



FACULTAD DE CIENCIAS

**PROGRAMA DE LICENCIATURA EN CIENCIAS MENCIÓN
BIOLOGÍA O QUÍMICA**

TITULO DEL TEMA

Síntesis y caracterización de nanoestructuras compuestas por
MWCNT-TiO₂ con modificaciones superficiales para futuras
aplicaciones de fotodisociación de H₂O

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN II PARA OPTAR AL GRADO DE
LICENCIADO / LICENCIADA EN CIENCIAS MENCIÓN QUÍMICA**

NOMBRE ALUMNA

VERÓNICA GABRIELA NÚÑEZ SALAZAR

PROFESOR GUÍA

RODRIGO ALEJANDRO SEGURA DEL RÍO

Valparaíso, Chile

2013

Esta Tesis titulada “Síntesis y caracterización de nanoestructuras compuestas por MWCNT-TiO₂ con modificaciones superficiales para futuras aplicaciones de fotodisociación de H₂O”, fue presentada por *Verónica Gabriela Núñez Salazar* ante la Universidad de Valparaíso como requerimiento parcial para la obtención del grado académico de Licenciada en Ciencias con Mención en Química.

La comisión examinadora ha decidido aprobar esta tesis de grado con calificación:

.....

Dr. Rodrigo Segura del Río
Director de Tesis
Departamento de Química y Bioquímica,
Facultad de Ciencias
Universidad de Valparaíso

Dr. Samuel Hevia Zamora
Profesor Informante
Departamento de Física,
Pontificia Universidad Católica

Dr. Cesar Morales Verdejo
Profesor Informante
Universidad Bernardo O'Higgins

Dra. Marcela Zahr Tajmouch
Directora Programa Licenciatura en
Ciencias mención Biología o Química

Valparaíso, 05 de Agosto del 2013

Resumen

Dentro de las estrategias conducentes a satisfacer las necesidades energéticas actuales y futuras se encuentra el estudio y desarrollo de fotocatalizadores en base a semiconductores. Estos podrían, con ayuda de la luz solar, transformar moléculas para generar otras de mayor valor energético que puedan ser útiles como combustibles.

Dentro de las reacciones fotocatalizadas de particular interés la ruptura de la molécula de agua que conduce a la producción de hidrógeno molecular, el cual ha sido considerado como el combustible del futuro, ya que puede ser empleado como un combustible con gran aporte de energía y bajo impacto en el ambiente ya que su combustión solo produce agua como subproducto.

En esta investigación se trabajó en el diseño de fotocatalizadores compuestos de dióxido de titanio (TiO_2) como material fotoactivo y nanotubos de carbono (CNTs), prístinos y funcionalizados, como aditivo para la mejora de la fotoconductividad, de esta manera formando un sistema híbrido TiO_2 -CNT.

Los CNTs de partida fueron modificados superficialmente mediante la creación de grupos funcionales carboxílicos ($-\text{COOH}$), nitro ($-\text{NO}_2$) y amino ($-\text{NH}_2$), por un lado para facilitar la dispersión en medio acuoso o alcoholes y por otro lado para crear posibles centros de nucleación para la posterior deposición de TiO_2 .

Películas delgadas de TiO_2 fueron crecidas mediante la técnica de deposición química en fase vapor (CVD) sobre sustratos conductores de ITO-vidrio y Silicio previamente impregnados con los CNTs, utilizando el tetraisopropóxido de titanio (IV) como precursor.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados principalmente por microscopía SEM y espectroscopías FTIR, Raman. Adicionalmente se hicieron mediciones de fotocorriente para verificar el aumento en la actividad fotocatalítica de los sistemas híbridos respecto a películas de TiO_2 preparados sin la adición de CNTs.

INDICE DE CONTENIDOS

	<i>Pág.</i>
Capítulo I, Introducción	1
1.1 El problema energético.	1
1.2 El hidrógeno como alternativa	2
1.3 Semiconductores y Fotocatálisis.	3
1.4 Generación de H ₂ mediante fotólisis.	3
Capítulo II, Análisis Bibliográfico	6
2.1 Formación de composites de TiO ₂ -nanotubos de carbono	11
Hipótesis	13
Objetivos	13
Capítulo III, Sección experimental	14
3.1. Síntesis de los nanotubos de carbono de pared múltiple	14
3.2. Purificación de los MWCNTs	15
3.3. Funcionalización de los MWCNTs con grupos carboxílicos	15
3.4. Funcionalización de los MWCNTs con grupos NO ₂	16
3.5. Funcionalización de los MWCNTs con grupos NH ₂	16
3.6. Impregnación de los MWCNT puros y funcionalizados sobre sustratos de ITO-vidrio y silicio	17
3.7. Síntesis de TiO ₂ sobre los nanotubos de carbono.	17

3.8.	Técnicas de caracterización	18
3.8.1.	Espectroscopía FTIR	18
3.8.2.	Espectroscopía Raman	18
3.8.3.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	18
3.8.4.	Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	19
3.9.	Evaluación fotocatalítica	20
Capítulo IV. Resultados y Discusión		25
4.1.	Síntesis y funcionalización de los CNTs.	26
4.2.	Síntesis del sistema TiO ₂ /MWCNT (puros o funcionalizados)/ITO o Silicio.	32
4.3.	Mediciones de Fotocorriente	45
Conclusiones		52
Referencias		54
Anexo		61

DEDICATORIA

A mi amor Rodrigo y a mis hijos Emilia y Nicolás.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rodrigo Segura por darme la oportunidad de colaborar en su laboratorio y aprender de él como investigador, por la paciencia y disposición a ayudarme en el desarrollo de esta tesis. Por incentivar y gestionar mi participación en congresos.

A Pía Himm, por su apoyo en las mediciones de Fotocorriente y E. Raman, y por su hospitalidad en mi visita a la PUC.

A Macarena Moreno por su apoyo en el laboratorio de microscopía electrónica de barrido de la UTFSM.

A Jenniffer Vera y Evelyn Baeza por aclarar algunas de mis dudas en el periodo que coincidimos en el laboratorio.

A Claudia Contreras por su ayuda y compañía en los momentos de desarrollo de esta Tesis.

A la secretaria Ma. Inés por su disposición a ayudarme siempre que lo necesité.

A Rodrigo Aedo, por su tremenda ayuda con nuestros hijos, su comprensión, voluntad y paciencia en el proceso de esta carrera, sin duda ha sido el apoyo más importante en mi desarrollo personal y profesional.

A mis hijos Emilia y Nicolás, el motor de mi corazón, por haber sido la razón de mi esfuerzo por terminar esta etapa.

A Luisa e Hipólito, mis padres por su constante apoyo, su amor, por darme fuerzas para no claudicar, por enseñarme siempre desde el ejemplo.

A mis hermanos Orlando y Andrés, por su apoyo y generosidad, por ser tan buenos hermanos, protectores, siempre preocupados por mí.

A Carla Báez en especial, por su amistad incondicional, por confiar en mí y darme ánimo todo el tiempo de duración de la carrera y por su confianza en mis capacidades. Por ser un importante apoyo en momentos difíciles y por consolarme.

A Amelia Garmendia, Andrea Cáceres, Erick Pizarro y Karol Alfaro, por la buena onda, por compartir los buenos momentos en clases y fuera.

A Dios por permitirme concretar uno de mis tan anhelados sueños.

CAPÍTULO I: Introducción

1.1. El problema Energético

Una de las problemáticas que enfrenta actualmente la humanidad surge de la necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía que se lleven a cabo de manera sustentable. Lo anterior es consecuencia del consumo masivo de energía en el ámbito del transporte, el desarrollo industrial y otras tecnologías actuales. Parte de estas actividades utilizan principalmente para su funcionamiento combustibles fósiles como el petróleo y sus derivados, generando productos no deseados que inciden directamente en el medio ambiente. Se sabe que algunas de estas emanaciones, denominadas como gases de tipo invernadero, están produciendo un cambio climático, en forma de calentamiento global.

Adicionalmente se conoce que las reservas mundiales de los combustibles fósiles están acabándose, lo que hace imperativo la utilización de nuevas matrices de energía que sean en lo posible renovables, y que además no generen emisiones tóxicas que dañen el medio ambiente[1,2]

Una fuente de energía renovable, se entiende como un recurso en el cual su tasa de producción es mayor a la de su agotamiento o utilización. Dentro de estas fuentes de energía se puede mencionar, entre otras, la energía eólica la cual es obtenida mediante el viento, es decir, la energía cinética generada por efecto de las corrientes de aire, y que es transmutada en otras formas útiles para las actividades humanas. Otra alternativa es la energía geotérmica la cual puede obtenerse mediante el aprovechamiento del calor del interior de la Tierra. Dentro de las más importantes se encuentra la energía solar la cual mediante el uso de materiales semiconductores puede ser convertida en energía eléctrica para su utilización directa (proceso fotovoltaico) o como fuente de energía para la provocar transformaciones químicas de un compuesto en un producto de interés (proceso fotocatalítico). Particularmente en la fotoelectrólisis del agua, que es un proceso fotocatalítico asistido por electricidad, se generan como productos el hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) moleculares. Donde el producto de interés es el H_2 .

1.2. El hidrógeno como alternativa

Para solucionar las problemáticas ambientales, el agotamiento de los recursos naturales y para disminuir la dependencia de las fuentes no renovables, existe en el mundo un creciente interés en el uso de hidrógeno como una nueva fuente de energía sustentable, renovable y que además no produce impacto a nivel de contaminación en el medio ambiente.

El hidrógeno molecular tiene múltiples aplicaciones, pero sin duda la más importante es que ha sido considerado el combustible ideal para el futuro, aunque no se presente en estado natural, como otras fuentes de energía, sino que debe producirse a partir de otras fuentes, lo que se denomina un vector energético, de igual manera presenta diversas ventajas [3] como las que se mencionan a continuación:

- Una fuente para la obtención del hidrógeno es el agua, la que es abundante.
- Junto con generar una gran cantidad de energía, el único producto de su combustión es el agua, la cual no es contaminante y su emisión a la atmósfera en principio no causa daños.
- Debido a que se trata de un combustible libre de los elementos carbono y nitrógeno, no favorece a la generación de compuestos óxidos de estos, responsables del calentamiento global y la lluvia ácida.

Por otro lado, entre las desventajas que presenta el uso de hidrógeno se encuentran los problemas de almacenamiento y transporte. Si se desea almacenar en estado gaseoso, el recipiente para contenerlo debe soportar elevadas presiones, y en estado líquido, éste se enfría por debajo de los -253°C . Es por esto que, aunque exista en abundancia el precursor de H_2 (agua), el reto es desarrollar la capacidad de almacenar y utilizar de manera eficiente la energía cuando sea necesario.

1.3. Semiconductores y Fotocatálisis

Un material semiconductor se caracteriza por tener una estructura electrónica de bandas en la cual la banda ocupada o de menor energía, denominada banda de valencia (VB), y la desocupada o de mayor energía, llamada banda de conducción (CB), están separadas por una brecha energética conocida como “ancho de banda prohibida” o *bandgap*. Cuando un fotón de energía superior o igual a la energía del bandgap se hace incidir sobre una partícula del semiconductor, un electrón desde la banda de valencia es promovido hacia la banda de conducción con la simultánea generación de un hueco en la banda de valencia.

El electrón que ha sido promovido puede seguir dos caminos: el de recombinarse con un hueco y disiparse la energía en forma de calor, o ser transferido desde la banda conductora mediante una superficie conductora. Este último camino es de gran interés ya que permitiría la utilización de los electronesfotogenerados para futuras reacciones de óxido-reducción. En la fotólisis del agua, una de las motivaciones de este trabajo, es esta segunda opción la que se busca generar pues serán estos electrones promovidos los que podrían reaccionar con el agua provocando la reducción de uno de sus protones para generar hidrógeno molecular. En este sentido se podría decir que un material semiconductor podría catalizar mediante la ayuda de la luz solar la ruptura de la molécula de agua con la consecuente formación de hidrógeno molecular.

1.4. Generación de H₂ mediante fotólisis

Actualmente la fotólisis (o fotoelectrolisis) del agua para la generación de hidrógeno y oxígeno gaseosos es un proceso muy importante que podría contribuir con el desarrollo de tecnologías de energía favorables. De esta manera la transformación de la energía solar en energía química en forma de H₂, la que puede ser almacenada, podría aportar a la obtención de energías amigables con el medio ambiente o fuentes de energía verdes.

La generación de hidrógeno gaseoso basada en la conversión de la energía solar, que es una fuente inagotable y se lleva a cabo de manera limpia, pues no genera compuestos

indeseados como residuos y se utiliza el agua como precursor del H₂, una fuente relativamente abundante y de bajo costo, proporcionan condiciones que conllevan una serie de ventajas. Esta tecnología entonces podría ser aceptada como una alternativa viable a los combustibles fósiles.

El agua se puede descomponer en H₂ y O₂ con la aplicación de un voltaje externo (electrólisis), también mediante la incidencia de una radiación electromagnética (fotólisis) o por la combinación de estas, o sea, irradiando con luz y asistiendo un bajo potencial externo, inferior al necesario para la electrólisis (fotoelectrólisis).

Las reacciones de oxido-reducción para la obtención del H₂ y O₂ a partir de agua en medio neutro son:

- En el cátodo (-): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_{2(\text{g})}$ $E = -0,41\text{eV}$
- En el ánodo (+): $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{e}^-$ $E = +0,82\text{eV}$
- Reacción global: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$ $E = 1,23\text{eV}$

En el caso de la fotoelectrólisis, la generación del par electrón/hueco es producida en el fotoánodo (material semiconductor), donde el oxígeno de la molécula de agua (o hidroxilo en medio básico) es oxidado de estado de oxidación -2 a 0 produciendo oxígeno molecular. Por otro lado los electrones fotogenerados son conducidos por ayuda de un potencial externo a través del circuito hacia el cátodo donde reducen a los H⁺, de estado de oxidación +1 a 0, produciéndose hidrógeno molecular (H₂). El cátodo puede ser un alambre o una malla de platino ya que es estable a la corrosión. Las reacciones de intercambio de e⁻_{bc} y h⁺_{bv} ocurren en forma independiente, y conducen a una oxidación o reducción del semiconductor.

La figura 1 representa el esquema de escisión del agua. Para conseguir la escisión de la molécula de agua, la parte inferior de la banda de conducción (CB) debe ser más negativo que el potencial de reducción de H⁺ a H₂ (0 eV vs NHE a pH 0) mientras que la parte superior de la banda de valencia (VB) debe ser más positivo que el potencial de oxidación de H₂O a O₂ (1,23 eV vs NHE) [4].

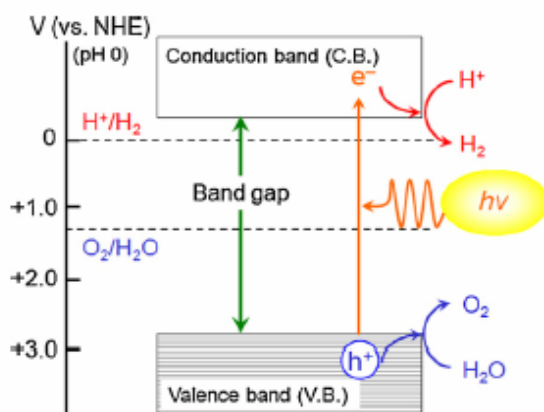
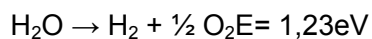
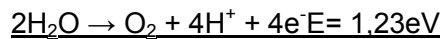
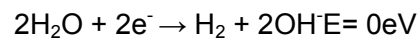


Figura 1. Representa el esquema de la división del agua sobre un semiconductor.

Reproducido de la referencia [4]. Mediante la incidencia de un fotón con una energía mayor al bandgap del semiconductor para generar un par electrón-hueco el electrón (e-) se dirige hacia la banda de conducción, y se producirá la reacción de reducción de H+ con la formación de H₂. Mientras que el hueco (h+) se producirá en la banda de valencia para generar la reacción de oxidación del H₂O para producir O₂.

CAPÍTULO II: Análisis Bibliográfico

Entre los materiales más destacados en la actualidad se encuentran los semiconductores ya que poseen una gran variedad de aplicaciones tecnológicas. Aunque existe una gran cantidad de materiales semiconductores que poseen adecuados potenciales de bandgap, hay muy pocos que funcionan como un catalizador para dividir el agua. Puesto que para que la producción de hidrógeno tenga lugar, el potencial de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial de producción de $H_2E(H_2/H_2O)$. Entre estos semiconductores se pueden mencionar WO_3 o $BiVO_4$, que si bien son sensibles a la luz visible y pueden absorber en este rango del espectro solar, puesto que presentan una brecha de banda prohibida menor a 3.0 eV, no pueden producir H_2 debido a que la banda de conducción es demasiado baja para la reducción del agua a H_2 [5].

