



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUÍMICA



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
FISICOQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA DE  
MEMBRANAS DE NANOTUBOS DE  $\text{TiO}_2$  (MNTs-  
 $\text{TiO}_2$ ) MODIFICADAS CON MATERIALES  
ELECTROCATALÍTICOS”**

TESIS PRESENTADA POR:

**LIC. GEYLA CARIDAD DUBED BANDOMO**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

ENERO, 2017

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:  
Geyla Caridad Dubed Bandomo

DIRIGIDA POR:  
Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

Y Co- DIRIGIDA POR:  
Dr. Jesús Adrián Díaz Real

## SINODALES

Dr. Francisco M. Cuevas Muñiz

Presidente

---

Firma

Dr. Walter Noé Velázquez Arjona

Secretario

---

Firma

Dr. Carlos Alberto Guzmán González

Vocal

---

Firma

## RESUMEN

---

El incremento de la demanda energética ha determinado la búsqueda de nuevas alternativas para la generación de energía. Dos de las propuestas más importantes son las celdas fotovoltaicas y las celdas de combustible. La posibilidad de emplear un sustrato flexible como soporte en sus electrodos e incorporarlo en otros sistemas es una alternativa prometedora. El presente trabajo tuvo como objetivo obtener membranas transparentes de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (MNTs- $\text{TiO}_2$ ) mediante la técnica de anodizado electroquímico para transferirlas y soportarlas sobre materiales conductores (ITO: óxido de indio y estaño sobre vidrio). Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (NTs- $\text{TiO}_2$ ) se obtuvieron mediante el anodizado de láminas de Ti empleando un electrolito base de etilenglicol y 0.1 M de  $\text{NH}_4\text{F}$  y 2% w/w de agua desionizada. El potencial impuesto para el anodizado fue de 60 V durante 1 h para la obtención de los NTs- $\text{TiO}_2$ . Para desprender las membranas se llevó a cabo un segundo anodizado electroquímico posterior al tratamiento térmico, donde el voltaje aplicado se modificó a 160 V durante 30 s. Las características morfológicas, la composición superficial y propiedades termodinámicas, así como el borde de absorción de los NTs se determinó mediante técnicas fisicoquímicas. Por otro lado, la respuesta electroquímica de los materiales fue evaluada por las técnicas de voltamperometría cíclica, lineal y cronoamperometría, así como por Microscopía Electroquímica de Barrido. Se evaluó el desempeño de los NTs, con depósitos de Pt y Pt-Ru para la oxidación de metanol (MeOH) en presencia y ausencia de luz. Los resultados confirman el carácter semiconductor de las membranas, y su factibilidad de uso para la reacción de oxidación de MeOH en presencia de luz. El sistema fotoelectrocatalítico propuesto de Pt-Ru / MNTs- $\text{TiO}_2$  es un buen candidato anódico para celdas de combustible microfluídicas fotosensibles, siendo potenciales electrodos para su utilización en dispositivos de conversión de vectores energéticos luminoso y químico y efectivos para la generación de energía a través de la oxidación de combustibles.

## ABSTRACT

---

The increase in energy demand has determined the search of new alternatives for the energy generation. Two of the most important proposals are photovoltaic cells and fuel cells. The possibility of using a flexible substrate as a support as electrodes and incorporating it into other systems is a promising alternative. The objective of the present work was to obtain transparent membranes of TiO<sub>2</sub> nanotubes (MNTs-TiO<sub>2</sub>) by electrochemical anodization technique to transfer and support them on conductive materials (ITO: indium tin oxide on glass). TiO<sub>2</sub> nanotubes (NTs-TiO<sub>2</sub>) were obtained by anodization of Ti plate using an ethylene glycol base electrolyte and 0.1 M NH<sub>4</sub>F and 2% w / w deionized water. The potential for anodizing was 60 V for 1 h to obtain NTs-TiO<sub>2</sub>. To remove the membranes, a second electrochemical anodization was carried out after the heat treatment, where the applied voltage was modified to 160 V for 30 s. The morphological characteristics, surface composition and thermodynamic properties, as well as the absorption edge of NTs were determined by physicochemical techniques. On the other hand, the electrochemical response of the materials was evaluated by the techniques of cyclic voltammetry, linear voltammetry and chronoamperometry, as well as by the Scanning Electrochemical Microscopy. Also, was evaluated the performance of NTs, with deposits of Pt and Pt-Ru for the methanol oxidation in the presence and absence of light. The results confirm the semiconductor character of the membranes and their feasibility of use for the methanol oxidation reaction in the presence of light. The proposed photoelectrocatalytic system of Pt-Ru / MNTs-TiO<sub>2</sub> is a good anode candidate for photosensitive microfluidic fuel cells, being potential electrodes for use in luminous and chemical energy conversion devices and effective oxidation of organic fuels.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección**

**Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado**

## *Agradecimientos*

*A las personas que me han guiado: esos padres excepcionales que me regaló la vida, no tengo más que agradecerles por toda la fuerza, confianza y cariño con que han transitado conmigo todo camino de superación personal y profesional, por hacer que mis logros siempre sean parte de los suyos, porque aun cuando estén lejos, cada minuto los siento conmigo, a mis dos pilares...los quiero.*

*A mi abuelo y a ese ángel que el tiempo me alejó de sus brazos, pero que con la mayor de las ternuras me enseñaron que ningún soñador es pequeño y ningún sueño es demasiado grande.*

*A mi familia, a mis amigos que se han vuelto mi otra familia, a esos con los que he compartido momentos, risas y claro...saberes de la ciencia.*

*A esa persona...que así y caprichosa, muy a su manera, también me ha brindado su ayuda.*

*Agradezco al Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado por abrirme las puertas y confiar en mí, por presionarme y hacer que viviera esta experiencia como un nuevo reto, por su apoyo y comprensión, por enseñarme que un resultado no siempre tiene que ser positivo, y que en la ciencia se presentan obstáculos pero que los límites para superarlos los pones tú.*

*A la persona que con sus consejos, aclaraciones y conocimientos me apoyó en todo momento de este proyecto, mostrándome que el aprendizaje de la electroquímica es una aventura que se debe disfrutar, gracias Dr., gracias amigo Jesús Adrián Díaz Real.*

*A CONACYT, CIDETEQ, y al proyecto LN-271649 por el apoyo que hizo posible la realización de este proyecto de tesis.*

*“La ciencia será siempre una búsqueda, jamás un descubrimiento real.*

*Es un viaje, nunca una llegada”*

## ÍNDICE

<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<i>Justificación .....</i>	<i>3</i>
<i>Hipótesis .....</i>	<i>3</i>
<i>Objetivo General.....</i>	<i>4</i>
<i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>4</i>
<b>Capítulo 1. Marco teórico.....</b>	<b>6</b>
1.1. <i>Electrocatalisis. Aspectos generales. ....</i>	<i>6</i>
1.1.1. <i>Electrocatalizadores dispersados para celdas de combustible. ....</i>	<i>7</i>
1.1.2. <i>Electrocatalizadores para oxidación de metanol. ....</i>	<i>8</i>
1.1.3. <i>Relevancia del uso y propiedades esperadas de soportes en la electrocatalisis. ....</i>	<i>9</i>
1.1.4. <i>Estrategias de minimización de uso de metales preciosos. ....</i>	<i>10</i>
1.2. <i>El TiO<sub>2</sub> como material fotocatalítico. ....</i>	<i>12</i>
1.2.1. <i>Nanopartículas fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub>. ....</i>	<i>17</i>
1.3. <i>Electrocatalizadores soportados y soportes de TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>19</i>
1.4. <i>Membranas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> .....</i>	<i>21</i>
1.4.1. <i>Métodos de obtención y separación de las MNTs-TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>22</i>
1.4.1.1. <i>Separación mecánica. ....</i>	<i>22</i>
- <i>Evaporación del solvente.....</i>	<i>22</i>
- <i>Vibración ultrasónica .....</i>	<i>23</i>
1.4.1.2. <i>Separación química (disolución química / química asistida).....</i>	<i>24</i>
1.4.1.3. <i>Regulación de parámetros físicos.....</i>	<i>25</i>
- <i>Control del voltaje.....</i>	<i>25</i>
- <i>Control térmico .....</i>	<i>25</i>
- <i>Control de la composición del electrolito. ....</i>	<i>26</i>



