tratamiento térmico ($400\text{ }^\circ\text{C} - 3\text{ h}$).

La muestra sin tratamiento térmico presenta un difractograma típico de un material amorfo con reflexiones de Bragg de 2θ igual a $35,27^\circ$, $38,65^\circ$, $40,39^\circ$ y $52,98^\circ$ correspondientes a los planos cristalinos (100), (002), (101) y (102) del Ti hexagonal, según la ficha cristalográfica (PDF#892762) correspondiendo la chapa metálica usada para crecer los nanotubos durante el proceso de anodización. La ausencia de los picos relacionados al TiO_2 en el difractograma demuestra que esta matriz nanotubular no posee una estructura cristalina de largo alcance. No obstante, con el tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas en el difractograma de rayos X surgen las reflexiones de 2θ igual a $25,40^\circ$, $48,23^\circ$, $53,95^\circ$ y $55,10^\circ$ correspondientes a los planos cristalinos (101), (200), (105) y (211) de la fase anatasa del TiO_2 , según la ficha cristalográfica (PDF#841286) del TiO_2 .

También se puede intuir la presencia de las reflexiones de 2θ igual a $37,11^\circ$, $38,02^\circ$ y $38,68^\circ$ correspondientes a los planos (103), (004) y (112) de la fase anatasa, sin embargo, como aparecen en la misma zona que la reflexión $38,65^\circ$ del plano (002) del Ti se dificulta la identificación aun cuando se observe un aumento de la intensidad que puede ser indicativo de las contribuciones de las estructuras presentes en la muestra.

Con las condiciones de tratamiento térmico utilizadas, se consigue cristalizar la matriz nanotubular de TiO₂ inicialmente amorfa hacia la fase cristalina anatasa. Siendo esta la fase deseable por presentar una mayor actividad fotocatalítica debido a una mayor movilidad de los portadores de carga [6][25].

4.1.3 Caracterización óptica de los Nanotubos de TiO₂.

Una importante característica en los materiales semiconductores usados en la fotocatalisis es su espectro de absorción y la energía del *band gap* del material. Dependiendo de esas características intrínsecas, el material puede ser más eficiente en la captación de la energía solar para formar los pares electrones huecos que reaccionan con el H₂O para la formación del H₂ [5].

Como las muestras obtenidas son opacas, los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron de manera indirecta por espectroscopia de reflectancia difusa. Se usó la función de Kubelka-Munk [26], la que es equivalente a la absorbancia, obtenida de la siguiente forma:

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = k/S \quad (1)$$

donde R_{∞} es la reflectancia difusa, k es el coeficiente de absorción y S el coeficiente de dispersión.

En la Figura 12a se observa el espectro de absorción UV-Vis de los NTs de TiO₂, en el cual se evidencia una fuerte absorción del material en la región ultravioleta.

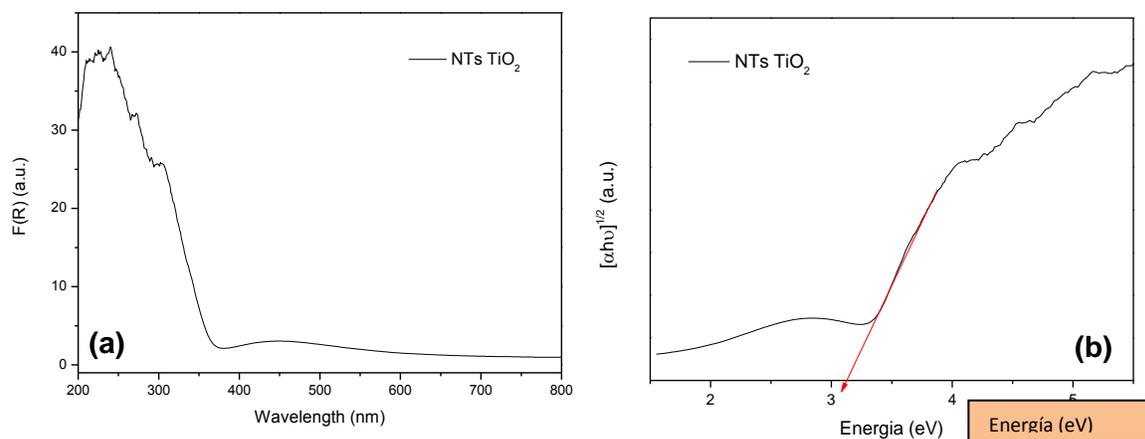


Figura 12. a) Espectro UV-Vis de los NTs de TiO₂. b) Curva para estimar el valor de la E_g de los NTs de TiO₂.

Se estimó la energía del *band gap* óptico utilizando la relación de Tauc [26] [27].

$$\alpha hv = (hv - E_g)^n \quad (2)$$

donde α es el coeficiente de absorción, en este caso equivalente a $F(R_\infty)$, E_g es la media de la energía del *band gap* del material y n depende del tipo de transición. Para una transición de *band gap* indirecto [28] (como es el caso del TiO_2) $n = 2$. Se estimó el valor de la E_g a partir de la intersección en el eje $h\nu$ de la extrapolación de la parte linear de la curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ como muestra la Figura 12b.

El valor de la E_g estimada para los NTs de TiO_2 fue de 3,11 eV, un valor próximo de 3,2 eV informado en la literatura para la fase anatasa del TiO_2 [29].

4.2 Caracterización de las soluciones coloidales de *Quantum Dots* de CdS.

La sensibilización de los NTs de TiO_2 con los *Quantum Dots* de CdS se realiza por un método de síntesis hidrotérmal *In-Situ* según se explica en la parte experimental. Para las diferentes síntesis con distintos tiempos de reacción, se recogieron y caracterizaron las soluciones coloidales por el acompañamiento de los espectros de absorción UV-Vis.