Cabe destacar la existencia de algunos semiconductores no óxidos tales como sulfuros y nitruros que poseen potenciales de banda adecuados para la división del agua. Un ejemplo es el CdS, que tiene niveles de potencial de banda adecuados tanto para la reducción, como para la oxidación del agua para generar H_2 y O_2 respectivamente, además de poseer un bandgap que permite la absorción de la luz visible. Sin embargo, este presenta otros inconvenientes como la inestabilidad, fotocorrosión y toxicidad [6].

Además se han estudiado otros materiales semiconductores tales como Si, GaAs, InP, CuInSe, CdTe, etc, sin embargo su funcionamiento en fotoelectrólisis es de un corto periodo de tiempo, debido a que presentan inestabilidad en soluciones acuosas [7]

Por estos y otros motivos es que el número de semiconductores adecuados para la fotogeneración de H_2 se ve reducido.

Dentro de los materiales adecuados para la fotodisociación del agua se encuentra el semiconductor policristalino dióxido de titanio (TiO_2), siendo un material muy prometedor, el cual es utilizado en forma de películas delgada debido a que posee una gran fotoactividad y estabilidad química.

El TiO_2 ha sido ampliamente investigado en reacciones de fotodisociación del agua [8,9], siendo la producción de H_2 publicada por primera vez en 1972 por parte de Fujishima y Honda. En este reporte emplearon una celda fotoquímica consistente en electrodos de Pt y TiO_2 estimulados por un pequeño potencial eléctrico [10]. Desde entonces ha surgido el interés de muchos investigadores en la generación de H_2 a partir de la división del agua, utilizando TiO_2 como el material semiconductor fotorreactivo [11-14]. Además ha sido reportado en procesos de fotodegradación de compuestos orgánicos contaminantes [15-18] y de eliminación de sustancias tóxicas del agua [19,20] y del aire[21].

El uso de este semiconductor se debe principalmente a sus propiedades ópticas, electrónicas, estabilidad química, resistencia a la corrosión, bajo costo y a que no presenta toxicidad. Tales características lo hacen un semiconductor muy adecuado para procesos de fotocatalisis [22]. Se ha demostrado que el TiO_2 es de gran utilidad para diversas aplicaciones fotocatalíticas que se basan en la cosecha de la luz solar, ya que esta es una fuente de energía inagotable, libre de contaminación y de bajo costo económico [10,23], pero la amplia banda prohibida o *bandgap* del TiO_2 de alrededor 3,2eV limita su absorción de la luz solo en la región del espectro UV que representa menos del 5% de la energía que recibimos del sol.

El TiO_2 existe en tres formas alotrópicas, tales fases cristalinas diferentes son: anatasa (estructura octaédrica), rutilo (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica) [24], siendo anatasa y rutilo los alótropos que juegan un papel importante en la fotocatalisis. Teniendo valores de *bandgap* de 3,2eV para la anatasa y 3,02eV para el rutilo [25], estos pueden ser sólo excitados ante la presencia de luz ultravioleta. Lo anterior significa que solo la radiación con longitudes de onda menores a 385 y 415nm para anatasa y rutilo respectivamente podrían formar un par electrón/hueco.

Tales condiciones de *bandgap* lo convierten en un fotocatalizador apropiado para llevar a cabo la fotodisociación del agua, que requiere una energía mínima de 1,23eV, por lo tanto TiO_2 al tener un mayor intervalo de energía *bandgap* se requerirá una incidencia de fotones de una mayor energía que la necesaria para la fotólisis del agua.

Mientras que ambas formas cristalinas poseen alta actividad fotocatalítica, se encuentra que exhibe una mayor fotoactividad el alótropo anatasa comparada con la forma rutilo [26]. El mecanismo responsable de este comportamiento está aún sujeto a controversia. Sin embargo considerables investigaciones se están desarrollando para comprender este fenómeno. Relacionado con la explicación se presentan 4 hipótesis del por qué la forma anatasa exhibe una mayor fotoactividad [27], estas son:

- Tamaño del cristal, área de superficie, defecto de población y porosidad: estos factores influyen en la recombinación de los huecos y los electrones. Cualquier diferencia en estos aspectos entre anatasa y rutilo puede conducir a una significativa diferencia en su fotoactividad.
- Alto nivel de Fermi: la anatasa tiene mayor nivel de Fermi sobre el rutilo en 0,1 eV. Esto conduce a una menor afinidad oxígeno y un nivel más alto de grupos hidroxilo en la superficie, estos grupos hidroxilo podrían contribuir a una mayor actividad fotocatalítica.
- Bandgap indirecta: la anatasa posee un bandgap indirecto mientras que rutilo posee un bandgap directo. En un material de bandgap directo el mínimo en la banda de conducción coincide con el máximo en la banda de valencia, esto facilita un rápido retorno del electrón a la banda de valencia. Por el contrario, en materiales de bandgap indirecto, el mínimo en la banda de conducción no coincide o está lejos del máximo en la banda de valencia esto permite que el electrón excitado se estabilice en el nivel más bajo en la banda de conducción y no retorne a la banda de valencia, y hace que tenga una duración o vida más larga y una mayor movilidad.
- Excitación de la masa del electrón: anatasa posee amplia brecha de absorción. Por lo tanto, se propone que la masa de electrones excitados de la capa exterior en la forma de anatasa puede ser menor que en el caso del rutilo. Esto podría explicar una mayor movilidad de los electrones en la forma de anatasa.

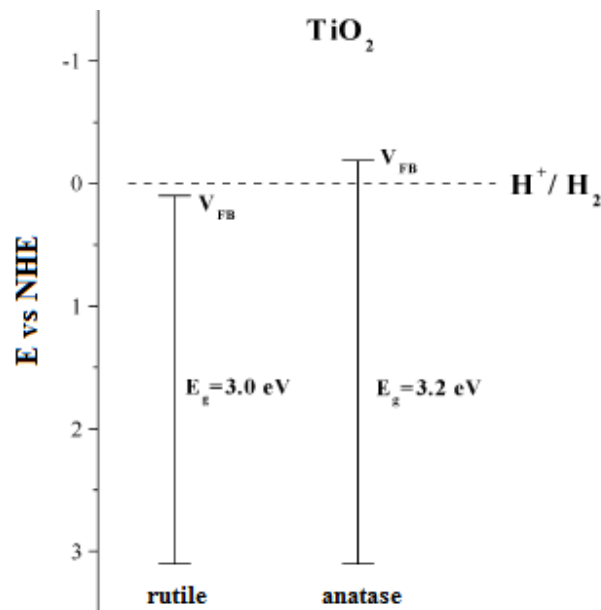


Figura 2. Nivel de potenciales de la banda de conducción y de valencia para las fases rutilo y anatasa [28].

Según la figura 2, el potencial de la banda de conducción de la fase anatasa es más negativo que el potencial de producción de H₂, mientras que el potencial de la banda de conducción de la fase rutilo es más positivo.

Experimentalmente el dióxido de titanio cristaliza en la fase anatasa cerca de los 300°C mientras que para la fase rutilo lo hace a los 600°C, aproximadamente. La forma más estable del TiO₂ es el rutilo, y a temperaturas altas las otras fases, anatasa y brookita, se transforman en rutilo, por lo que de esta manera manejando las distintas temperaturas se pueden formar estas diferentes fases.

La figura 3 muestra la estructura cristalina de rutilo y anatasa. El rutilo tiene una forma similar a la anatasa. El rutilo de estructura tetragonal con dos unidades de TiO₂ por celda unitaria y la anatasa también posee una estructura tetragonal, compuesta por dos celdas primitivas donde cada una tiene dos unidades de TiO₂. La forma en que los átomos de oxígeno rodean a los átomos de titanio, hace diferentes a estas dos fases. [29]

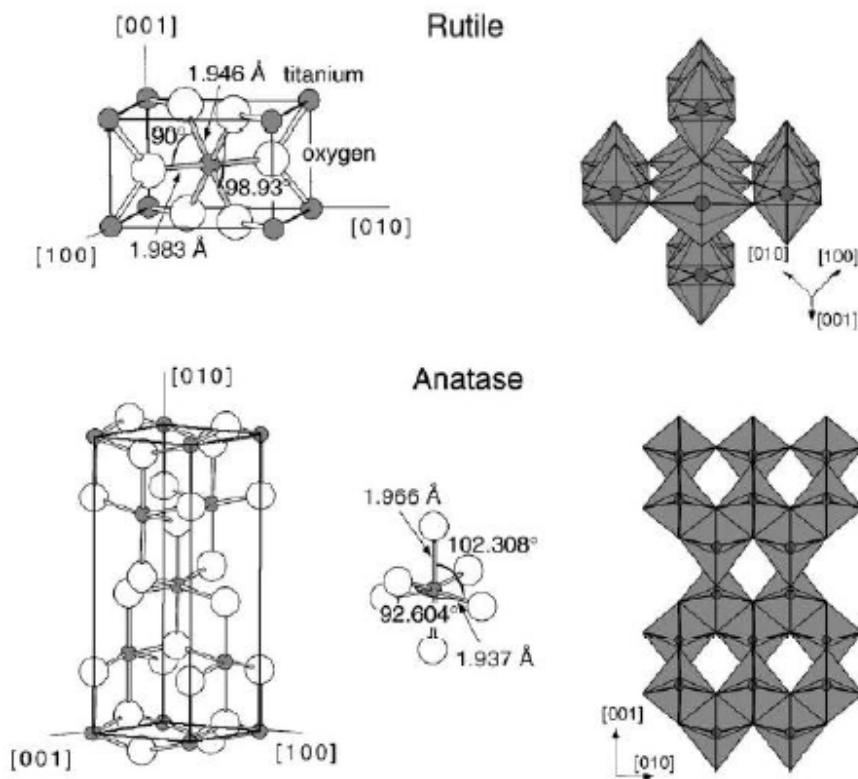


Figura 3. Estructuras cristalinas de rutilo y anatasa.

Actualmente se desea mejorar la eficiencia de la cosecha de luz de los fotocatalizadores basados en TiO_2 mediante la reducción del *bandgap* de TiO_2 para absorber una parte de la luz del rango visible del espectro solar [30]. Se ha reportado que la introducción de átomos dopantes en la estructura de TiO_2 , sustituyendo átomos de oxígeno por átomos como nitrógeno, reduce el intervalo de banda prohibida. La pequeña diferencia entre el O y el N facilita la sustitución de iones de nitrógeno y no distorsiona mucho la red cristalina [31,32]. Así de esta manera se amplía la cosecha de la luz solar que está limitada sólo en la luz UV pudiendo absorber de este modo en el visible, el que constituye una parte importante del espectro solar. Además de la introducción de N, se ha investigado la sustitución de O con otros átomos dopantes como el C, F o P [31].

2. 1. Formación de composites de TiO₂-nanotubos de carbono

Dentro del campo de las nanoestructuras, los nanotubos de carbono (CNT de sus siglas en inglés) desde su descubrimiento [33] han atraído el interés de numerosos investigadores debido a las ventajas en sus propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y estructurales que son a menudo superiores a la mayor parte de materiales de carbono convencionales [34, 35]. Tales propiedades se pueden ver modificadas mediante distintas técnicas que incluyen principalmente la funcionalización con la finalidad de conferirle nuevas capacidades que puedan ampliar su rango de aplicaciones. Estas modificaciones representan un campo emergente en la investigación de los materiales basados los nanotubos de carbono, pues se observa la inducción de su solubilización en medios polares. Es así como numerosos grupos de investigación han reportado en sus trabajos la funcionalización de nanotubos de pared simple [36-38] y de pared múltiple [39-42].

Debido a la naturaleza hidrofóbica de estas estructuras, y su dificultad de dispersarse en otros solventes polares como alcoholes, acetona o DMF, la funcionalización de los CNTs con grupos carboxílicos les provee nuevas capacidades de dispersión en medios acuosos o en alcoholes, facilitando la deposición sobre los sustratos [50].

Los MWCNTs (nanotubos de carbono de pared múltiple) pueden ser considerados como un buen soporte para materiales con propiedades fotocatalíticas por su alta resistencia mecánica, estabilidad química y su carácter mesoporoso lo que favorece la difusión de especies reaccionantes manteniendo su estructura posteriormente a la deposición de una capa delgada de un semiconductor [43,44].

Además los MWCNTs aumentarían la superficie de contacto sobre el sustrato conductor, debido a la rugosidad que presenta este entramado de nanoestructuras, favoreciendo una mayor área de crecimiento de la película de semiconductor. Por este motivo una dispersión de TiO₂ sobre la superficie de MWCNTs podría crear muchos sitios activos para la degradación fotocatalítica [43].

Otros autores han reportado que los CNTs podrían aumentar la actividad fotocatalítica del TiO₂ en composites CNT/TiO₂ debido a que el electrón excitado en la banda de

conducción de TiO_2 puede migrar hacia los CNT de manera más eficiente y se podría con esto disminuir la recombinación. Cuanto mayor sea la cantidad de CNTs existiría una mayor supresión de la recombinación. Aparte de aumentar el área de la superficie, la adición de los nanotubos de carbono no afecta a la naturaleza del TiO_2 . Además, los grupos hidroxilos del TiO_2 se encuentran más disponibles en la superficie del material híbrido, que en el caso del TiO_2 puro [45]. Sin embargo una excesiva cantidad de CNT podría interferir cubriendo el TiO_2 del paso de la absorción UV, siendo desfavorable.

Además, esta composición CNT- TiO_2 es cada vez más investigada como un medio de aumentar la actividad fotocatalítica y existen demostraciones de su mejora tanto con CNTs como con otras nanoestructuras de carbono. Esta combinación ha sido reportada utilizando las técnicas de CVD, ultrasonido, electrodeposición [46] y sol-gel [47] para depositar películas delgadas de TiO_2 . Siendo una de las técnicas más importantes la técnica CVD por su buena adherencia y la alta calidad de las películas delgadas de TiO_2 [25].

HIPÓTESIS

- La funcionalización química de los CNT con grupos carboxílicos (-COOH), nitro (-NO₂) y amino (-NH₂), podría contribuir a mejorar la dispersión en solventes y la adhesión a los sustratos.
- Los grupos funcionales creados en la superficie de los CNTs podrían contribuir como centros de nucleación para el crecimiento de las películas de TiO₂. Lo anterior podría generar una mayor continuidad entre el semiconductor y la película de CNTs, lo cual facilitaría la migración de los electrones fotogenerados.

OBJETIVOS

- La preparación materiales composite, compuestos de un material fotoactivo (TiO₂) depositado sobre nanotubos de carbono (CNTs) prístinos y funcionalizados que a su vez están depositados sobre sustratos conductores de ITO-vidrio y Silicio: TiO₂/CNT/ITO-vidrio y TiO₂/CNT/Si.
- Medir la actividad fotocatalítica de los materiales preparados y comparar los resultados con los materiales por separado para evidenciar eventuales mejoras.

CAPÍTULO III: Sección experimental

3.1. Síntesis de los nanotubos de carbono de pared múltiple

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) fueron sintetizados mediante la técnica de deposición química de vapor (CVD). El aparato CVD empleado consta en un horno de tubo horizontal provisto de una entrada de gases y controladores de flujo másico (Figura 2). En una síntesis típica 0,1g de un catalizador Pd(1%)/ γ -Al₂O₃ fue calentado a una velocidad de 20°C/min con un flujo de Ar/H₂ (200/100 cc/min) hasta alcanzar la temperatura de síntesis de 800°C y se mantuvo a esa temperatura durante 10min para lograr la activación del catalizador. Posteriormente se incorporó acetileno (40cc/min) como fuente precursora de carbono, produciéndose su descomposición sobre el catalizador durante un periodo de 30 min. Luego se dejó enfriar el sistema hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los MWCNTs obtenidos en estas condiciones tienen aproximadamente 27nm de diámetro [48].



Figura 4. Sistema CVD para la síntesis de CNTs.

3.2. Purificación de los MWCNTs

Los MWCNTs fueron purificados mediante un tratamiento con HCl 3M por 24 hrs para remover las partículas de paladio del catalizador por disolución/lixiviación de estas. Posteriormente el producto fue tratado con una disolución de NaOH para disolver la Alumina de catalizador. Luego de ambos procesos el producto fue filtrado y lavado exhaustivamente con agua destilada y desionizada en un sistema de microfiltración con membranas de nitrato de celulosa con tamaño de poro 0.47 μm y posteriormente secado a 120 $^{\circ}\text{C}$ por un periodo de 4 hrs.

3.3. Funcionalización de los MWCNTs con grupos carboxílicos

Esta funcionalización fue adaptada de la referencia [49]. La exposición de los CNTs al ácido nítrico provoca la oxidación de los átomos de carbono superficiales de estos, creando grupos carboxílicos como se muestra esquemáticamente en la figura 5. Para este procedimiento se pesaron ~50,0 mg de MWCNTs puros y se colocaron en un matraz, se mezclaron con 50 mL de HNO_3 65%, luego la mezcla fue sometida a ultrasonido durante 20 min y se luego a un periodo de agitación con barra magnética de 24h. Posteriormente se diluyó en 500mL de agua destilada y se filtró y secó en condiciones similares al procedimiento descrito para la purificación. Se repitió el procedimiento anterior para una segunda masa de MWCNT en que sólo se modificó el tiempo de agitación a 72h. Los productos obtenidos se denominaron MWCNT-COOH M1 y MWCNT-COOH M2 para el tiempo de agitación de 24h y 72h respectivamente.

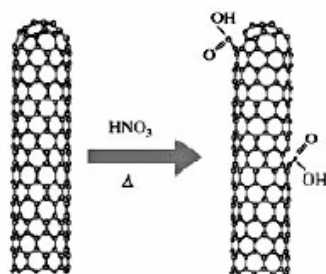


Figura 5. Esquema de reacción para la introducción de grupo carboxílico en MWCNTs mediante tratamiento con HNO_3 .

3.4. Funcionalización de los MWCNTs con grupos NO₂

Esta funcionalización se llevó a cabo de acuerdo a un procedimiento encontrado en literatura [51]. Se agregaron lentamente 30 mL de ácido sulfúrico concentrado en 27mL de ácido nítrico (H₂SO₄/HNO₃=10/9 v/v), se enfrió a temperatura ambiente. Posteriormente, 500mg de MWCNT puros y 20 mL de la solución de ácido mixto enfriada se añadieron a un matraz de tres bocas y se sometió a agitación ultrasónica durante 5 min. El resto de la solución de ácido se dejó caer lentamente en el matraz a través de un embudo de goteo. Posteriormente, el sistema se calentó hasta 60°C y se agitó con barra magnética durante 90 min a esa temperatura. A continuación la mezcla se diluyó y enfrió con 600 mL de agua destilada para terminar la reacción. La suspensión resultante se filtró luego en una membrana de nitrato de celulosa. Se lavó con abundante agua destilada hasta pH~7 y se secó a 60°C durante 24h. La muestra obtenida mediante esta modificación se denominó MWCNT-NO₂

3.5. Funcionalización de los MWCNTs con grupos NH₂

Esta funcionalización, adaptada de la referencia [51], se llevó a cabo a partir de una reducción de los MWCNT-NO₂. En este procedimiento, 1g de Fe, 2 mL de ácido acético y 50 mL de agua destilada se añadieron a un matraz de 3 bocas. La mezcla se agitó y calentó a reflujo durante 10 min para transformar el Fe en acetato ferroso. A continuación, 200mg de MWCNT-NO₂ se añadieron al sistema de reacción y se sometió a reflujo durante 1 h. Después que la reacción haya terminado, el hierro fue separado de la mezcla mediante un imán. La mezcla resultante se filtró a través de una membrana de nitrato de celulosa y se lavó con HCl (0,01N), abundante agua destilada y se secó a 60°C durante 24h. El producto obtenido se denominó MWCNT-NH₂. A continuación en la figura 6 se ilustra esquemáticamente la formación de los grupo nitro y amino.

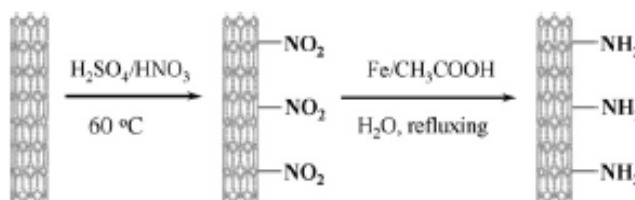


Figura 6. Esquema de reacción para la introducción de grupos nitro en MWCNTs y la transformación de los grupos nitro a amino.

3.6. Impregnación de los MWCNT puros y funcionalizados sobre sustratos de ITO-vidrio y silicio

Para la preparación de las muestras se pesaron aproximadamente 0,6mg de los MWCNTs puros y funcionalizados y se disolvieron cada uno en 10mL de 2-propanol. Se sometió a ultrasonido durante 10 min. Se emplearon sustratos de ITO-vidrio (Oxido de Estaño dopado con Indio), resistencia 9-15 Ω cm, 0,7 mm de espesor, y sobre chips de Silicio tipo-n dopado con P, orientación 100, resistencia 1-10 Ω cm, 0,5 mm de espesor. La dispersión sobre los sustratos se realizó utilizando una microjeringa, un volumen de 25 y 75 μ L de estas soluciones sobre un área aproximada de [1 \times 1] cm² de los sustratos rectangulares ITO-vidrio de [1 \times 3]cm² y 50 y 100 μ L sobre el centro del sustrato de Silicio para cubrir un área circular de 1,5cm². Para la etapa posterior se utilizaron las 2 muestras preparadas, más un blanco, es decir, solo el sustrato.

3.7. Síntesis de TiO₂ sobre los nanotubos de carbono.

La preparación de las películas delgadas de TiO₂ sobre los MWCNT se llevó acabo en un aparato CVD, usando tetraisopropóxido de titanio (IV), Ti[CH(CH₃)₂]₄ (TIPT), como precursor de TiO₂. El TIPT es alimentado al horno CVD mediante arrastre (burbujeo) con argón a través de un vidrio poroso el que se encuentra sumergido en este precursor líquido (ver figura 7). El TIPT se encuentra en una especie de frasco lavador de gases el que se encuentra termostatzado en un baño de glicerina aproximadamente 100°C.

Para depositar la película de TiO₂, previamente los MWCNTs puros y funcionalizados fueron depositados sobre sustratos conductores ITO-vidrio y sustratos de silicio. El tiempo de depósito de TiO₂ en el equipo CVD consistió en 60 y 90 min y la temperatura de la reacción fue de 500°C.



Figura 7. Imagen del arreglo experimental para introducir el TIPT en el reactor CVD.

3.8. Técnicas de caracterización

3.8.1. Espectroscopía FTIR

La presencia de grupos funcionales en las paredes de los MWCNT se puede evidenciar mediante los análisis de espectroscopía FTIR, esta técnica nos proporciona un análisis cualitativo de fragmentos moleculares introducidos o formados en la estructura externa de los MWCNTs (grupos funcionales $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ y $-\text{COOH}$). Los movimientos vibracionales de los componentes de los enlaces químicos de estas moléculas tienen frecuencias típicas dentro del rango del infrarrojo y se pueden correlacionar con otras similares encontradas en la literatura.

Las muestras fueron preparadas en mezcla con KBr y comprimidas en una prensa hidráulica para formar una pastilla compacta y semitransparente. Los espectros FTIR fueron tomados en un espectrómetro Termo Scientific modelo Nicolet 6700 en el rango entre 400 y 4000 cm^{-1} (Depto. de Química, USM).

3.8.2. Espectroscopía Raman

Se empleó espectroscopía vibracional Raman para monitorear las modificaciones superficiales de los MWCNTs y para constatar la formación de fases cristalinas de óxido de titanio. Los espectros fueron tomados en un espectrómetro Raman LabRam010 provisto de un láser de 633 nm (Depto. de Física, PUC).

3.8.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica usada para obtener imágenes superficiales de una capa. El objetivo fundamental perseguido al aplicar esta técnica es obtener información acerca del grado de recubrimiento de la muestra sobre el sustrato, de la textura y morfología superficial, así como el tamaño del grano y/o cristal formado. Esto último se puede obtener siempre y cuando la resolución de las imágenes lo permita.

El análisis realizado consiste en un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada, que producen sobre la superficie diversos tipos de señales. Todas estas señales se utilizan en el estudio de la superficie. Las imágenes que se obtienen en el microscopio de barrido de electrones corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción del haz incidente con la muestra.

La señal de electrones secundarios (SE) se forma en una delgada capa superficial y al ser grande el número de electrones emitidos, se puede establecer un buen contraste. Por otra parte, al ser electrones secundarios de baja energía, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad otorgará a esta señal la posibilidad de aportar información en relieve.

El equipo utilizado consiste en un Microscopio electrónico de barrido marca Zeiss., modelo EVO MA10) provisto de detector de electrones secundarios (Depto. de Física, USM). Adicionalmente el equipo está provisto de un detector de rayos-X que permite una caracterización elemental semicuantitativa mediante la detección de los rayos-X característicos emanados de la interacción del haz de electrones con la muestra.

3.8.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) es una técnica analítica que utiliza los rayos X característicos emitidos por un material cuando es bombardeado por un haz de electrones para identificar la composición atómica de una muestra. El detector de EDS mide la intensidad de los rayos X emitidos en función de la energía característica emanada de cada elemento tras la incidencia de los fotones de rayos X, esto permite identificar la composición atómica de una muestra. Esta técnica empleada está acoplada al microscopio electrónico de barrido descrito en la sección anterior.

3.9. Evaluación fotocatalítica

Para evaluar la fotorrespuesta de los materiales se trabajó con una celda de tres electrodos. Esta celda fotoelectroquímica está conformada por: una celda de vidrio con una ventana de cuarzo para la incidencia de la luz, con una configuración de 3 electrodos para controlar el voltaje entre el electrodo de trabajo (E.T.) y el electrodo de referencia (E.R.) y medir la corriente entre E.T. y el contraelectrodo (C.E.).

Las muestras fueron iluminadas mediante un Simulador solar de 150W (Oriel Instruments) provisto de una lámpara de Xenón (libre de ozono) y un filtro global de 1.5GAM con el cual se simulan condiciones solares. Las mediciones de fotocorriente se efectuaron en un Potenciostato Modelo EZstat-Pro, NuVant System Inc.

En la figura 8 se muestra un esquema ilustrativo del sistema experimental para seguir la fotólisis del agua. Las muestras híbridas CNT-TiO₂ soportadas en el sustrato conductor son usadas como fotoánodo (E.T.).

En el caso de las muestras preparadas en el sustrato de silicio el área expuesta a la luz fue de 0.69 cm² y el silicio fue montado en un artefacto de teflón que deja expuesta un área circular en la muestra y contactado en la parte posterior al depósito con una pieza de, mientras que en el sustrato ITO este contactado con un conector tipo caimány fue sumergido completamente en la solución de trabajo. El contra electrodo consistió de un alambre de platino, mientras que el electrodo de referencia empleado fue Ag/AgCl (1M). El electrolito usado en los experimentos fue KCl (0,1M).

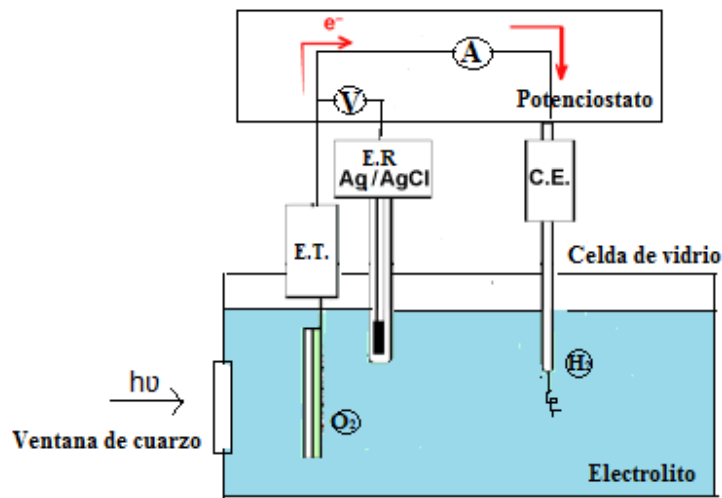


Figura 8.Esquema de un arreglo experimental de la celda fotoelectroquímica para seguir el experimento de fotólisis del agua y mediciones de fotocorriente.

La figura 9 muestra una imagen fotográfica del experimento montado para la evaluación fotocatalítica. Cabe señalar que estos experimentos fueron realizados por colaboración en el Laboratorio del Dr. Samuel Hevia del Departamento de Física de la PUC.

En un experimento típico de fotocorriente, se tienen en este arreglo 3 electrodos, para controlar el voltaje entre el electrodo de trabajo (el fotoánodo) y el electrodo de referencia (Ag/AgCl 1M) y medir la corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, un alambre de platino. Los datos de fotocorriente fueron registrados en un computador mediante el uso del software EZware.

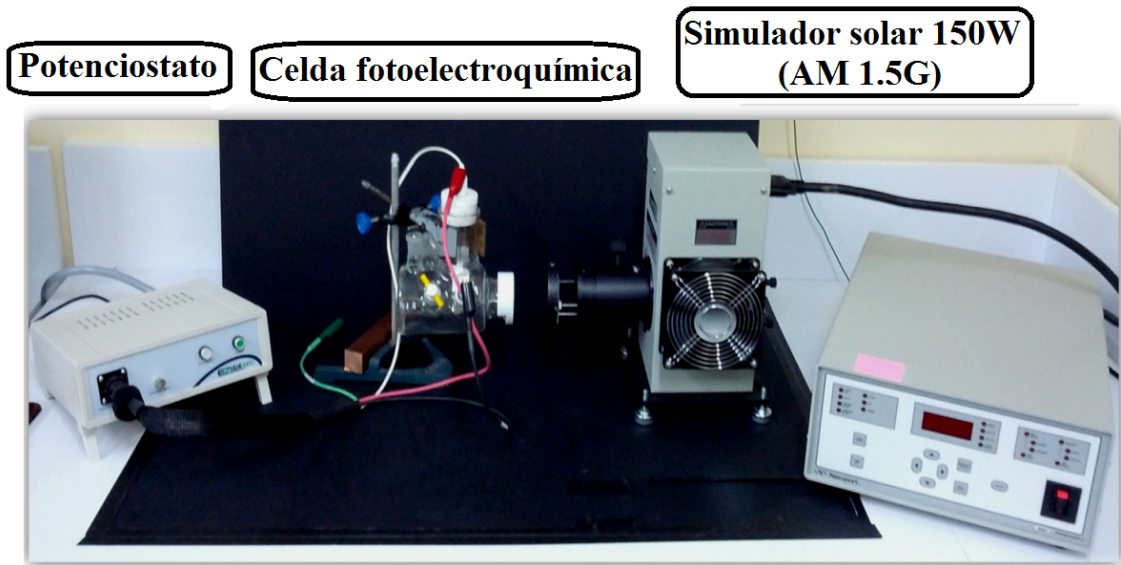


Figura 9. Imagen fotográfica del arreglo experimental para la fotoelectrólisis del agua y mediciones de fotocorriente.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación se presentan los resultados paso a paso de la preparación de los fotocatalizadores desde la fabricación de los nanotubos de carbono hasta llegar al sistema completo $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{Sustrato}$. Al final del capítulo se incluyen datos de mediciones de fotocorriente realizados en las muestras preparadas.

4.1. Síntesis y funcionalización de los CNTs.

La síntesis realizada mediante la técnica CVD descrita en la sección experimental (3.1) dio como resultado nanotubos de carbono cuyas imágenes SEM y TEM se presentan en la figura 10 y 11, respectivamente.

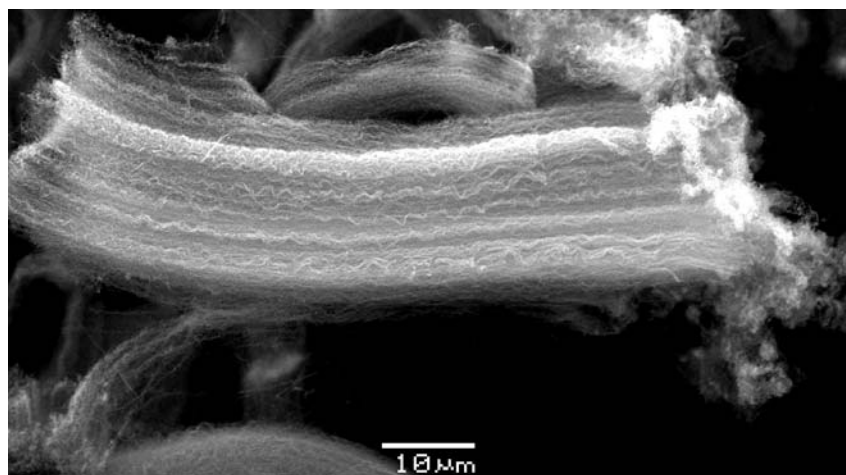


Figura 10. Imagen SEM de los CNTs previo a la etapa de purificación.

La figura 10 (imagen SEM) muestra que los CNTs sintetizados se presentan organizados en paquetes. Los CNTs obtenidos presentan morfologías tipo helicoidal con longitudes cercanas a los 100 μm . Previo a su utilización, estos CNTs deben ser desagregados y purificados para eliminar residuos de catalizadores presentes en la síntesis. A continuación en la figura 11 se muestran imágenes TEM de estos CNTs posterior a este proceso.