4.2.1 Espectroscopia de absorción UV-Vis.

La idea del crecimiento *In-Situ* de los QDs de CdS dentro de los NTs de TiO_2 usando las mismas condiciones de su síntesis libre, es para permitir una mejor difusión de los precursores libres dentro de los NTs de TiO_2 previamente formados, debido a sus dimensiones en la escala iónica [19]. El MPA presenta un papel muy importante en la síntesis; además de servir como estabilizante para regular el crecimiento y el tamaño de los QDs de CdS; también funciona como agente de liga para el TiO_2 por el grupo carboxílico [22],[30], de forma similar que la síntesis asistida por agentes de liga tipo HS-R-COOH [20,37].

En la Figura 13 se verifican los espectros UV-Vis para las soluciones coloidales de los QDs de CdS para diferentes tiempos de reacción. Se puede observar que todos los espectros tienen su absorción debajo de los 513 nm que es el valor para el CdS *bulk* demostrando que los QDs obtenidos presentan confinamiento cuántico [15], [32].

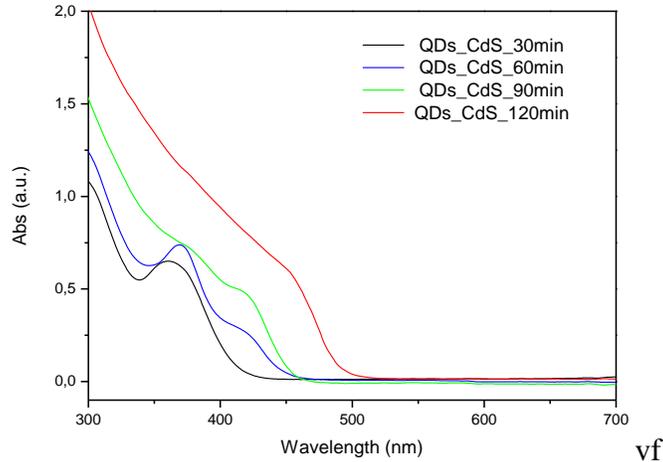


Figura 13. Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones coloidales de los QDs de CdS para diferentes tiempos de reacción.

El coloide QDs_CdS_30min tiene un pico excitónico bien definido con máximo entorno a los 360 nm y aproximadamente 25 nm de ancho a la mitad del máximo (FWHM), lo que sugiere la formación de nanopartículas de CdS monodispersas. Se han reportado resultados similares para otros sistemas de QDs del tipo metal calcógeno II-VI [33], [34].

A medida que aumentamos el tiempo de reacción existe un desplazamiento del máximo de absorción hacia el rojo, indicando un aumento en el diámetro medio de las nanopartículas obtenidas [22]. También se observa para los coloides con 60 y 90 min de reacción la presencia de un segundo hombro en el espectro de absorción, lo que puede ser explicado por una mayor dispersión en los tamaños de las partículas, o una distribución bimodal con diámetros medios relativos a los picos en el espectro de absorción.

Para el caso de la muestra QDs_CdS_120min, no se observa un pico excitónico bien definido indicativo de una mayor dispersión del tamaño de los QDs de CdS obtenidos. En este caso, el borde de absorción es igual a 495 nm, aun en un régimen de confinamiento cuántico con tamaños menores de 6,0 nm. El rayo del excitón de Bohr para el CdS es de 3,0 nm aproximadamente [35].

Se realizó también la síntesis para 150 min de reacción obteniéndose un precipitado amarillo fino. Por lo tanto, para este tiempo de reacción en la temperatura de 180°C el MPA no consigue estabilizar las partículas de CdS en la escala nanométrica produciéndose la precipitación de las partículas, evidenciando la pérdida de estabilidad del coloide y la obtención del CdS *bulk*.

El tamaño medio de los QDs de CdS en los diferentes coloides se estimó mediante una correlación empírica reportada en la literatura [36] que describe, con una buena aproximación, la dependencia del máximo de absorción UV-Vis con el tamaño de los QDs de CdS [37].

También por el espectro de absorción de las nanopartículas semiconductoras de CdS se calculó la energía del *band gap* óptico utilizando la relación de Tauc [27], explicada anteriormente. En este caso se usa $n = \frac{1}{2}$ porque el CdS es un semiconductor directo [28], a diferencia del TiO₂. Se estimó el valor de la *Eg* a partir de la intersección en el eje $h\nu$ de la extrapolación de la parte lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. En la Tabla 1, se presentan los valores de tamaño medio y la *Eg* para las distintas soluciones coloidales. En el caso de las muestras con tiempos de reacción de 60 y 90 min se reportan los valores relativos a los picos u hombros de absorción, sugiriendo una distribución de tamaños bimodal con centros en esos tamaños.

Tabla 1. Diámetro medio y *Eg* de los QDs de CdS.

Muestra	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Diámetro (nm)	<i>Eg</i> (eV)
QDs_CdS_30min	361	2,31	3,11
QDs_CdS_60min	369	2.50	3,12
	421	4.11	2,82
QDs_CdS_90min	380	2.79	2,91
	421	4.11	2,79
QDs_CdS_120min	454	5,45	2,58

4.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Para tener una mejor idea del tamaño y de la morfología de los QDs de CdS obtenidos, las soluciones coloidales se caracterizaron por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

En la Figura 14 se muestra una imagen HR-TEM típica (QDs_CdS_120min). La imagen ofrece una representación visual de los QDs de CdS estabilizados con ácido 3-mercaptopropiónico obtenidos mediante síntesis hidrotermal.

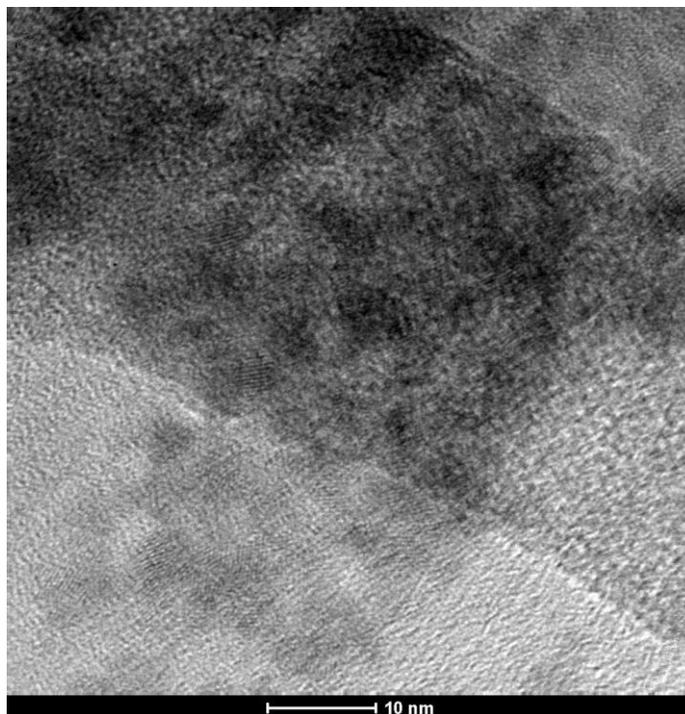


Figura 13. Imagen HR-TEM de los QDs de CdS (QDs_CdS_120min).

En la imagen se pueden observar líneas uniformes paralelas correspondientes a los planos cristalinos del CdS; así como otros puntos que no presentan un orden aparente, representando la matriz amorfa donde se encuentran embebidas las nanopartículas de CdS. La matriz amorfa está formada en parte por el MPA, que se encuentra estabilizando los QDs y por el soporte de carbono de la plataforma usada en el experimento.

El tamaño de los QDs de CdS se estimó a partir de la región ocupada por los planos cristalinos, obteniéndose valores de alrededor de 5 nm. Estos resultados corroboran la formación de nanopartículas de CdS en régimen de confinamiento cuántico, según anteriormente discutido, a partir de los resultados obtenidos por espectroscopia de absorción UV-Vis.

4.3 Caracterización de los NTs de TiO₂ sensibilizados con QDs de CdS.

4.3.1 Caracterización morfológica y elemental.

Terminada la sensibilización de los nanotubos de TiO₂ con los QDs de CdS, mediante síntesis hidrotérmica *in-situ* a 180°C con diferentes tiempos de reacción, se caracterizaron las muestras por diferentes técnicas.

En primer lugar, observamos las muestras en el MEV. Las imágenes obtenidas no mostraron cambios significativos en la morfología con la incorporación de los QDs de CdS, manteniendo la misma morfología nanotubular. No obstante, no fue posible observar los QDs de CdS directamente en las imágenes del MEV debido a la resolución del equipo que no permite la identificación de partículas con diámetros menores de 20 nm.

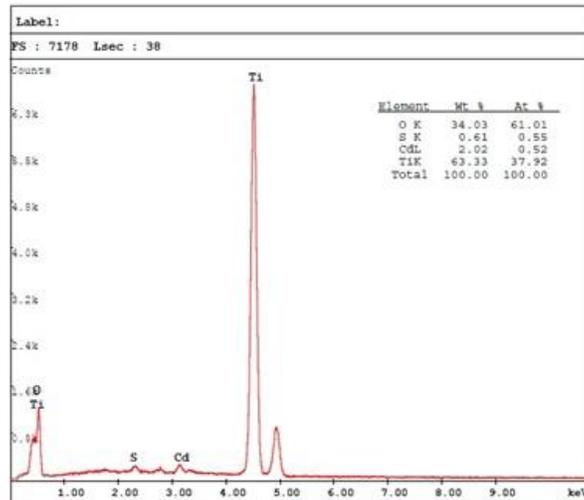


Figura 15. EDS de los NTs de TiO₂ sensibilizados con los QDs de CdS (120 min).

En la Figura 15, se verifica el espectro EDS para los NTs de TiO₂ sensibilizados con CdS (NTs_TiO₂+CdS_120 min), las principales líneas de emisión de Cd y S pudieron ser identificadas demostrando la presencia de estos elementos en el material.

El porcentaje atómico de estos elementos en la matriz es mayoritariamente de TiO₂ siendo los porcentajes de 0,52 y de 0,55 para el cadmio y el azufre, respectivamente, guardando prácticamente una relación 1:1, lo cual está de acuerdo con la formulación para el CdS. Para identificar mejor los elementos, se realizó un mapeo por EDS para los elementos Cd y S en una vista superior, como muestra la Figura 16. En estas imágenes, se identifica una presencia homogénea de los elementos en la matriz nanotubular estudiada, confirmando que el CdS está presente en el material de forma homogénea.