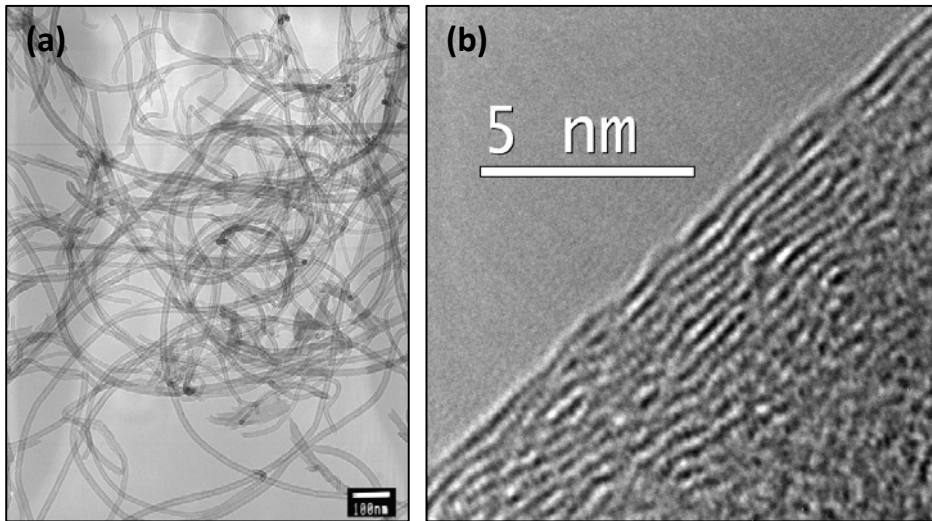


Figura 11. Imágenes TEM (a) y HRTEM (b) de los MWCNTs.

Las imágenes obtenidas mediante TEM nos revelan la estructura y morfología tubular de estos debido a la diferencia de contraste entre las paredes y la cavidad interior. En la figura 11(b) se muestra un detalle de la pared exterior de un CNT lo que nos revela que estos están compuestos de muchas paredes (MWCNTs: Multi-Wall Carbon Nanotubes). Adicionalmente se observa que las paredes supuestamente gráficas de estos nanotubos no son perfectas y contienen diversas dislocaciones y otros defectos.

Luego de la síntesis de los MWCNTs denominados como puros, se procedió a funcionalizarlos mediante procedimientos de oxidación descritos en la sección experimental (3.3, 3.4 y 3.5.) para obtener MWCNTs con los grupos $-\text{COOH}$, NO_2 y NH_2 en la superficie externa, respectivamente.

Para caracterizar los productos obtenidos en esta etapa se procedió a analizar mediante técnicas de espectroscopía vibracional Raman y FTIR.

La Figura 12 muestra los espectros Raman para los MWCNT y los productos de las diversas funcionalizaciones:

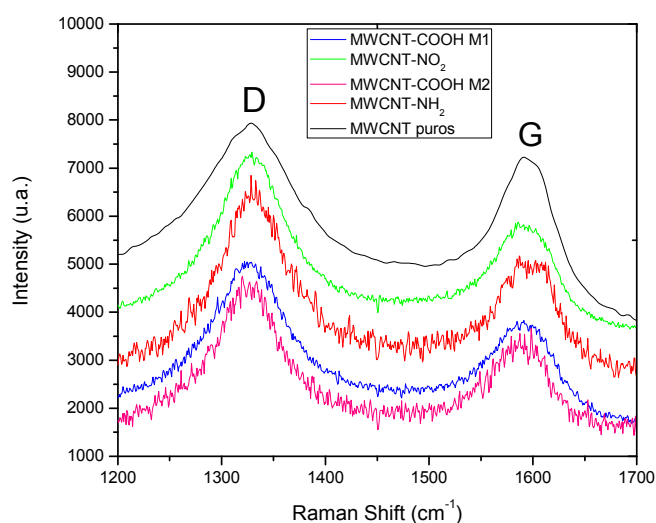


Figura 12. Espectros Raman de los MWCNT puros y funcionalizados.

En términos generales los materiales de tipo grafitico presentan dos bandas características en espectroscopía Raman, una banda intensa en 1600cm^{-1} correspondiente a la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial denominada G, y también presenta una banda característica en la zona de 1300cm^{-1} denominada D (DisorderInduced). La introducción de grupos funcionales en las paredes de los CNT, produce un aumento de defectos estructurales, produciendo un incremento en la intensidad de esta últimabanda. Puesto que la banda D indica la presencia de defectos en las paredes de los nanotubos de carbono, así teniendo la relación de intensidades entre las bandas D y G puede extraerse información sobre los defectos introducidos mediante la funcionalización.

De esta imagen se puede destacar que los nanotubos de carbono funcionalizados no presentan corrimientos significativos en el desplazamiento Raman, puesto que la funcionalización no cambia la estructura global de éstos. Los procesos de funcionalización solo provocaron cambios en la estructura externa, los que se pueden percibir en un aumento de intensidad de la banda D. Un análisis de estos parámetros se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Posiciones e intensidades asociados a las bandas D y G en el espectro Raman de la figura 12 de los MWCNT puros y funcionalizados.

	Posición del peak (cm ⁻¹)		Intensidad (u.a.)		I _{D/G}
	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G	
MWCNT puros	1328	1593	2895	2251	1,28
MWCNT-COOH M1	1325	1590	3266	2191	1,49
MWCNT-COOH M2	1324	1588	2697	1750	1,54
MWCNT-NO ₂	1327	1588	5551	4209	1,32
MWCNT-NH ₂	1327	1598	4803	3440	1,34

Se puede desprender de los datos de la tabla 1 que la introducción de los grupos funcionales –COOH, NO₂ y NH₂ incrementan el desorden estructural del enrejado grafitico, lo que se pone de manifiesto por el aumento de la relación D/G. el nivel de desorden aumenta debido a la presencia de los grupos funcionales producto de la oxidación química de los MWCNT puros indicando cambios en la estructura cristalina de estos.

El aumento de la relación de las bandas D/G es mayor para oxidación en los grupos acido carboxílicos, comparando ambas muestras que presentan este grupo funcional, se obtiene un aumento mayor para la muestra sometida a la exposición del ácido HNO₃ un mayor intervalo de tiempo, 3 días, lo que sugiere una relación directa del tiempo de exposición con el aumento de defectos introducidos.

Para verificar la presencia de los grupos funcionales introducidos en la estructura superficial de los MWCNTs, se realizó espectroscopía FTIR. La figura 13 muestra los espectros para los MWCNTs puros, MWCNT-COOH (M1 y M2), mientras que en la figura

14 se observan los espectros de las muestras MWCNT puros, MWCNT-NO₂ y MWCNT-NH₂.

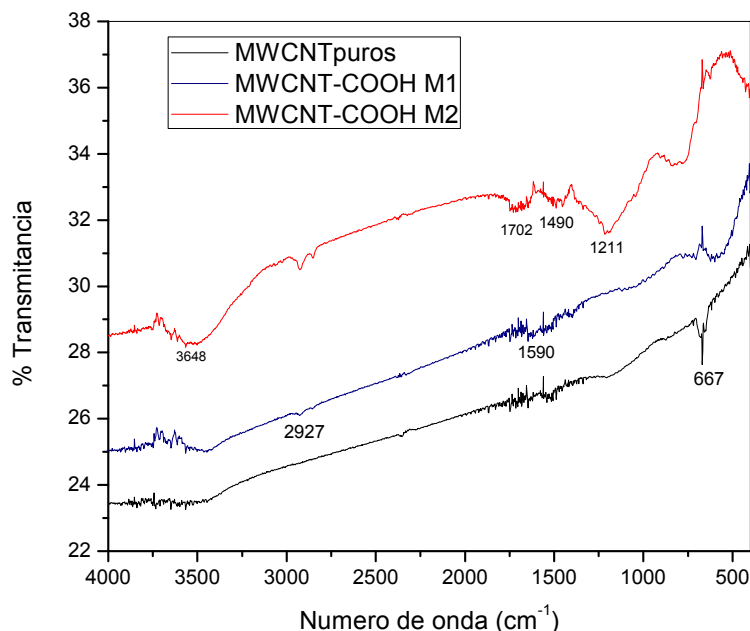


Figura 13. Espectro IR de los MWCNT puros y MWCNT-COOH M1 y M2

De la información entregada por FTIR se puede decir que los nanotubos de carbono presentan una banda, entre 1540 y 1640cm⁻¹, característica de su estructura, debido al estiramiento del enlace C-C de los anillos hexagonales, provenientes de los enlaces sigma, σ , que se forman por la unión frontal de dos orbitales híbridos (sp^2) y de los orbitales p no hibridados que se superponen con los enlaces sigmas en una posición perpendicular al eje internuclear, enlaces π . Por lo que carácter de estos enlaces es intermedio entre los enlaces simple y doble. La banda en 667cm⁻¹ está asignado al enlace =C-H bending.

De la imagen de los espectros FTIR, de MWCNT-COOH M1 banda situada en la zona de 1590cm⁻¹ aprox. podría asignarse al enlace intermedio C-C de la estructura principal de los CNT. De la muestra MWCNT-COOH M2 se pueden destacar la banda situada aprox. En 1211cm⁻¹ está asociada al estiramiento C-O del ácido carboxílico. La presencia de una

banda en 1702cm^{-1} indica el enlace C=O del grupo carboxílico, mientras que la banda situada en 2927cm^{-1} puede ser asignada a los enlaces C-H presentes en la superficie de los nanotubos de carbono [50]. Además, los máximos de absorción (o mínimos de transmitancia) asociados a la zona de 3650cm^{-1} aprox. son característicos a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H (hidroxilo) que forman parte de los grupos carboxílicos introducidos debido a la oxidación de la estructura de los CNTs. Estos resultados son concordantes a los reportados por H. Kitamura y colaboradores [38].

En la tabla N°2 se presenta un resumen de los máximos encontrados en las muestras MWCNT puros, MWCNTCOOH (M1 y M2) y su asignación.

Tabla 2. Bandas FTIR para las muestras MWCNT, MWCNT-COOH M1 y MWCNT-COOH M2.

Muestra	Máximo (cm^{-1})	Asignación
MWCNT puros	667	=C-C bending
MWCNT puros	1540-1640	C=C stretching
MWCNT-COOH M1	1590	C=C stretching
MWCNT-COOH M1	2927	O-H stretching
MWCNT-COOH M2	1211	C-O stretching
MWCNT-COOH M2	1702	C=O stretching
MWCNT-COOH M2	1490	C=C stretching
MWCNT-COOH M2	2927	O-H stretching
MWCNT-COOH M2	3648	-OH stretching

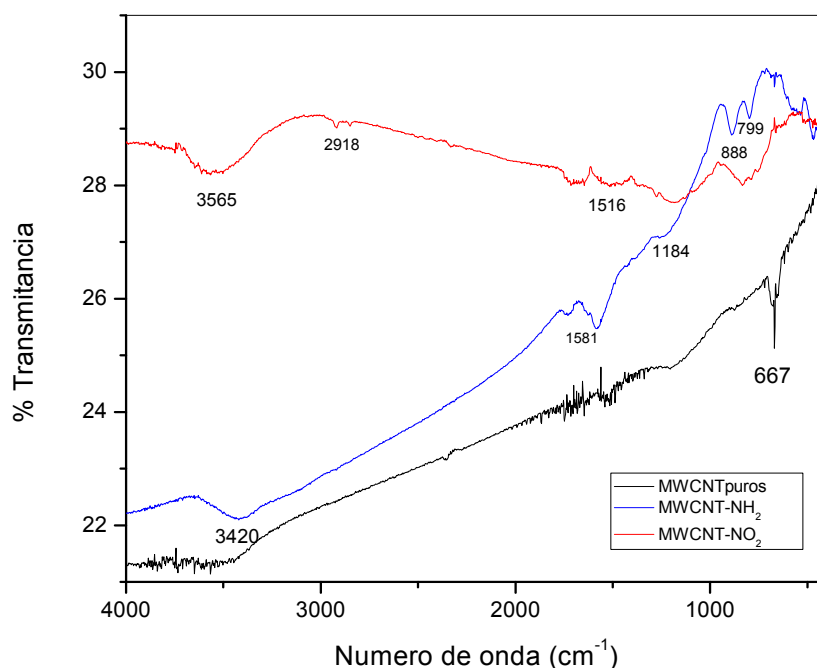


Figura 14. Espectro FTIR de los MWCNT puros, MWCNT-NO₂ y MWCNT-NH₂

El espectro FTIR de MWCNT-NO₂ mostrado en la figura 14 aparece un máximo (o banda) característico del grupo NO₂ unido a un anillo aromático centrado en 1516 cm⁻¹, evidenciado además por una banda en 1184 cm⁻¹ que representa el enlace C-N. Por otro lado las bandas en 2918 y 2649 cm⁻¹ indican la presencia del enlace -N-O en esta zona stretching.

En el espectro de MWCNT-NH₂, mostrado en la figura 14, se evidencian cambios característicos de un nuevo grupo, resultado de la reducción del grupo nitro. La banda en 799 cm⁻¹ corresponde a -NH₂ al igual que la banda situada en 888 cm⁻¹ se debe probablemente a -NH₂. Otra banda importante situada en la zona de 1581 cm⁻¹ está relacionada con el enlace N-H y el máximo en 3420 cm⁻¹ están relacionadas a -NH₂, de las vibraciones de flexión y estiramiento, respectivamente, del grupo amino. Estos resultados indican que los grupos nitro de las paredes de los MWCNT se convirtieron en grupos amino, mediante un efectivo proceso de reducción. Estos resultados son comparables a los reportados por L. Wang et al [51,52]

En la tabla 3 se presenta un resumen de los máximos de banda de FTIR encontrados en las muestras MWCNT-NO₂ y MWCNT-NH₂.

Tabla 3 presentan los máximos encontrados por FTIR en las muestras MWCNT-NO₂ y MWCNT-NH₂.

Muestra	Máximo(cm⁻¹)	Asignación
MWCNT-NO ₂	1184	C-Nstretching
MWCNT-NO ₂	1516	-NO ₂ unido a anillo aromático
MWCNT-NO ₂	2649	N-O stretching
MWCNT-NO ₂	2918	N-Ostretching
MWCNT-NH ₂	799	-NH ₂ bending
MWCNT-NH ₂	888	-NH ₂ bending
MWCNT-NH ₂	1581	N-Hbending
MWCNT-NH ₂	3420	N-Hstretching

La oxidación de las paredes de los nanotubos de carbono producida con el ácido nítrico entrega como resultado la formación de cantidades considerables de grupos funcionales carboxílicos y además grupos hidroxilo. Teniendo como resultado una mayor oxidación por parte de las paredes de los MWCNT que estuvieron sometidos un mayor intervalo de tiempo a la exposición con el ácido, lo que era de esperar puesto que un mayor tiempo de interacción influye de manera directamente proporcional en la producción de sitios oxidados. Lo anterior se ve reflejado en el espectro FTIR de la muestra MWCNT-COOH M1 de donde se puede extraer que existe una deficiencia en la generación de los grupos carboxílicos, puesto que en su espectro FTIR no se observa una modificación importante, o la aparición de una nueva banda importante, sino que es más bien similar al espectro FTIR de los MWCNTs puros.

Los MWCNTs tanto puros como funcionalizados fueron dispersados en solvente 2-propanol para ver su estabilidad relativa en suspensión. Una imagen fotográfica de la prueba de dispersión de las distintas muestras en el solvente 2-propanol después de un tiempo de 15 minutos.



Figura 15. a) MWCNT puros, b) MWCNT-COOH M1, c) MWCNT-COOH M2, d) MWCNT-NO₂ y e) MWCNT-NH₂ en 2-propanol.

Los resultados de dispersión mostrados en la imagen 15 se puede destacar que los MWCNT puros muestran una débil dispersión en 2-propanol, y se obtiene una mejor dispersión para los MWCNTs funcionalizados, exceptuando para los MWCNT-NH₂ que su capacidad de dispersión se ha observado disminuida.

Los nanotubos de carbono son materiales extremadamente hidrofóbicos en estado prístino, por este motivo su dispersión en solventes polares es muy reducida. Nuestros resultados revelan que los grupos funcionales introducidos en las paredes de los MWCNT han mejorado esta condición, puesto que los grupos carboxílicos (-COOH) y nitro (-NO₂), pueden interaccionar formando puentes hidrógeno con los grupos hidroxilos (-OH) del solvente polar 2-propanol. Por el contrario, el producto de la reducción de los MWCNT-NO₂, es decir, los MWCNT-NH₂, muestran una baja dispersión en el solvente.

4.2. Síntesis del sistema TiO₂/MWCNT (puros o funcionalizados)/ITO o Silicio.

Uno de los objetivos de este trabajo fue fabricar un sistema híbrido compuesto de un sustrato conductor, ITO-vidrio o Silicio, una capa de MWCNTs y una delgada película de TiO₂. La figura 16 muestra una imagen esquemática del sistema propuesto

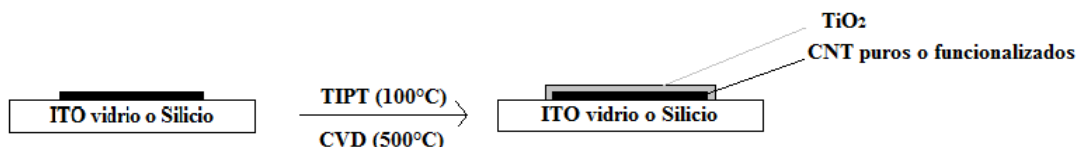


Figura 16. El esquema representa la formación del sistema híbrido compuesto por los MWCNT y el TiO₂.