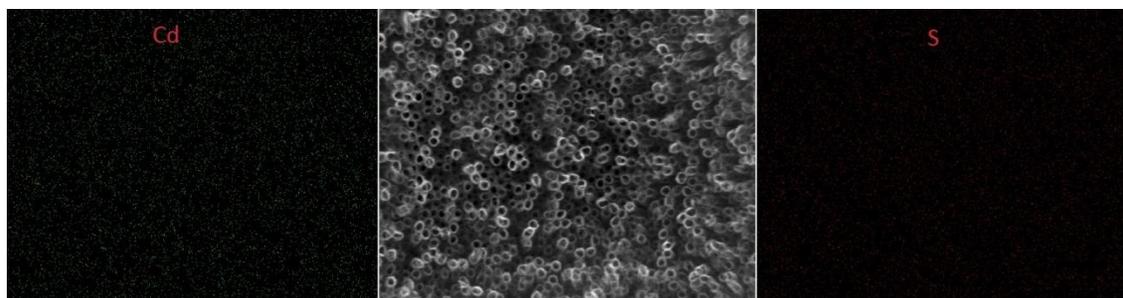


Figura 16. Mapeo por EDS para Cd y S en los NTs de TiO₂ sensibilizados con los QDs de CdS (120 min).

Para comprobar la presencia del CdS dentro de la matriz nanotubular se tomaron 3 espectros EDS en una imagen con vista lateral de los nanotubos a diferentes distancias, según se muestra en la Figura 17.

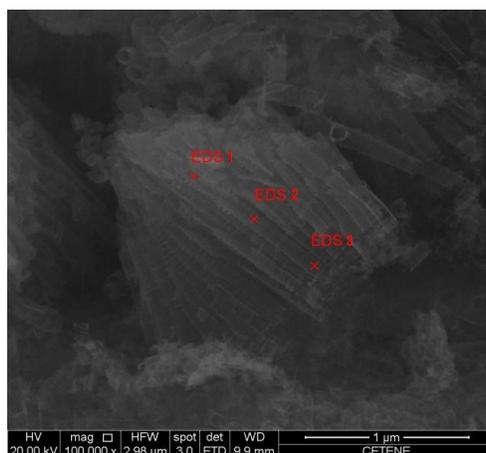


Figura 17. Micrografía Electrónica de Barrido con vista lateral. Indicación de los diferentes puntos de recolección de los espectros EDS.

En los diferentes espectros recolectados, la distribución atómica para los elementos Cd y S fueron similares demostrando que la carga de los NTs de TiO₂ con los QDs de CdS es completa y con una distribución uniforme dentro de la matriz nanotubular. Para corroborar este resultado se están utilizando mejores técnicas, como la XPS.

4.3.2 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa.

Los espectros de absorción UV-Vis de las muestras sensibilizadas con los QDs de CdS se obtuvieron por espectroscopia de reflectancia difusa de manera similar que en el caso de los NTs de TiO₂ discutido en la sección 4.1.3.

En la Figura 18a, se identifican los espectros UV-Vis para las diferentes muestras sensibilizadas mediante síntesis hidrotérmica con distintos tiempos de reacción. De forma

general, los espectros de las muestras sensibilizadas con los QDs son similares al espectro de los NTs de TiO_2 sin sensibilizar (0 min). Para comprender mejor el efecto de los QDs de CdS en las muestras sensibilizadas en la región de lo visible (400 - 500 nm); en la Figura 18b, se muestran los espectros UV-Vis de esas muestras sustraído el espectro UV-Vis de la muestra de NTs de TiO_2 sin sensibilizar (0 min) lo cual se toma como referencia.

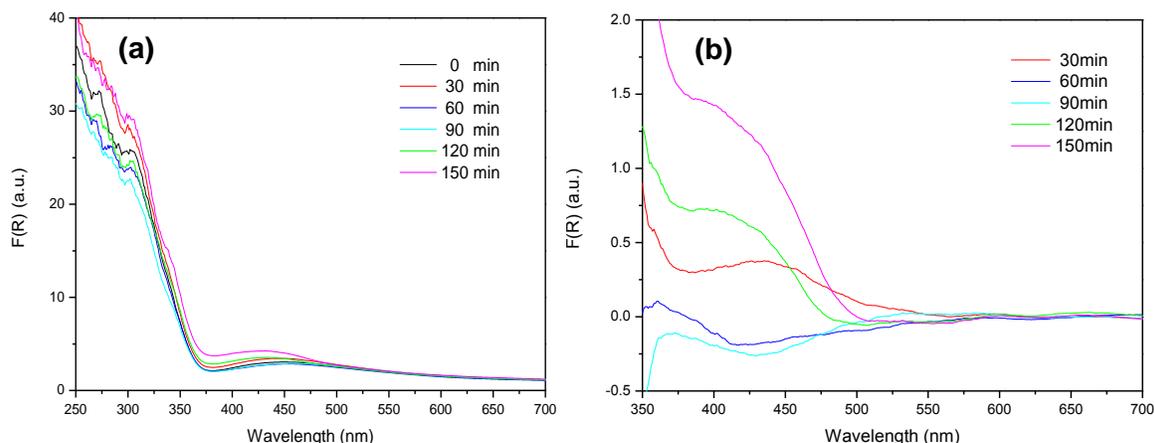


Figura 18. Espectros UV-Vis de los NTs de TiO_2 sensibilizados con los QDs de CdS para diferentes tiempos de síntesis. Espectros normales (a) y espectros sustraídos los valores de los NTs de TiO_2 sin sensibilizar, como referencia (b)

También se calculó el *band gap* (E_g) del TiO_2 en la presencia del CdS por la relación de Tauc [26],[27], de la misma forma explicada en la sección 4.1.3. Estos valores se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. E_g de los NTs de TiO_2 en presencia de los QDs de CdS.

Muestra	E_g (eV)
NTs TiO_2	3,11
NTs_ TiO_2 +CdS_30min	3,09
NTs_ TiO_2 +CdS_60min	3,10
NTs_ TiO_2 +CdS_90min	3,08
NTs_ TiO_2 +CdS_120min	3,03
NTs_ TiO_2 +CdS_150min	3,01

Analizando estos valores para las tres primeras muestras, con tiempo de reacción (30, 60 y 90 min), no se observa una gran variación en la E_g del TiO_2 en la presencia del CdS. Ello posiblemente se deba a la poca interacción entre los dos semiconductores, además de que

para estas muestras el E_g del CdS estimado de la solución coloidal (Tabla 1) es similar al E_g del TiO_2 por lo que no habrá una sensibilización efectiva en la zona visible del espectro. En la Figura 18b se puede observar que para $\text{NTs_TiO}_2+\text{CdS_30min}$ existe un leve aumento de absorción en la zona de lo visible respecto a los NTs de TiO_2 sin sensibilizar. Como también que las muestras $\text{NTs_TiO}_2+\text{CdS_60min}$ y $\text{NTs_TiO}_2+\text{CdS_90min}$ presentan una disminución de la absorción en lo visible respecto a los NTs de TiO_2 sin sensibilizar. Esa misma tendencia se observó en los experimentos de producción de H_2 , que se discutirán posteriormente.

Para el caso de las muestras con tiempo de reacción de 120 y 150 min, se observa una disminución significativa en el *band gap* (E_g) del TiO_2 comparado con el *band gap* (E_g) del TiO_2 sin sensibilizar; demostrando de esta forma, una mayor interacción entre los semiconductores. Además de ello; en la Figura 18b, se puede observar que estas muestras presentan un aumento significativo en la absorción en la zona de lo visible con relación a los NTs de TiO_2 sin sensibilizar. Lo cual se traduce en una sensibilización más eficiente de los NTs de TiO_2 por los QDs de CdS. Estas muestras presentaron los mejores resultados en la producción de H_2 .

4.4 Producción de Hidrógeno.

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas por medio de la fotogeneración de hidrógeno mediante la ruptura de la molécula de agua (*water splitting*) en una solución conteniendo 0,1 M de S^{2-} y 0,1 M de SO_3^{2-} , usados como agentes de sacrificio [23]. La Figura 19 muestra la evolución de la fotogeneración de H_2 con el tiempo de irradiación.

Todas las muestras presentan cierta actividad fotocatalítica reflejo de la producción de H_2 para 3 horas de irradiación, los valores se muestran en la Tabla 3.

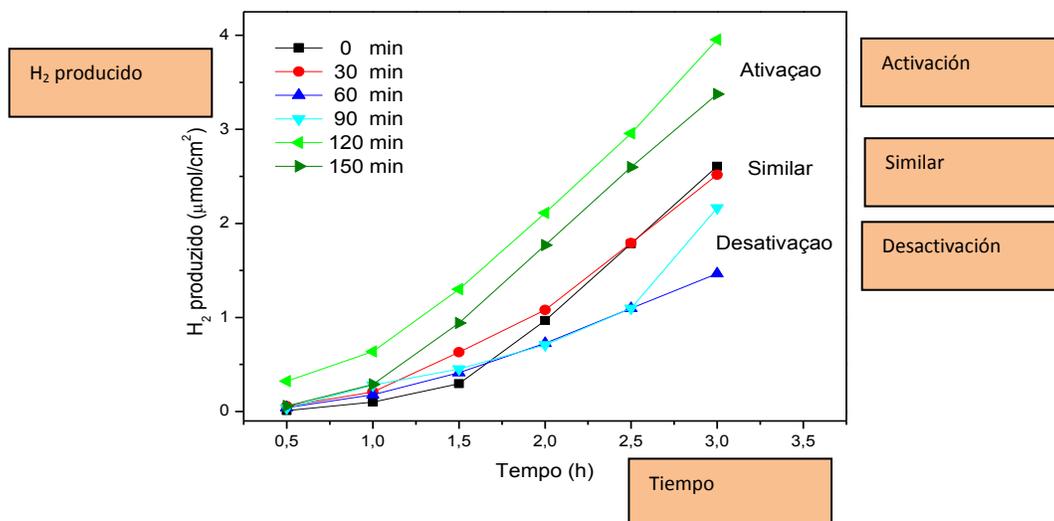


Figura 19. Producción de H₂ con el tiempo de irradiación, para los NTs de TiO₂ sensibilizados con los QDs de CdS.

Tabla 3. H₂ producido para 3 horas de irradiación.

Muestra	H ₂ (µmol/cm ²)
NTs TiO ₂	2,61
NTs_TiO ₂ +CdS_30min	2,52
NTs_TiO ₂ +CdS_60min	1,47
NTs_TiO ₂ +CdS_90min	2,16
NTs_TiO ₂ +CdS_120min	3,95
NTs_TiO ₂ +CdS_150min	3,37

En la Figura 19 se pueden observar tres comportamientos diferentes para las muestras sensibilizadas con los QDs de CdS comparándolas con la muestra de NTs de TiO₂ sin sensibilizar. La muestra NTs_TiO₂+CdS_30min produce prácticamente la misma cantidad de H₂ que los NTs de TiO₂ solos, no teniendo efecto sobre su actividad fotocatalítica. Por otro lado, las muestras NTs_TiO₂+CdS_60min y NTs_TiO₂+CdS_90min disminuyen la producción de H₂ respecto a los NTs de TiO₂ sin sensibilizar, teniendo un efecto de envenenamiento para nuestro fotocatalizador a base de NTs de TiO₂.