Para lograr este objetivo, las distintas muestras de MWCNTs puros y funcionalizados fueron depositados sobre sustratos de ITO y Silicio. La imagen 17a muestra los MWCNTs puros depositados sobre ITO donde se puede observar que la dispersión de los CNTs sobre el sustrato no es del todo homogénea y se observan algunas zonas en las cuales no hay depósito. Esto puede deberse principalmente a que los nanotubos de carbono puros son altamente hidrofóbicos como se mencionó anteriormente y forman aglomerados que se distribuyen de manera no uniforme sobre la superficie del sustrato.

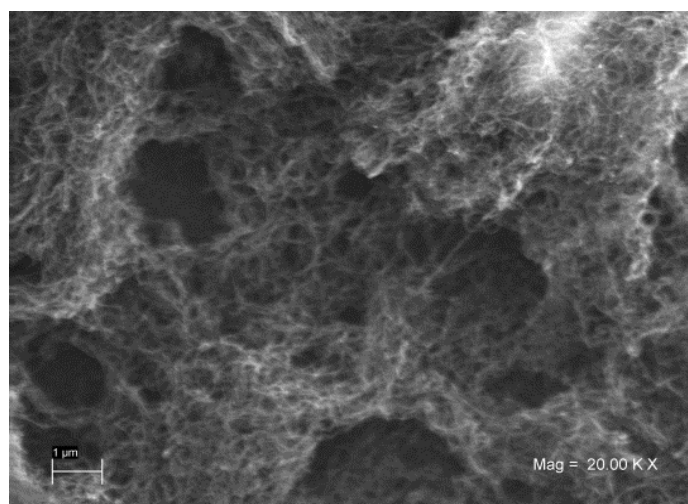


Figura 17a Imagen de MWCNT puros sobre sustrato ITO.

La siguiente imagen **Figura 17b** muestra los MWCNT-NO₂ sobre sustrato silicio, se observa una mayor capacidad de dispersión con respecto a los MWCNT puros, puesto que se observa un recubrimiento más homogéneo sobre el sustrato.

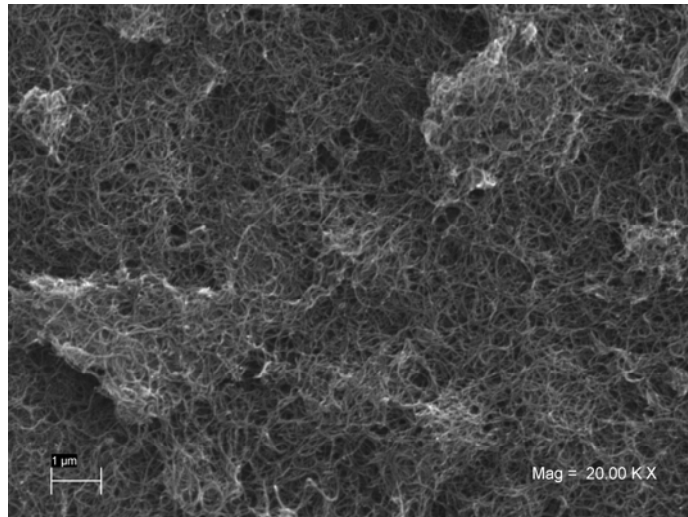


Imagen 17b. Imagen de MWCNT-NO₂ sobre sustrato silicio

Posterior a la deposición de los MWCNT, los sustratos fueron sometidos a un proceso de tratamiento de deposición química de vapor (CVD) para ser recubiertos con una delgada película de TiO₂.

En la siguiente tabla (**Tabla 4**) se clasifica la cantidad de muestras preparadas para cada CNT puro y funcionalizados y el sustrato, se indican los parámetros utilizados en la preparación de las muestras, como las variaciones correspondientes al volumen de 25 y 75 μL de las soluciones de concentración ~0,6 mg/mL de los CNT depositadas sobre los sustratos (Sección 3.6) y el tiempo de depósito del TIPT correspondiente a 60 y 90 min (Sección 3.7).

Tabla 4Detalle de las muestras realizadas, variación de parámetros utilizados.

	Vol. CNTs ~0,6mg/mL	Tiempo (min)	Numeración n°
TiO ₂ /CNTs/ITO	25µL	60	1
	75µL	60	2
TiO ₂ /CNT-COOH M1/ITO	25µL	60	3
	75µL	60	4
TiO ₂ /CNT-COOH M2 /ITO	25µL	60	5
	75µL	60	6
TiO ₂ /CNT-NO ₂ /ITO	25µL	60	7
	75µL	60	8
TiO ₂ /CNT-NH ₂ /ITO	25µL	60	9
	75µL	60	10
TiO ₂ /CNTs/Silicio	50µL	60	11
	100µL	60	12
TiO ₂ /CNT-COOH M1/Silicio	50µL	60	13
	100µL	60	14
TiO ₂ /CNT-COOH M2 /Silicio	50µL	60	15
	100µL	60	16
TiO ₂ /CNT-NO ₂ /Silicio	50µL	60	17
		90	18
	100µL	60	19
		90	20
TiO ₂ /CNT-NH ₂ /Silicio	50µL	60	21
		90	22
	100µL	60	23
		90	24

La figura 18 muestra imágenes SEM de las muestras a) $\text{TiO}_2/\text{MWCNTpuros}/\text{ITO}(\text{n}^\circ 1)$, b) $\text{TiO}_2/\text{MWCNTpuros}/\text{Si}(\text{n}^\circ 12)$, c) $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{ITO}$ ($\text{n}^\circ 8$) y d) $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-COOH-M1}/\text{ITO}(\text{n}^\circ 3)$ preparadas con las condiciones descritas en la sección experimental (3.7), sólo varía el sustrato para los MWCNT puros, en que se depositó sobre silicio. Todas estas muestras se prepararon en las mismas condiciones de depósito de TiO_2 , exceptuando la muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{ITO}$ que posterior al depósito de TiO_2 se realizó un tratamiento de oxidación de 30 minutos a temperatura 500°C con un flujo de O_2 de 100cc/min con el objetivo de ver la influencia de este tratamiento en la cristalinidad del TiO_2 .

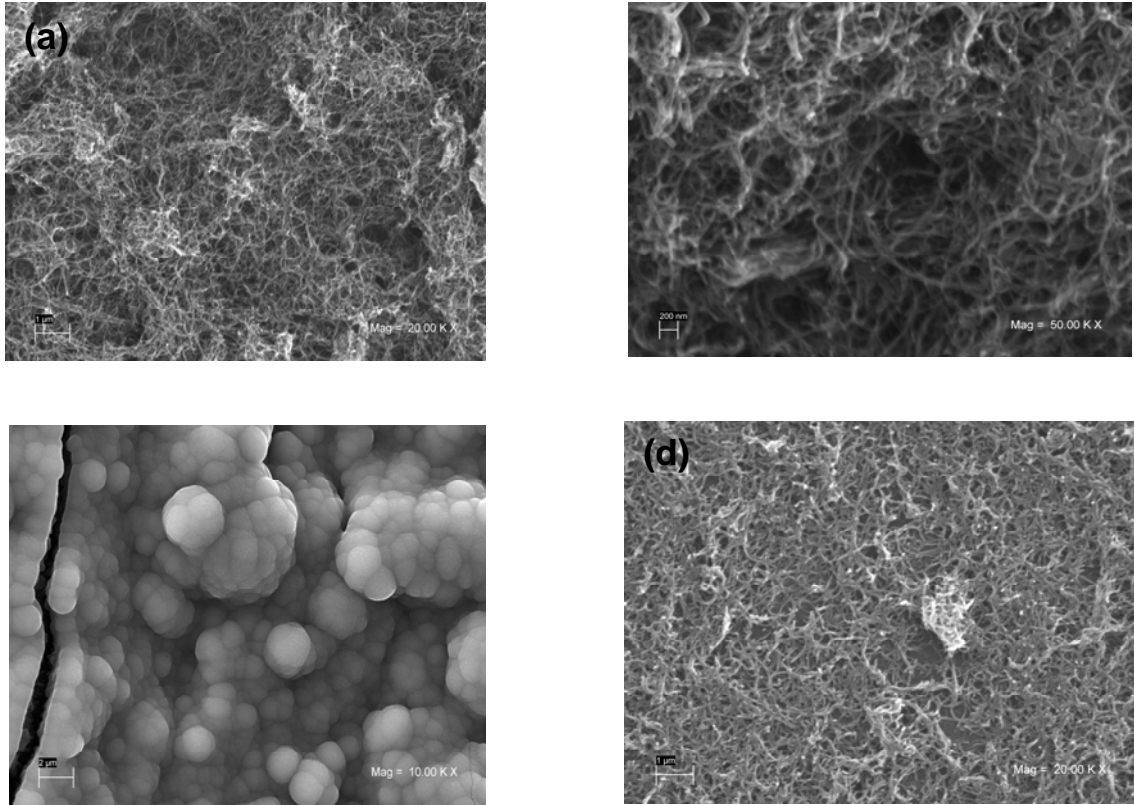


Figura 18. Imágenes SEM de la muestra a) $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-puros}/\text{ITO}(\text{n}^\circ 1)$, b) $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-puros}/\text{Si}(\text{n}^\circ 12)$, c) $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{ITO}(\text{n}^\circ 8)$ y d) $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-COOH-M1}/\text{ITO}(\text{n}^\circ 3)$.

Las imágenes de la figura 18 muestran el nivel de cubrimiento de los nanotubos de carbono con TiO_2 , se observa en la imagen c) que la muestra tiene un gran nivel de cubrimiento con TiO_2 , puesto que se pueden observar claramente los cúmulos de dióxido de titanio cubriendo por completo los CNT. En a), b) y d) se observa la estructura de los nanotubos de carbono con un menor grado de cubrimiento del depósito de TiO_2 .

Los distintos resultados obtenidos, indican que los depósitos de TiO_2 no son homogéneos para ambos sustratos, puesto que el sistema no ha sido posible llevarlo a cabo de manera reproducible. El depósito de TiO_2 para la mayor parte de las muestras es muy bajo, esto puede deberse principalmente a que presenta un difícil acceso del precursor (TIPT) en el reactor. Esta parte del proceso se podría modificar para obtener una mayor cantidad de depósito, se podría cambiar ciertos parámetros como disminuir la presión adaptando una bomba de vacío, para poder arrastrar una mayor cantidad de TiO_2 desde el frasco que contiene el TIPT. Además se podría disminuir la distancia que debe recorrer el gas hasta llegar al sustrato, para hacer menos difícil el acceso de éste al horno.

Para la obtención de los elementos presentes se realizó un análisis de composición de las muestras híbridas obtenidas mediante EDS, en el que se obtuvo como resultado para la muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{ITO}$ (n°8) el siguiente espectro EDS:

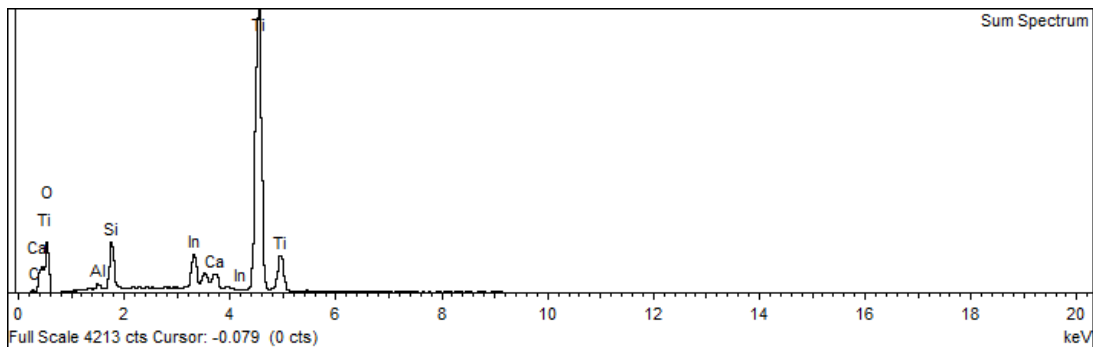


Figura 19. Espectro EDS de la muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{ITO}$ (n°8)

Tabla 5. Resultados de porcentaje en peso y porcentaje atómico de las muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{ITO}$ (n°8)

Elemento	% Peso	% Atómico
C K	1.09	2.21
O K	47.85	72.51
Al K	0.48	0.43
Si K	3.79	3.27
Ca K	1.05	0.64
Ti K	38.25	19.36
In L	7.49	1.58
Total	100.00	

El espectro mostrado en la figura 19 y los datos de la tabla 4 indican los elementos presentes y la abundancia de estos en la muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{ITO}$ (n°8). De dicho análisis puede observarse la presencia de los elementos que componen de manera mayoritaria la muestra. La mayor presencia de Oxígeno debida a que se encuentra formando parte del grupo nitro y de dióxido de titanio. Se observa una presencia importante de Ti proveniente del TiO_2 . La presencia del carbono se debe a las estructura de los nanotubos de carbono. De estos análisis, principalmente la presencia de Ti es consistente con el nivel de recubrimiento de TiO_2 observado en la imágenes SEM (Figura 18 c)) obtenida para esta muestra.

La presencia minoritaria de algunos elementos es proporcionada por el portamuestras en el caso del elemento aluminio pues es su constituyente principal, el indio también presente en forma minoritaria es proveniente del sustrato ITO vidrio.

Los elementos como el nitrógeno que forma parte del grupo nitro, no se observan debido a que este análisis no es sensible a elementos livianos, al igual que el elemento hidrógeno.

El espectro mostrado en la figura 20 indica los elementos presentes en la muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-COOH-M1}/\text{ITO}(\text{n}^\circ 3)$

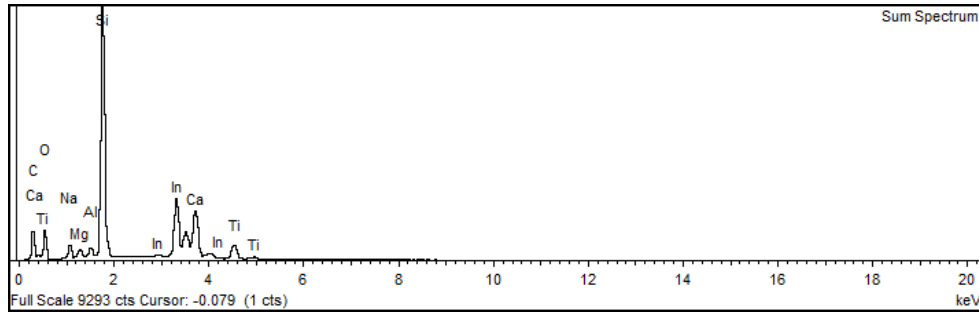


Figura 20. Espectro EDS de la muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-COOH-M1}/\text{ITO}(\text{n}^\circ 3)$

Los resultados de los análisis de EDS son consistentes al recubrimiento de TiO_2 observado en esta muestra en la imagen SEM presentada en la figura 18d. De dicho análisis puede observarse la débil presencia de Ti, de lo que se puede deducir que se efectuó muy poco depósito de TiO_2 sobre esta muestra contenida en el sustrato ITO, los elementos C y O, se encuentran en una mayor cantidad puesto que el C se encuentra presente en los CNT y además en los grupos carboxílicos y el O también presente en este grupo funcional.

Para comprobar la presencia de TiO_2 de las muestras se realizó espectroscopía Raman.

La figura 21 muestra los espectros Raman para los depósitos de TiO₂/MWCNT-NO₂/ITO(n°8 proviene de la tabla 4.)

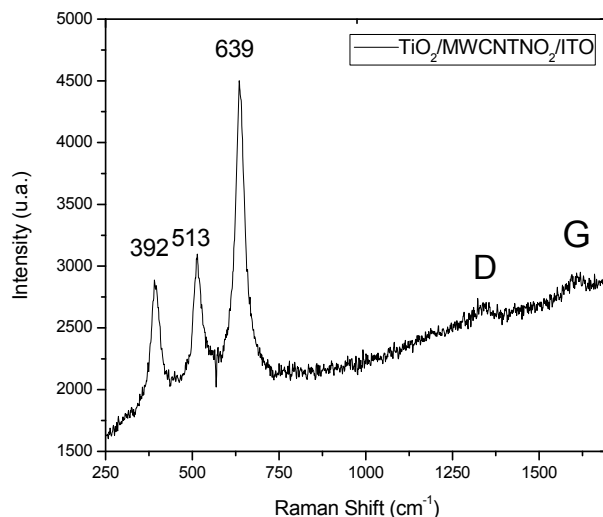


Figura 21. Espectro Raman de la muestra TiO₂/MWCNT-NO₂/ITO (n°8)

Del espectro Raman de la muestra TiO₂/MWCNT-NO₂/ITO (n°8) se observan máximos característicos de la fase anatasa. Las posiciones de los picos de los modos de vibración anatasa encontrados son: 392cm⁻¹(B_{1g}), 513cm⁻¹ (A_{1g}) y 639cm⁻¹(E_g). De estos modos de frecuencia encontrados posee una intensidad muy fuerte en el pico ubicado en la posición 639cm⁻¹, una mediana intensidad para los picos ubicados en las posiciones 392 y 513cm⁻¹. Además se observan las dos bandas características de los nanotubos de carbono, las bandas D y G, encontradas en 1325cm⁻¹ y 1580cm⁻¹ respectivamente, estas bandas poseen una intensidad muy débil, probablemente debido a encontrarse en menor cantidad respecto al dióxido de titanio y al encontrarse totalmente cubiertos por el depósito semiconductor. Estos resultados son consistentes con las imágenes SEM y el análisis EDS ya que corroboran la presencia de TiO₂, y demuestran que esta presencia de Ti se debe a la fase cristalina anatasa del compuesto formado.