Los resultados observados se explican llevando en consideración la absorción en lo visible de los QDs de CdS y su capacidad de inyectar electrones en el TiO₂ para, de esta forma, aumentar su capacidad fotocatalítica [38][39][40][41]. De la literatura [19], conocemos que

los QDs que crecen confinados en estructuras mesoporosas son menores que los mismos creciendo en solución. Por lo tanto, van a presentar una tendencia hacia el azul en el espectro de absorción. Tomando como referencia los máximos de absorción para los QDs de CdS coloidales (Tabla 1), podemos sugerir que el *band gap* de los QDs de CdS en la muestra NTs_TiO₂+CdS_30min es incluso mayor que el del TiO₂ por el que no va a transferir electrones hacia este ni a aumentar su actividad fotocatalítica. En las condiciones experimentales, para 30 minutos de reacción hidrotérmal, no se consigue la sensibilización deseada debido al pequeño tamaño y al gran *band gap* de los QDs de CdS impregnados en el material.

Para el caso de las muestras NTs_TiO₂+CdS_60min y NTs_TiO₂+CdS_90min, como existe una tendencia hacia el azul, el *band gap* de dichas muestras es aproximadamente el del TiO₂. Por lo que ambas sustancias van a absorber aproximadamente en las mismas longitudes de ondas, existiendo una competencia por los fotones que pueden ser convertidos en electrones para ser usados en la reacción deseada. Aun cuando exista una transferencia de electrones del CdS hacia el TiO₂ no es suficiente para cubrir la pérdida de fotones usados por el CdS en otros procesos. Todo ello da como resultado una disminución de la actividad fotocatalítica con relación a los NTs de TiO₂ sin sensibilizar. En las condiciones experimentales, para 60 y 90 minutos de reacción hidrotérmal, los QDs de CdS impregnados en el material se comportan como un veneno para el fotocatalizador original.

Finalmente, las muestras NTs_TiO₂+CdS_120min y NTs_TiO₂+CdS_150min aumentan la producción de H₂ con relación a los NTs de TiO₂, teniendo un efecto de activación de los NTs de TiO₂ frente a la fotocatálisis. La muestra sensibilizada con 120 min de reacción produce un 51 % más cantidad de H₂ que los NTs de TiO₂ sin sensibilizar para las primeras 3 horas de irradiación. Mientras la muestra sensibilizada con 150 min de reacción, produce un 29 % más cantidad de H₂ que los NTs de TiO₂ sin sensibilizar.

Estos resultados se explican con base en los espectros UV-Vis (Figura 18), donde para estas muestras se obtuvieron aumentos significativos de absorción en la zona de lo visible. Por lo que aumenta la cosecha de fotones, y los electrones generados por el sensibilizador CdS son efectivamente transferidos al TiO₂ aumentando su actividad fotocatalítica.

La disminución en la producción de H₂ de la muestra NTs_TiO₂+CdS_150min con relación a la muestra NTs_TiO₂+CdS_120min se relaciona con la diferencia de tamaño medio de los

QDs de CdS cargados en los NTs de TiO_2 . A medida que aumenta el tamaño de los QDs hay una disminución de la posición de la banda de conducción del CdS con relación a la banda de conducción del TiO_2 . En este caso, la fuerza motora para la transferencia de electrones entre los semiconductores es menor [42]. Por lo tanto, para 150 min de reacción se obtienen QDs de un tamaño mayor, lo que disminuye la transferencia de electrones al TiO_2 atenuando su eficiencia para la fotocátalisis con relación a la muestra obtenida con 120 min de reacción. Aunque exista aun una activación de los NTs de TiO_2 y la producción de H_2 es mayor que para los NTs de TiO_2 sin sensibilizar.

Es interesante destacar que para el sistema estudiado se obtuvieron diferentes comportamientos frente a la fotocátalisis de los NTs de TiO_2 . Esos resultados se obtuvieron variando solo el tiempo de la reacción hidrotermal en la sensibilización de los NTs de TiO_2 con los QDs de CdS, lo que repercute en el tamaño de los QDs de CdS y en sus propiedades ópticas y electrónicas. Para las condiciones de nuestro experimento, encontramos que la sensibilización es óptima para 120 min de reacción alcanzándose un aumento del 51 % en la cantidad de H_2 producido para las primeras 3 horas de irradiación. Actualmente, en el laboratorio estamos probando un sistema donde acoplamos el reactor fotocatalítico a una célula de combustible para generar corriente a pequeña escala.

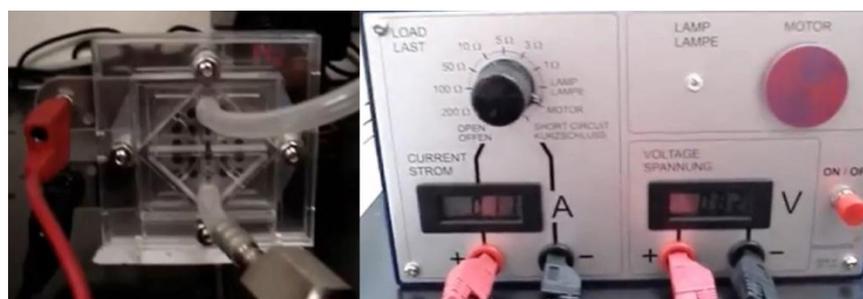


Figura 20. Célula de combustible y multímetro usados para el sistema de generación de corriente a pequeña escala.

En la Figura 20 se muestra la célula de combustible que recibe directamente el H_2 producido fotocatalíticamente y el multímetro usado para medir la corriente generada por la célula. También se realizan esfuerzos para probar el sistema usando directamente la energía solar, aprovechando la gran irradiancia solar en el Nordeste Brasileño, región donde se realizan nuestras investigaciones.