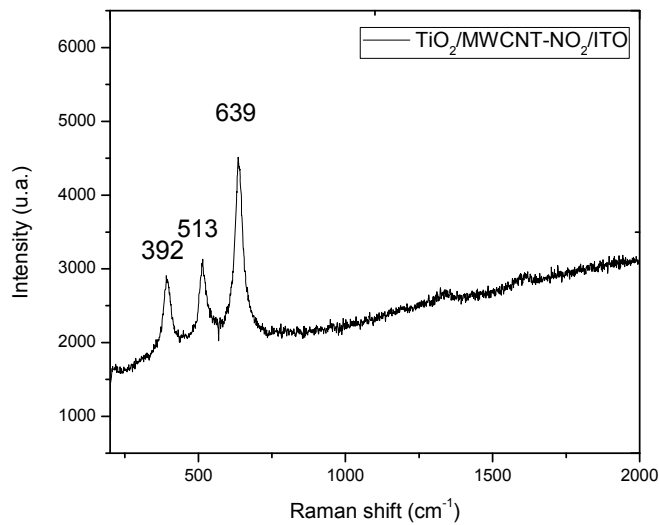


Figura 22. Raman de $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{ITO}$ (n°7)

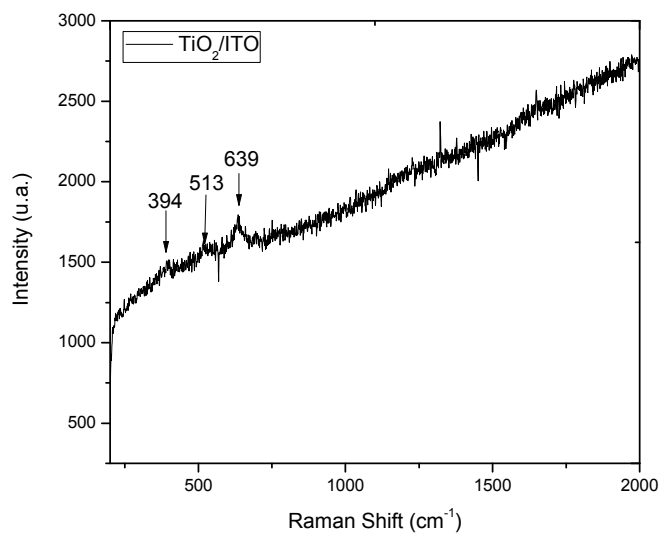


Figura 23. Espectro Raman del respectivo blanco TiO_2/ITO

El espectro Raman para muestra $\text{TiO}_2\text{-MWCNT-NO}_2$ (n°7) se observan los máximos de banda de la fase anatasa en la figura 23 similar a la de la muestra $\text{TiO}_2\text{-MWCNT-NO}_2$ (n°8) (figura 22), sin embargo el blanco para esta muestra (Figura 23), es decir el sustrato que no contiene los nanotubos de carbono, se observan las mismas 3 bandas, pero con

una intensidad inferior. Este resultado sugiere que la presencia de los nanotubos de carbono podrían haber actuado como centros de crecimiento para el depósito de TiO_2 . La siguiente figura muestra el espectro Raman para la muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-COOH}$ M1/ITO (n°3)

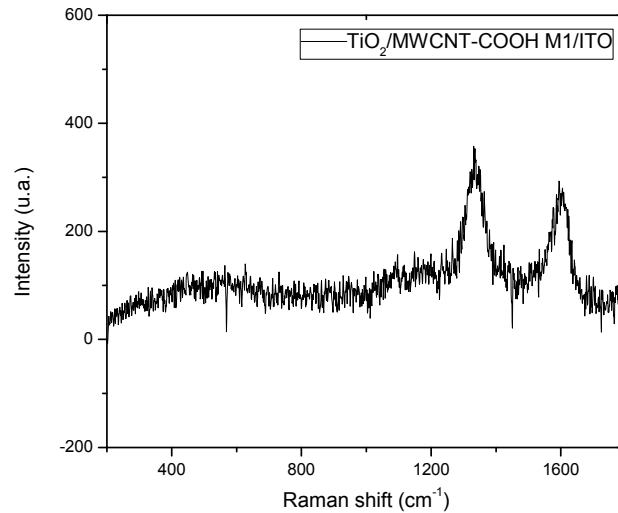


Figura 24. EspectroRaman de $\text{TiO}_2/\text{CNTCOOH}$ M1/ITO (n°3).

El espectro Raman de la figura 22 de la muestra $\text{TiO}_2/\text{CNTCOOH}$ M1/ITO(n°3). Se observan las bandas características de los nanotubos de carbono a 1327 y 1588cm^{-1} , con una baja intensidad, mientras que no se observan máximos característicos de TiO_2 , de ninguna de sus fases. Esto es consistente con la imagen SEM (figura18(d)) ya que en las imágenes no se distingue una cantidad importante de recubrimiento. Además en los análisis de EDS realizados a esta muestra (Figura 20) la presencia de Ti es extremadamente baja, lo que corrobora que la presencia del depósito es escasa.

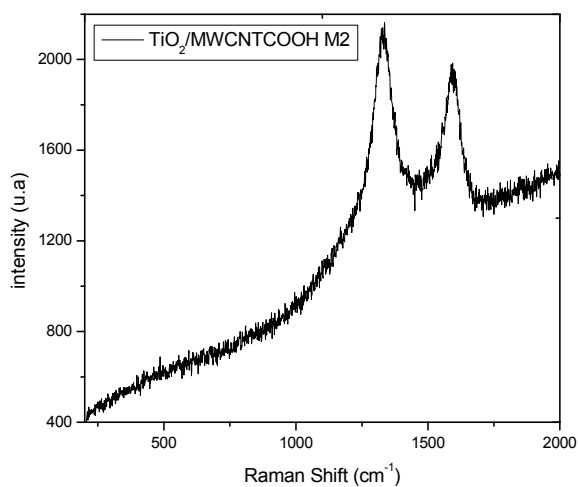


Figura 25. Espectro Raman de $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-COOH M2/ITO}$ (n°5)

El espectro de la figura 25 muestra solamente las bandas características de los MWCNT, se observa la ausencia de bandas relacionadas con TiO_2 , lo que revela en esta muestra el depósito de éste es totalmente ausente.

En las siguientes figuras se muestran los resultados de espectroscopía Raman de las muestras $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NH}_2/\text{Si}$ (n° 22) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{Si}$ (n°18).

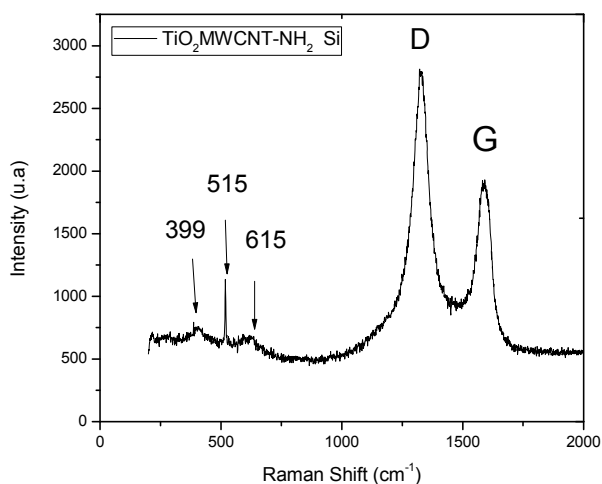


Figura 26. Espectros Raman de $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NH}_2/\text{Si}$ (n°22)

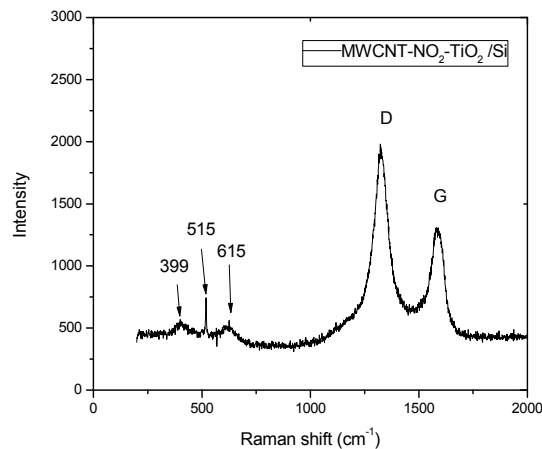


Figura 27. Espectros Raman de $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{Si}$ (n°18)

De los espectros de las muestras $\text{TiO}_2/\text{MWCNTNH}_2/\text{Si}$ (n°22) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNTNO}_2/\text{Si}$ (n°18), se puede decir que se encuentran los picos de muy baja intensidad a 399 correspondiente al modo vibracional B_{1g} , que comprueban la presencia de la fase anatasa. Además se observa la banda a 615cm^{-1} de muy baja intensidad que corresponde al modo vibracional A_{1g} de la fase rutilo, lo que comprueba la presencia de esta fase también. Además se observan las bandas de los nanotubos de carbono características, la que poseen elevada intensidad, puesto que se encuentran en una mayor cantidad comparado con las fases de TiO_2 , según estos resultados se puede decir que se produjo un débil depósito de TiO_2 . La banda en la zona de 515cm^{-1} corresponde al modo Raman del sustrato Silicio.

Como se mencionó anteriormente, hemos notado que existen problemas de reproducibilidad en esa parte del experimento (depósito de TiO_2). No siempre se obtuvieron resultados similares para las muestras, aun cuando fueron preparadas usando los mismos parámetros, ya sea de cantidad de CNTs, temperatura, tiempo de deposición del TIPT, etc.

Independiente a estos problemas, se llevaron a cabo mediciones de fotocorriente de las muestras preparadas donde los resultados pueden ser interpretados más en función de las características estructurales observadas en cada muestra en particular que en función de los parámetros empleados en la deposición.

4.3. Mediciones de Fotocorriente

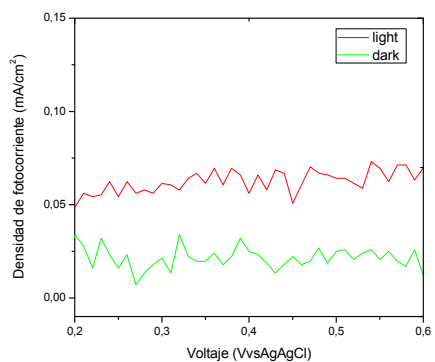
La eficiencia en la generación de fotocorriente en las muestras híbridas TiO₂/MWCNT depositadas sobre sustrato de silicio y en ITO, electrodo de trabajo, se evaluó por la respuesta bajo irradiación de luz. Se utilizó un potencial circuito abierto (OCP) de -0,60V para las muestras sobre Silicio y 0 para las muestras sobre ITO y a un potencial de barrido externo aplicado de 0 a 0,6V frente al electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl 1M).

Las figuras muestran la respuesta en tiempo real de las muestras híbridas cuando la fuente de luz se encuentra encendida (light) o apagada (dark), medidas en forma intermitente.

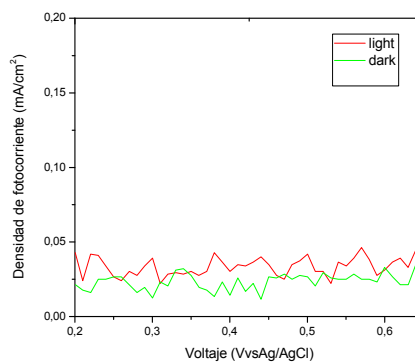
La fotocorriente es ampliamente considerada como la prueba más importante para demostrar la eficiencia de la generación del par e⁻-h⁺. Sin tomar en cuenta la recombinación de estos mismos, cuando una radiación proporciona una energía superior a la banda prohibida del TiO₂, esta energía excita a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción dejando un hueco fotogenerado en el ánodo TiO₂/electrolito y la posterior difusión de los electrones hacia el contraelectrodo o alambre de platino (cátodo) en este caso.

En el instante en que la luz se encuentra apagada (dark), la fotocorriente disminuye hasta llegar a aproximadamente cero en la totalidad de las muestras, puesto que en ese instante no se produce reducción-oxidación electroquímica.

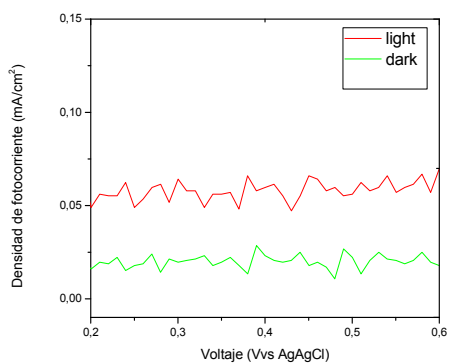
Las siguientes imágenes presentan los resultados de densidad de fotocorriente para las muestras obtenidas TiO₂/MWCNT-NO₂/ITO (n° 7 y 8) y TiO₂/MWCNT-COOH M1/ITO (n° 3 y 4).



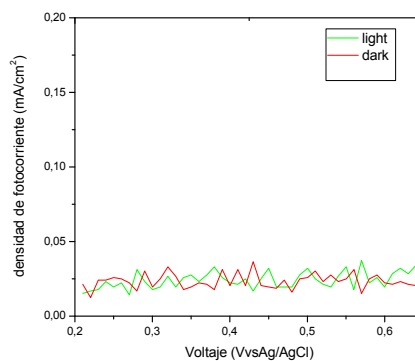
TiO₂/MWCNT-NO₂/ITO (n°7)



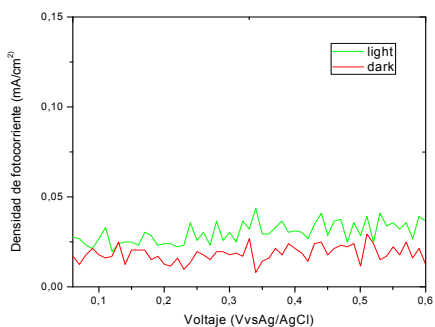
TiO₂ /MWCNT-COOH M1/ITO (n°3)



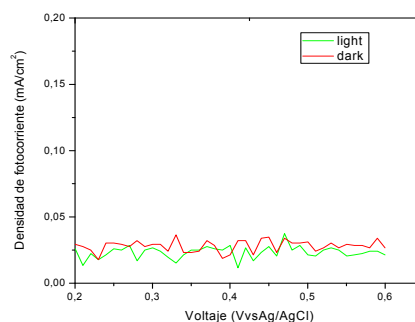
TiO₂/MWCNT-NO₂/ITO (n°8)



TiO₂ /MWCNT-COOH M1/ITO (n°4)



TiO₂/ITO



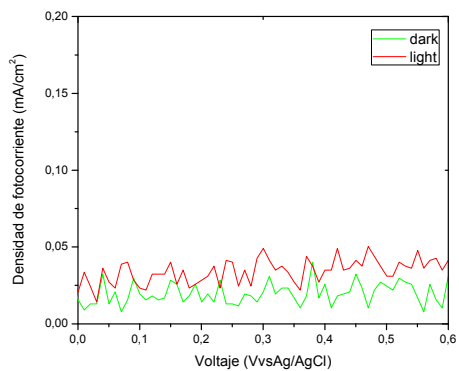
TiO₂/ITO.

Figura 28. Análisis de densidad de fotocorriente de las muestras TiO₂ MWCNTNO₂/ITO (n°7), TiO₂ MWCNTNO₂/ITO (n°8), TiO₂ /MWCNT-COOH M1/ITO (n°3), TiO₂ /MWCNT-COOH M1/ITO (n°4), y sus respectivos blancos TiO₂/ITO.

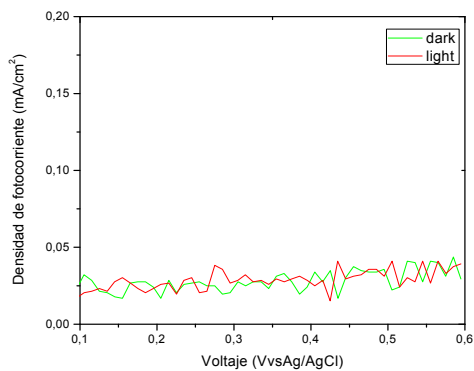
Los análisis de densidad de fotocorriente obtenidos para estas muestras revelan una mejor actividad para los $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{ITO}$ (n° 7 y 8) comparados con las $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-COOH M1}/\text{ITO}$ (n°3 y 4), observándose un resultado similar para las muestras independiente de la cantidad de MWCNT-NO_2 contenida en ambas de 25 (n°7) y 75 μL (n°8) de la solución. Centrándose especialmente en la muestra n°8, el resultado obtenido en este análisis es consistente con los resultados obtenidos por SEM (Figura 18.c), EDS (Figura 19) y Raman (Figura 21) que revelan que esta muestra contiene una mayor cantidad de depósito de TiO_2 . El blanco, es decir la muestra que contiene solo TiO_2 , presenta una menor actividad de fotocorriente, esto puede deberse a que los nanotubos de carbono podrían actuar como promotores de la fotocorriente, evitando los procesos de recombinación. Sin embargo estos resultados obtenidos por $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{ITO}$ de aproximadamente 0,03mA/cm² para un área de 1cm² de electrodo de trabajo iluminada con una lámpara de xenón de 150W son un orden menor a los registrados en literatura lo que indica que es menos eficiente a lo reportado [53].