5. Conclusiones.

- ✓ Fue posible producir nanotubos de TiO_2 por oxidación anódica de chapas de Ti metálico con buena morfología, con diámetro interno medio de 68 ± 8 nm, espesor medio de la pared de $10,7 \text{ nm} \pm 2,0$ nm y longitud media levemente superior a $1,7 \mu\text{m}$.
- ✓ Se verificó por DRX que los NTs de TiO_2 obtenidos después de la anodización son amorfos pasando a la fase anatasa, después del tratamiento térmico a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas.
- ✓ La impregnación de los NTs de TiO_2 con los QDs de TiO_2 por el método hidrotermal *In-Situ* se obtuvo con buenos resultados, los espectros EDS confirman la presencia de los QDs de CdS a lo largo de los NTs de TiO_2 .
- ✓ La caracterización óptica de las soluciones coloidales de los QDs de CdS permitió verificar que el máximo de absorción tiene una tendencia hacia el rojo a medida que aumenta el tiempo de la síntesis hidrotermal. Esto está relacionado con el aumento del tamaño de las nanopartículas obtenidas a medida que aumenta el tiempo de reacción.
- ✓ Mediante la espectroscopia por reflectancia difusa se estimaron los estándares de absorción de las matrices sólidas de NTs de TiO_2 y las muestras sensibilizadas con los QDs de CdS, confirmando que la presencia de estos aumenta levemente la absorción en la región de 400-500 nm en lo visible comparado con los NTs de TiO_2 solos.
- ✓ Por los espectros de absorción obtenidos por DRS, se evaluó la E_g del TiO_2 para las diferentes muestras, encontrándose que las muestras NTs_ TiO_2 +CdS_120min y NTs_ TiO_2 +CdS_150min poseen la mayor influencia en la E_g del TiO_2 disminuyendo aparentemente la energía del *band gap* del TiO_2 siendo más eficiente la captación de energía solar para la formación de los portadores de carga por fotoinducción.
- ✓ Los experimentos de producción de hidrógeno mostraron que todas las muestras presentan actividad fotocatalítica, reflejo de su producción de H_2 para 3 horas de irradiación con el simulador solar.

- ✓ Se identificaron 3 comportamientos diferentes frente a la fotocátalisis para las muestras de los NTs sensibilizados con QDs de CdS. En primer lugar, la muestra NTs_TiO₂+CdS_30min no tiene una influencia significativa en la producción del H₂ de los NTs de TiO₂. Las muestras NTs_TiO₂+CdS_60min y NTs_TiO₂+CdS_90min se comportan como veneno para el fotocatalizador a base de NTs de TiO₂, disminuyendo su actividad fotocatalítica. Por último, las muestras NTs_TiO₂+CdS_120min y NTs_TiO₂+CdS_150min aumentan la actividad fotocatalítica de los NTs de TiO₂, reflejo de una mayor producción de H₂.
- ✓ Se encontró que la sensibilización con los QDs de CdS es más eficiente para la síntesis hidrotérmal con tiempo de reacción de 120 min, ya que se observó un aumento del 51 % del H₂ producido para 3 horas de irradiación de estas muestras con relación a los NTs de TiO₂ sin sensibilizar.
- ✓ La disminución en la producción de H₂ de la muestra NTs_TiO₂+CdS_150min con relación a la muestra NTs_TiO₂+CdS_120min se relaciona con la diferencia de tamaño medio de los QDs de CdS impregnados en los NTs de TiO₂.
- ✓ Los diferentes comportamientos frente a la fotocátalisis se encuentran en sistemas similares, donde varía el tamaño de los QDs de CdS para los diferentes tiempos de reacción, y con eso varían sus propiedades ópticas y electrónicas que afectan el comportamiento fotocatalítico de los NTs de TiO₂, demostrando el confinamiento cuántico presente en esos sistemas nanoestructurados.

6. Referencias Bibliográficas.

- [1] J. N. Armor, "The multiple roles for catalysis in the production of H₂," *Applied Catalysis A: General*, vol. 176, pp. 159–176, 1999.
- [2] B. Cook, *AN INTRODUCTION TO FUEL CELLS AND HYDROGEN TECHNOLOGY*, no. December. 3652 West 5th Avenue Vancouver, BC V6R-1S2 Canada: Heliocentris, 2001.
- [3] C. J. Winter, "Hydrogen energy — Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 14, pp. S1–S52, Jul. 2009.
- [4] A. and K. H. Fujishima, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [5] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, "Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation.," *Chemical reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–70, Dec. 2010.

- [6] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, and P. Schmuki, "A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures.," *Small*, vol. 8, no. 20, pp. 3073–103, Oct. 2012.
- [7] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications.," *Chemical reviews*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–959, Jul. 2007.
- [8] D. Fang, K. Huang, S. Liu, and J. Huang, "Fabrication and Photoluminiscent Properties of Titanium Oxide Nanotube Arrays," vol. 19, no. 6, pp. 1059–1064, 2008.
- [9] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. a. Grimes, "The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation," *Journal of Materials Research*, vol. 20, no. 01, pp. 230–236, Mar. 2011.
- [10] K. Zhu, N. R. Neale, A. Miedaner, and A. J. Frank, "Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays.," *Nano letters*, vol. 7, no. 1, pp. 69–74, Jan. 2007.
- [11] J. M. Macak, H. Tsuchiya, a. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, and P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 11, no. 1–2, pp. 3–18, Feb. 2007.
- [12] N. K. Allam and C. a. Grimes, "Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 11, pp. 1468–1475, Nov. 2008.
- [13] A. F. Feil, P. Migowski, F. R. Scheffer, M. D. Pierozan, R. R. Corsetti, M. Rodrigues, R. P. Pezzi, G. Machado, L. Amaral, D. E. Weibel, and J. Dupont, "Growth of TiO₂ Nanotube Arrays with Simultaneous Au Nanoparticles Impregnation: Photocatalysts for Hydrogen Production," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 21, no. 7, pp. 1359–1365, 2010.
- [14] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 3, pp. 401–425, Apr. 2007.
- [15] A. P. Alivisatos, "Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 13226–13239, 1996.
- [16] H. K. Jun, M. a. Careem, and a. K. Arof, "Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 22, pp. 148–167, Jun. 2013.
- [17] S. Emin, S. P. Singh, L. Han, N. Satoh, and A. Islam, "Colloidal quantum dot solar cells," *Solar Energy*, vol. 85, no. 6, pp. 1264–1282, Jun. 2011.
- [18] X. Song, M. Wang, Y. Shi, J. Deng, Z. Yang, and X. Yao, "In situ hydrothermal growth of CdSe(S) nanocrystals on mesoporous TiO₂ films for quantum dot-sensitized solar cells," *Electrochimica Acta*, vol. 81, pp. 260–267, Oct. 2012.
- [19] H. Wang, C. Luan, X. Xu, S. V Kershaw, and A. L. Rogach, "In Situ versus ex Situ Assembly of Aqueous-Based Thioacid Capped CdSe Nanocrystals within Mesoporous TiO₂ Films for Quantum Dot Sensitized Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 484–489, 2012.

- [20] W. Y. and X. L. Shasha Qian, Changsong Wang, Weijia Liu, Yinhua Zhu, "An enhanced CdS / TiO₂ photocatalyst with high stability and activity : Effect of mesoporous substrate and bifunctional linking molecule," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 4945–4952, 2011.
- [21] C. a. Grimes and G. K. Mor, *TiO₂ Nanotube Arrays*. Boston, MA: Springer US, 2009, pp. 67–114.
- [22] J. González, P. Santiago-Jacinto, and E. Reguera, "Controlled Growth of CdS Quantum Dots," *Science of Advanced Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 69–76, Apr. 2009.
- [23] P. Gomathisankar, K. Hachisuka, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Funasaka, and S. Kaneco, "Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous Na₂S + Na₂SO₃ Solution with B-Doped ZnO," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 1, pp. 982–988, 2013.
- [24] Daniel Amancio Duarte, "Preparación y Caracterización de Matrices Nanotubulares de TiO₂ Impregnadas con Quantum Dots de Selenito de Cadmio," Universidad Federal de Pernambuco (UFPE), 2012.
- [25] B. Kraeutler and A. J. Bard, "Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Saturated Carboxylic Acids on TiO₂ Powder. Decarboxylative Route to Alkanes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, no. 19, pp. 5985–5992, 1978.
- [26] H. Kisch, "Semiconductor photocatalysis--mechanistic and synthetic aspects.," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 52, no. 3, pp. 812–47, Jan. 2013.
- [27] A. Tauc, J. and Menth, "States in the gap," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 8–10, pp. 569–585, 1972.
- [28] R. W. BRANDER, "A review of the merits of direct and indirect gap semiconductors for electroluminescence devices," *Review of Physics in Technology*, vol. 145, no. 3, pp. 145–194, 1972.
- [29] K. M. Reddy, S. V Manorama, and A. R. Reddy, "Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, pp. 239–245, 2002.
- [30] H. Li, W. Y. Shih, and W.-H. Shih, "Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 20, p. 205604, May 2007.
- [31] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, and P. V Kamat, "Quantum dot solar cells. harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 7, pp. 2385–93, Mar. 2006.
- [32] L. E. Brus, "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 9, p. 4403, 1984.
- [33] J. O. Winter, N. Gomez, S. Gatzert, C. E. Schmidt, and B. a. Korgel, "Variation of cadmium sulfide nanoparticle size and photoluminescence intensity with altered aqueous synthesis conditions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 254, no. 1–3, pp. 147–157, Mar. 2005.
- [34] J. Guo, W. Yang, and C. Wang, "Systematic study of the photoluminescence dependence of thiol-capped CdTe nanocrystals on the reaction conditions.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 109, no. 37, pp. 17467–73, Sep. 2005.

- [35] H. Yang, X. Yao, and D. Huang, "Sol-gel synthesis and photoluminescence of AlP nanocrystals embedded in silica glasses," *Optical Materials*, vol. 29, no. 7, pp. 747–752, Mar. 2007.
- [36] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, "Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 14, pp. 2854–2860, 2003.
- [37] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Gienig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmiiller, and H. Weller, "CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 31, pp. 7665–7673, 1994.
- [38] C. Li, J. Yuan, B. Han, L. Jiang, and W. Shangguan, "TiO₂ nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 13, pp. 7073–7079, Jul. 2010.
- [39] H. Park, Y. K. Kim, and W. Choi, "Reversing CdS Preparation Order and Its Effects on Photocatalytic Hydrogen Production of CdS / Pt-TiO₂ Hybrids Under Visible Light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 6141–6148, 2011.
- [40] Y. Huo, J. Zhang, X. Chen, and H. Li, "Synthesis of Hollow CdS-TiO₂ Microspheres with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, no. 1, pp. 1–5, 2012.
- [41] Z. Yaojun, W. Yanpei, W. Zhenhua, and H. Yaru, "Preparation of CdS/TiO₂NTs Nanocomposite and Its Activity of Photocatalytic Hydrogen Production," *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 38, no. 9, pp. 1514–1517, Sep. 2009.
- [42] A. Kongkanand, K. Tvrdy, K. Takechi, M. Kuno, P. V Kamat, and N. Dame, "Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe - TiO₂ Architecture," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 12, pp. 4007–4015, 2008.