Por otro lado los resultados obtenidos de las $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-COOH M1}/\text{ITO}$ (n°3 y 4), revelan una baja fotoactividad, que puede deberse principalmente al deficiente depósito de TiO_2 presente en esta muestra, lo que es consistente con lo observado por SEM (figura 18 d)), EDS (Figura 20) y Raman (Figura 24).

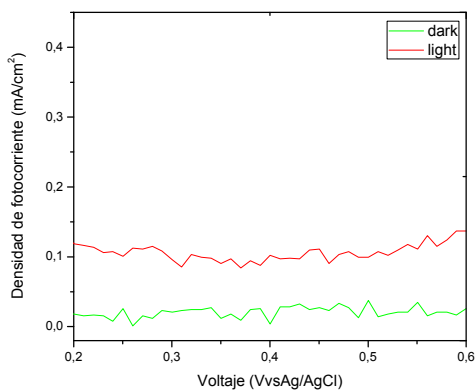
Las siguientes imágenes muestran la respuesta de fotoactividad para las muestras $\text{TiO}_2/\text{MWCNTNH}_2/\text{Si}$ (n°22), $\text{TiO}_2/\text{MWCNTNH}_2/\text{Si}$ (n°24), los blancos TiO_2/Si y $\text{MWCNT-NH}_2/\text{Si}$.



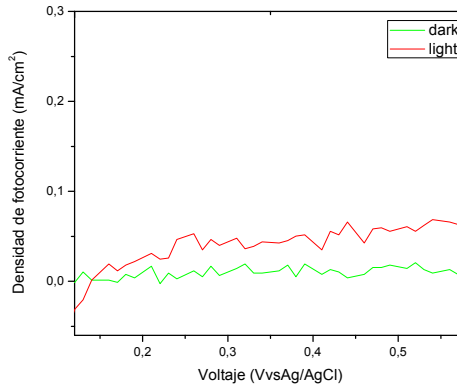
Blanco TiO_2/Si



$\text{MWCNT-NH}_2/\text{Si}$



$\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NH}_2/\text{Si}$ (n°22)

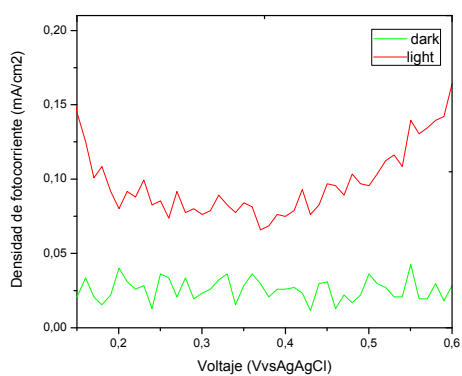


$\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NH}_2/\text{Si}$ (n°24)

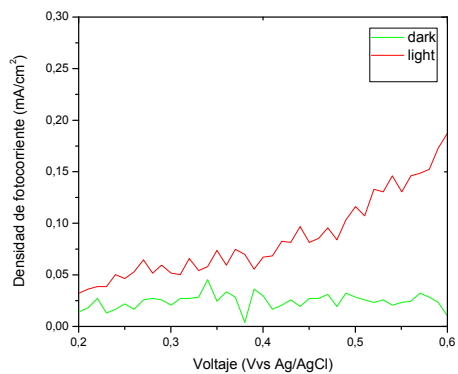
Figura 29. Análisis de densidad de fotocorriente de las muestras $\text{TiO}_2/\text{MWCNTNH}_2/\text{Si}$ (n°22 y 24), los blancos TiO_2/Si y $\text{MWCNT-NH}_2/\text{Si}$.

Los resultados de la actividad de fotocorriente muestran una respuesta elevada por parte de la muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNTNH}_2/\text{Si}$ (n°22) aprox. $0,1\text{mA}/\text{cm}^2$, en comparación con la $\text{TiO}_2/\text{MWCNTNH}_2/\text{Si}$ (n°24) cercano a $0,05\text{mA}/\text{cm}^2$. Los blancos para esta muestra, es decir la que presenta solo el TiO_2/Si y la muestra que presenta solo los $\text{MWCNT-NH}_2/\text{Si}$ no presentan una actividad de fotocorriente considerable. Lo que indica que la actividad está relacionada con la unión de los 2 compuestos, es decir los CNT-NH_2 y el TiO_2 . La presencia del TiO_2 en la muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNTNH}_2/\text{Si}$ (n°22) se corrobora con el análisis de espectroscopía Raman realizado a esta muestra (ver Figura 26)

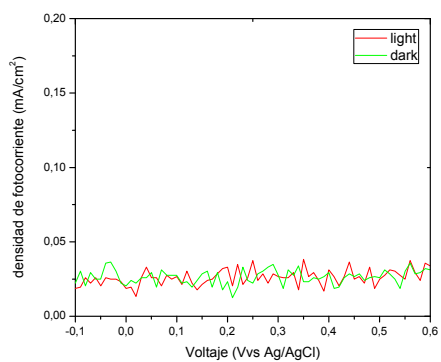
La siguiente figura (Figura 30) presenta los resultados de densidad de fotocorriente de las muestras $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{Si}$ (n°18) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{Si}$ (n°20), y los blancos TiO_2/Si y $\text{MWCNT-NO}_2/\text{Si}$



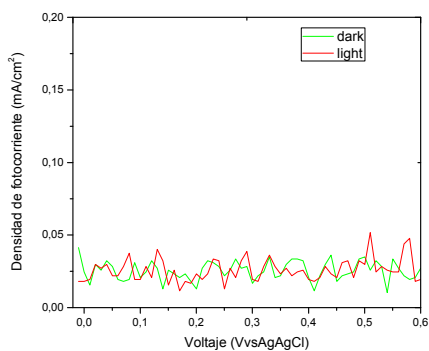
$\text{TiO}_2/\text{MWCNTNO}_2/\text{Si}$ (n°18)



$\text{TiO}_2/\text{MWCNTNO}_2/\text{Si}$ (n°20)



$\text{MWCNT-NO}_2/\text{Si}$



Blanco TiO_2/Si

Figura 30. Análisis de densidad de fotocorriente de las muestras $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{Si}$ (n°18 y 20), los blancos TiO_2/Si y $\text{MWCNT-NO}_2/\text{Si}$.

Los resultados del análisis de la densidad de fotocorriente de la figura 30 de la muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{Si}$ (n°18) presenta un valor similar al de la muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NH}_2/\text{Si}$ (n°22), (Figura 29), esta similitud es comparable a los análisis de espectroscopía Raman (figura 27y figura 26), respectivamente, en que se observan los mismos máximos de banda con similar intensidad.

De los resultados de densidad de fotocorriente se desprende que los niveles más elevados de actividad de fotocorriente son encontrados en las muestras que contienen el sustrato silicio $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{Si}$ (n°18) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NH}_2/\text{Si}$ (n°22), de manera que el sustrato que se comportó de forma más eficiente es el silicio. Además en ambos sustratos, las muestras que contienen el grupo $-\text{NO}_2$ presentan mejor actividad en comparación a las demás que contenían los otros grupos funcionales.

Los resultados cercanos a $0,1\text{mA}/\text{cm}^2$ obtenidos al incidir la luz proveniente de la lámpara de xenón a un área de $0,69\text{cm}^2$ del electrodo de trabajo, por las muestras $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{Si}$ (n°18) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NH}_2/\text{Si}$ (n°22), son comparables a los encontrados en literatura [53] puesto que presenta una magnitud similar.

Conclusiones

Mediante la técnica de deposición química en fase de vapor (CVD) se pudieron obtener MWCNTs de acuerdo a parámetros reportados previamente. Los MWCNTs fueron purificados mediante procedimientos estándar para remover restos de catalizador. Estos MWCNTs puros fueron tratados químicamente para modificar su superficie externa mediante la incorporación de distintos grupos funcionales.

Basándose en los resultados de FTIR se ha corroborado la incorporación de los grupos funcionales $-\text{COOH}$, NO_2 y NH_2 a la estructura de los CNTs, mediante efectivos procesos de oxidación y reducción. Como se evidencia en los espectros Raman, estos procesos afectan mayoritariamente la superficie de los CNTs ya que no se evidencian cambios significativos en la estructura grafitica (Posición y Relación bandas D y G).

Los CNTs funcionalizados presentaron una mayor dispersabilidad en solvente 2-propanol, que los CNTs puros, exceptuando los funcionalizados con NH_2 , la incorporación de este grupo funcional no favoreció su dispersión en el solvente.

Los nanotubos funcionalizados con $-\text{NO}_2$ y $-\text{COOH}$ mostraron una mayor homogeneidad al ser depositados en ITO y silicio con respecto a los CNTs puros.

Capas delgadas de TiO_2 fueron depositadas en sustratos ITO y silicio mediante la técnica CVD. El arreglo experimental empleado para la administración del precursor de TiO_2 (TIPT) mostró ciertas deficiencias evidenciadas en la obtención de resultados en ocasiones dispares para similares condiciones de trabajo. Pese a esta falta de reproducibilidad los resultados se analizaron las muestras en función de los resultados obtenidos.

La muestra que evidenció un mayor recubrimiento de TiO_2 fue la $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{ITO}$ (n°8) cuya imagen SEM muestra un gran nivel de cubrimiento de los nanotubos de carbono por TiO_2 , este resultado fue consistente con el análisis EDS y con el obtenido por Raman. Otras muestras como $\text{TiO}_2\text{-MWCNT-OOH M1-ITO}$ presentaron un menor recubrimiento, lo cual fue corroborado por EDS y Raman.

Lo anterior es válido si se acepta que el problema es de no reproducibilidad y no que hay más afinidad en el depósito entre los distintos CNTs.

Los resultados de fotocorriente muestran la mejor respuesta para $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NO}_2/\text{Si}$ (n°18) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-NH}_2/\text{Si}$ (n°22), lo que está en acorde con el hecho de que hay un mayor recubrimiento de TiO_2 . También se observó un efecto promotor de los CNTs ya que las muestras sin CNTs muestran una menor fotocorriente.

En los resultados de fotocorriente en ambos sustratos se encontró que la mejor respuesta es proporcionada por el grupo funcional $-\text{NO}_2$ presente en los CNT, lo que puede indicar que este grupo podría actuar previniendo la recombinación e^-, h^+ .

Referencias

- [1] F. Manzano-Agugliaro, A. Alcayde, F.G. Montoya, A. Zapata-Sierra, C. Gil. "Scientific of renewable energies worldwide: An overview". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18 **2013**, 134-143.
- [2] S. Shafiee, E. Topal, "When will fossil fuel reserves be diminished", *Energy Policy*, vol. 37 , Issue 1, **2009**, 181-189.
- [3] Gustav P. Dinga, "Hydrogen: The Ultimate fuel and energy carrier", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 14, No. II, **1989**, 777-784,.
- [4] K. Maeda, "Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 12 **2011**, 237– 268.
- [5] Ryu Abe, "Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation"; *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 11 **2010**, 179–209.
- [6] M. Matsumura, Y. Saho, H. Tsubomura, "Photocatalytic hydrogen production from solutions of sulfite using platinized cadmium sulfide powder" *J. Phys. Chem.* 87, **1983**, 3807
- [7] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, "Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting"; *Solar Energy* 78 **2005**, 581–592.
- [8] A. R. Gandhe, J. B. Fernandes. "A simple method to synthesize visible light active N-doped anatase (TiO₂) photocatalyst"; *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 4 **2005**, 131-134.

- [9] Y. Li, Hongmei Yu, W. Song, G. Li, B. Yi, Z. Shao, "A novel photoelectrochemical cell with self-organized TiO₂nanotubes as photoanodes for hydrogen generation". *International journal of hydrogen energy* 36, **2011**, 14374-14380.
- [10] A. Fujishima,;K. Honda. "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode".*Nature* 238, **1972**, 37–38.
- [11]R. Dholam, N. Patel, M. Adami, A. Miotello. "Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting"; *International journal of hydrogen energy* 33**2008**, 6896–6903.
- [12]Hui Pan, Xiaofeng Qiu, Ilia N. Ivanov, Harry M. Meyer, Wei Wang, Wenguang Zhu ,M. Parans Paranthaman, Zhenyu Zhang, GyulaEres, BaohuaGu. "Fabrication and characterization of brookite-rich, visible light-active TiO₂ films for water splitting". *Applied Catalysis B: Environmental* 93 **2009**, 90–95
- [13] J. Nowotny, T. Bak, M. K. Nowotny, and L. R. Sheppard."TiO₂ Surface Active Sites for Water Splitting"; *J. Phys. Chem. B* 110, **2006**, 18492-18495.
- [14] A. J. Bard, M. Fox. "Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen"; *Acc. Chem. Res.*,**28****1995**, 141-145.
- [15] D.Dumitriu; A.R. Baily; C. Bailif; P. Rones. "Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering".*Applied Catalysis B: Environmental***25** **2000**, 83-92.
- [16] Bilecka I., Barczuk P. J., Augustynski J. "Photoanodic oxidation of small organic molecules at nanostructured TiO₂ anatase and rutile film electrodes"; *Electrochemical Acta* 55 **2010**, 979–984.
- [17] P.M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry;⁶⁶"Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states". *Thin Solid Films*, 358 **2000**, 122-130

- [18] A. Mills, S. Le Hunte; "An overview of semiconductor photocatalysis" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108 **1997**, 1-35
- [19] Zhang H, Quan X, Chen S, Zhao H, Zhao Y. "Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water". *Sep Purif Technol* 50(2) **2006** ;147–55.
- [20] F. Soana, M. Sturini, L. Cermenati and A. Albini "Titanium dioxide photocatalyzed oxygenation of naphthalene and some of its derivatives". *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 699-704.
- [21] L. Cao, F. Spiess, A. Huang, and S. L. Suib. " Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of 1-Butene on SnO₂ and TiO₂ Films" *J. Phys. Chem. B*, 15, 103 **1999**, 2912–2917.
- [22] A. Mills, H.R. Davies, D. Worsley, "Water purification by semiconductor photocatalysis" *Chem. Soc. Rev.* 22 **1993** 417-425.
- [23] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Prog. Solid State Chem.* **2004** 32-33.
- [24] A. Nakaruk, D. Ragazzon, C.C. Sorrell, "Anatase–Rutile Transformation through High Temperature Annealing of Titania Films Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis" *Thin Solid Films* 518 **2010** 3735-3742.
- [25] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, "Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion" *J. Phys. Chem.* 94 **1990** 829-832.
- [26] V.G. Bessergenev, R.J.F. Pereira, M.C. Mateus, I.V. Khmelinskii, D.A. Vasconcelos, R. Nicula, E. Burkel, A.M. Botelho do Rego, A.I. Saprykin "Study of physical and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films prepared from complex precursors by chemical vapour deposition" *Thin Solid Films* 503 **2006**, 29.

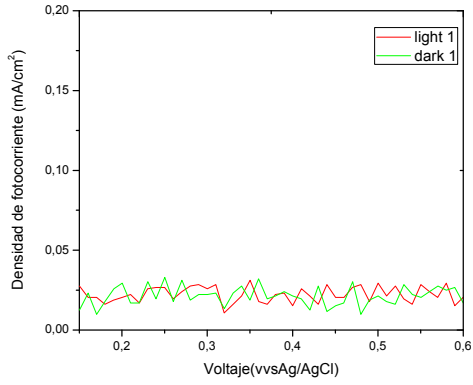
- [27] S. Bannerji; Muraleedharan; Tyagi; Raj; "Physicsan chemistry of photocatalitic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy" *Current Science* 90 **2006** 10
- [28] M. Radecka, M. Wierzbicka, S. Komornicki, M. Rekas. "Influence of Cr on photoelectrochemical properties of TiO₂ thin films". *Physica B* 348 **2004** 160–168.
- [29] U.Diebold "The surface science of titanium dioxide" *Surface science Reports* 48 **2003**53-229.
- [30] X. Chen, S.S. Mao,"Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications".*Chem. Rev.* 107 **2007** 2891.
- [31] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga; "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides" *Science*Vol 293 **2001**
- [32] C. Sarantopoulos, A. N. Gleizes, F. Maury; "Chemical vapor deposition and characterization of nitrogen doped TiO₂ thin films on glass substrates" *Thin Solid Films* 518 **2009**1299–1303
- [33] S. Iijima," Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature*.354, **1991**56.
- [34] R. Segura, A. Tello, G. Cárdenas, and P. Häberle."Synthesis of carbon nanotubes and nanofibers by decomposition of acetylene over a SMAD palladium catalyst".*Physica Status Solidi (a)* 204, No.2,**2007**513-517
- [35] M. Meyyappan,"Carbon nanotubesscience and applications" NASA AR Center, Moffett Field, CA, CRC Press LLC, **2005**.2-21
- [36] K. J. Ziegler, Z. Gu, H. Peng, E. L. Flor, R. H. Hauge, R. E. Smalley "Controlled Oxidative Cutting of Single-Walled Carbon Nanotubes" *J. Am. Chem. Soc.* 9 Vol. 127, NO 5, **2005**.

- [37] K. S. Coleman, S. R. Bailey, S. Fogden, M. Green. "Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes via the Bingel Reaction"; *J. Am. Chem. Soc.* 125, **2003**, 8722-8723.
- [38] H. Kitamura, M. Sekido, H. Takeuchi, M. Ohno. "The method for surface functionalization of single-walled carbon nanotubes with fuming nitric acid"; *Carbon* 49 **2011** 3851–3856.
- [39] Yi Lin, Shelby Taylor, Weijie Huang, and Ya-Ping Sun. "Characterization of Fractions from Repeated Functionalization Reactions of Carbon Nanotubes"; *J. Phys. Chem. B*, 107, **2003** 914-919
- [40] K. Balasubramanian, M. Burghard. "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes". *Small*, 1, No. 2, **2005**, 180 –192.
- [41] S. Murugesan, K. Myers, V. Subramanian. "Amino-functionalized and acid treated multi-walled carbon nanotubes as supports for electrochemical oxidation of formic acid"; *Applied Catalysis B: Environmental* 103 **2011**, 266–274.
- [42] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis. "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes"; *Carbon* 46 **2008**, 833–840.
- [43] A. Jitianu et al. "Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ Nanocomposites" *Carbon* 42 **2004** 1147–115.
- [44] Bin Gao, George Z. Chen, Gianluca Li Puma, "Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity"; *Applied Catalysis B: Environmental* 89 **2009** 503–509
- [45] Yu Y, Yu JC, Yu JG, Kwok YC, Che YK, Zhao JC, et al. "Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes". *Appl Catal A General* 61(2):**2005**; 186–96.

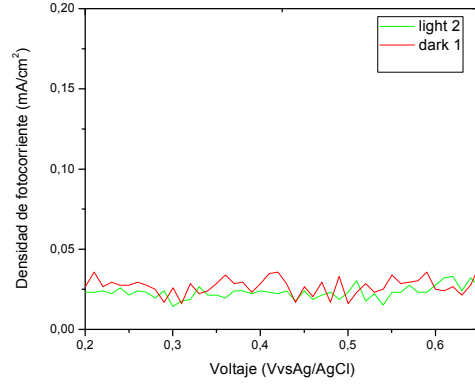
- [46] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, A. Kohn, HW. Hennicke. "Electrodeposition of ceramic films from non-aqueous and mixed solutions". *J Mater Sci*;30:19955307–12.
- [47] T. Hashishin, J. Murashita, A. Joyama, A. Kaneko. "Oxidation-resistant coating of carbon fibers with TiO₂ by sol-gel method". *J Ceram Soc Jpn*1998; 106:1–5.
- [48] R. Segura, S. Hevia, and P. Häberle. "Growth of carbon nanostructures using a Pd-based catalyst". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*.11,2011 1–11,.
- [49] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes". *Carbon* 46 **2008** 833–840.
- [50] D. Kleut, S. Jovanović, Z. Marković, D. Kepić, D. Tošić, N. Romčević, M. Marinović-Cincović, M. Dramićanin, I. Holclajtner-Antunović, V. Pavlović, G. Dražić, M. Milosavljević, B. Todorović Marković. "Comparison of structural properties of pristine and gamma irradiated single-wall carbon nanotubes: Effects of medium and irradiation dose" *Materials characterization*72 **2012** 37–45.
- [51] L. Wang, Shouai Feng, Jianghong Zhao, Jianfeng Zheng, Zhijian Wang, Li Li, Zhenping Zhu. "A facile method to modify carbon nanotubes with nitro/amino groups" *Applied Surface Science* 256, **2010** 6060–6064.
- [52] A. Amiri, M. Maghrebi, M. Baniadam, S. Zeinali Heris, "One-pot, efficient functionalization of multi-walled carbon nanotubes with diamines by microwave method"; *Applied Surface Science* 257 **2011** 10261– 10266.
- [53] Oomman K. Varghese, Craig A. Grimes. "Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: A review with examples using titaniananotube array photoanodes". *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 **2008** 374–384.

ANEXO

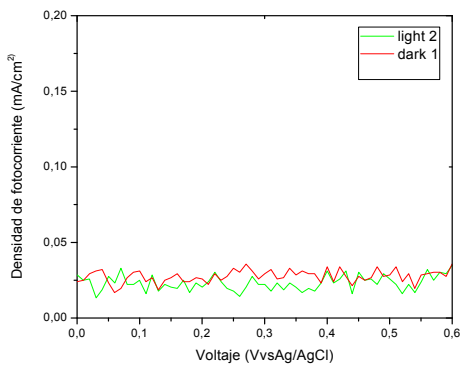
Resultados de las mediciones de fotocorriente de las muestras realizadas no
incorporadas en los análisis



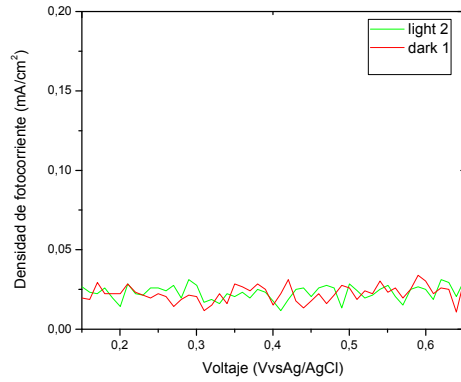
CNT puros sobre ITO.



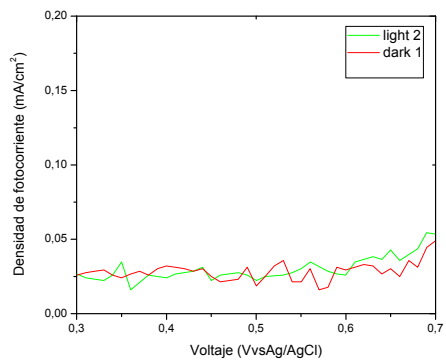
TiO₂/CNT puros /ITO (n°1).



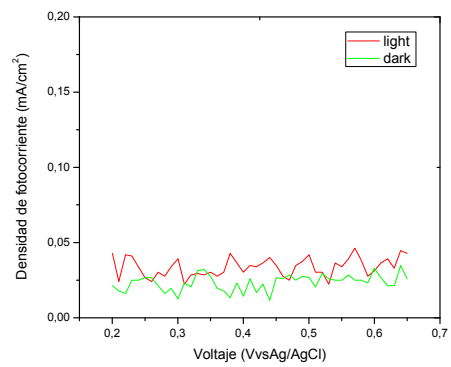
Blanco (CNT puros) TiO₂ sobre ITO.



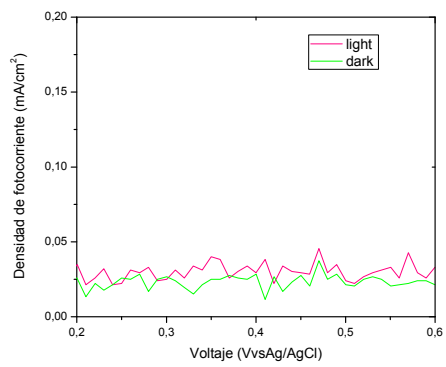
TiO₂/CNT puros /ITO (n°2)



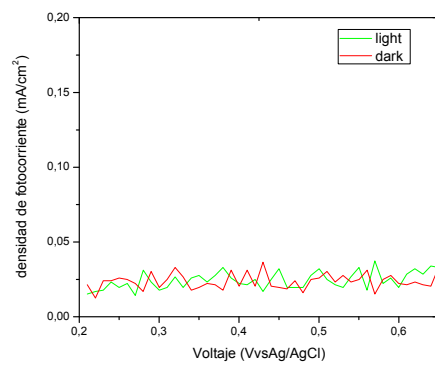
CNT-COOH M1/ITO



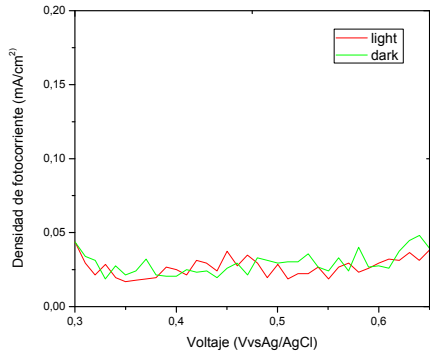
TiO₂/CNT-COOH M1/ITO (n°3)



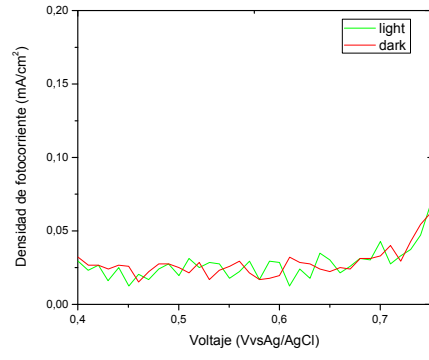
Blanco TiO₂/ITO.



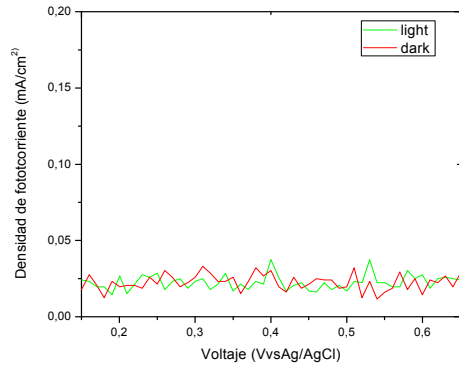
TiO₂/CNT-COOH M1/ITO (n°4)



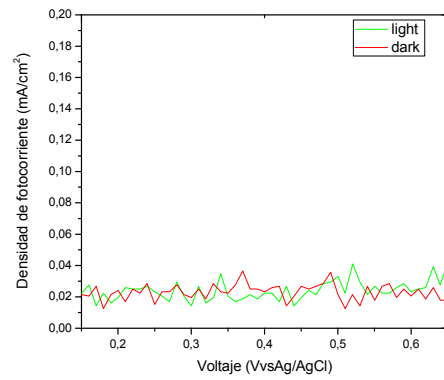
CNT-COOH M2/ITO



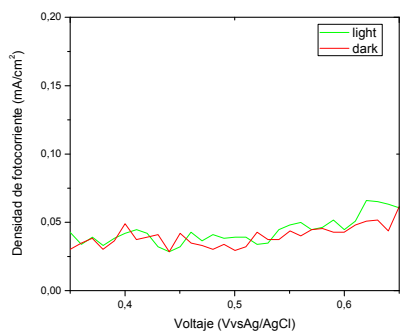
TiO₂/CNT-COOH M2/ITO (n°5)



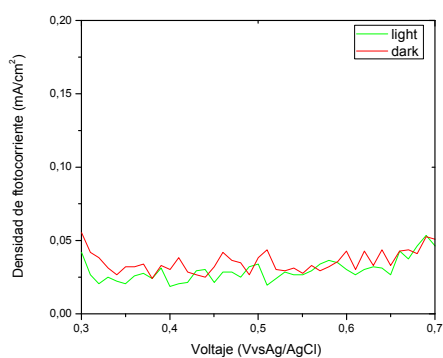
Blanco TiO₂/ITO.



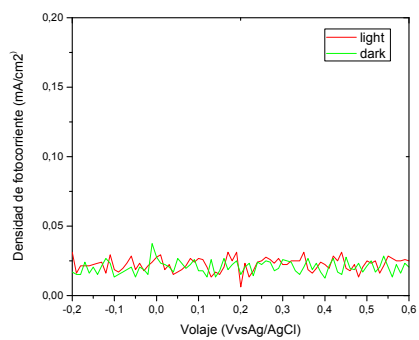
TiO₂/CNT-COOH M2 /ITO (n°6)



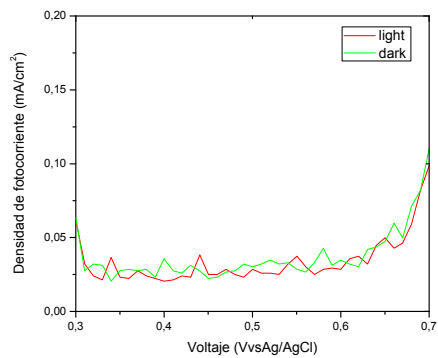
CNT-NH₂/ITO.



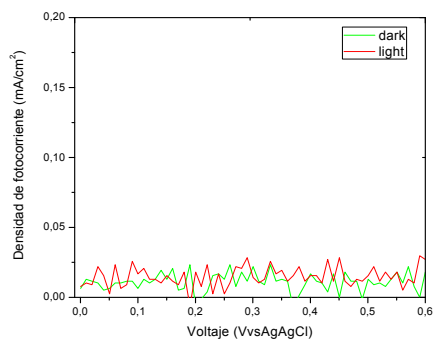
TiO₂/CNT-NH₂ /ITO (n°9)



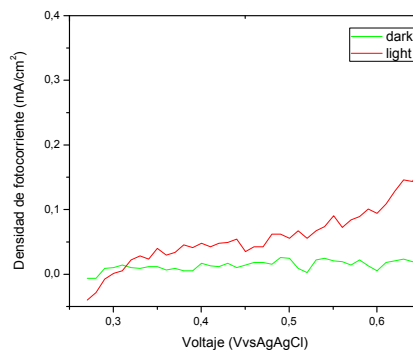
Blanco TiO₂/ITO.



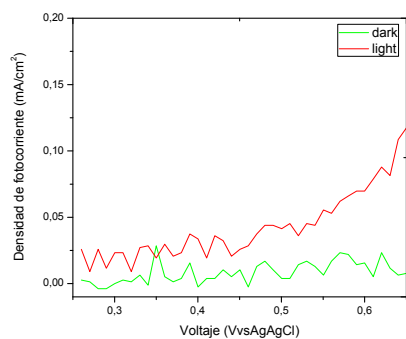
TiO₂/CNT-NH₂ /ITO (n°10)



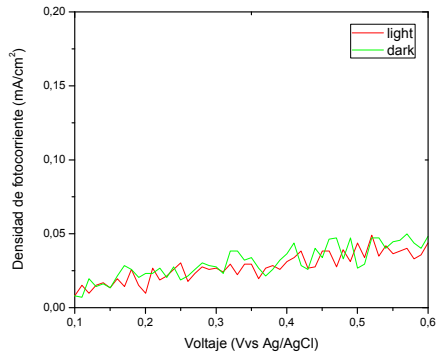
Blanco TiO_2/Si



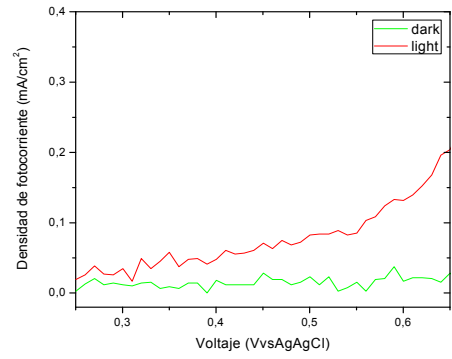
$\text{TiO}_2/\text{MWCNTCOOH M1/Si}$ (n°14)



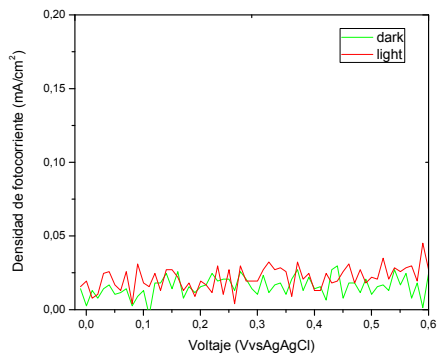
$\text{TiO}_2/\text{MWCNTCOOH M1/Si}$ (n°13)



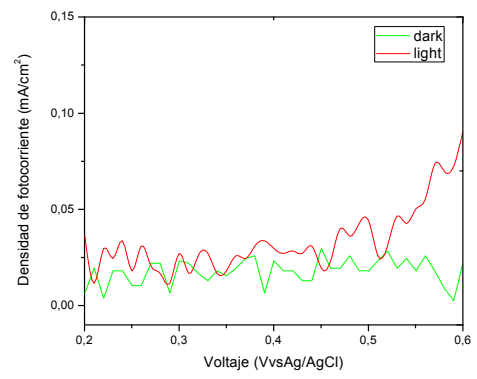
MWCNTCOOH-M2/Si



TiO₂/MWCNTCOOH M2 /Si (n°16)



Blanco TiO₂/Si



TiO₂/MWCNTCOOH M2/Si (n°15)