1.4.1.4. Estrategias para la optimización de las dimensiones de la membrana.	26
1.5. Aplicaciones y perspectivas de las MNTs-TiO <sub>2</sub> .	28
1.5.1. Celda solar sensibilizada por colorante	28
1.5.2. Generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis del agua.	29
1.5.3. Sensor de hidrógeno.	29
1.5.4. Supercapacitor.	30
1.6. Celdas de combustible microfluídicas sin membrana	31
<b>Capítulo 2. Metodología experimental.</b>	<b>33</b>
2. Síntesis de NTs-TiO <sub>2</sub> y su modificación con materiales electrocatalíticos.	
Caracterización físicoquímica y electroquímica.	33
2.1. Preparación de soportes nanotubulares de TiO <sub>2</sub>	33
2.2. Obtención de MNTs-TiO <sub>2</sub> .	34
2.2.1. Metodología de Pulso Eléctrico.	34
2.2.2. Metodología de Segundo Anodizado.	35
2.2.3. Optimización.	35
2.3. Transferencia de membranas.	36
2.4. Deposición de electrocatalizadores	36
2.4.1. Modificación de los electrodos de NTs-TiO <sub>2</sub> con electrodeósitos de Pt.	36
2.4.2. Deposición química de Pt-Ru/C en MNTs-TiO <sub>2</sub> soportadas en ITO vidrio.	37
2.5. Caracterización físicoquímica, electroquímica y fotoelectroquímica.	37
2.5.1.1. Caracterización físicoquímica de los electrodos de NTs-TiO <sub>2</sub> .	37
2.5.1.2. Caracterización electroquímica de los soportes de los electrodos de NTs-TiO <sub>2</sub> modificados con Pt.	37

2.5.2.1. Caracterización fisicoquímica de los electrodos de las MNTs-TiO <sub>2</sub> .	38
2.5.2.2. Caracterización fotoelectroquímica de MNTs-TiO <sub>2</sub> modificadas con Pt-Ru.	39
-Voltamperometría cíclica, Voltamperometría lineal, Cronoamperometría.	39
<b>Capítulo 3. Resultados y discusión.</b>	<b>41</b>
3.1.1. Caracterización fisicoquímica de los electrodos de NTs-TiO <sub>2</sub> .	41
Transitorios de corriente.	41
3.1.2. Evaluación fotoelectroquímica de electrodeósitos de Pt sobre sustratos de NTs-TiO <sub>2</sub> para la electro-oxidación de MeOH.	44
3.2. Obtención y caracterización de las MNTs-TiO <sub>2</sub> .	52
3.2.1. Mecanismos implicados en la formación y desprendimiento de las MNTs-TiO <sub>2</sub> .	52
3.2.2. Evaluación de los parámetros del anodizado electroquímico para el desprendimiento de las membranas.	54
3.2.2.1. Desprendimiento de las membranas por Pulso Eléctrico	54
3.2.2.2. Desprendimiento de las membranas por Segundo Anodizado.	54
3.2.3. Caracterización fisicoquímica de las MNTs-TiO <sub>2</sub> .	56
3.2.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido	56
3.2.3.2. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X.	62
3.2.3.3. Espectroscopía Raman	63
3.2.3.4. Difracción de Rayos X.	64
3.2.3.5. Reflectancia Difusa.	66
3.2.3.6. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X.	67
3.2.4. Caracterización fotoelectroquímica.	68
<b>Perspectivas.</b>	<b>76</b>

<b>Referencias .....</b>	<b>77</b>
<b>Productos científicos .....</b>	<b>84</b>

## Índice de figuras

<i>Figura 1. Mecanismos propuestos para la oxidación de metanol en Pt en función del pH.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2. Diagrama de energía de la banda de valencia y de la banda de conducción de un semiconductor [37, 38]. .....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 3. a: Celda unitaria de la fase anatasa según la hoja patrón JCPDS 84-1286. b: Celda unidad de la fase rutilo según la hoja patrón JCPDS 78-1509.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 4. Posiciones relativas de la banda de conducción y de la banda de valencia de algunos conductores [45]. .....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 5. Representación de la captura del electrón por parte del Pt, para evitar la recombinación del par <math>e^- / h^+</math>. .....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 6. Reacciones de las especies fotogeneradas <math>e^- / h^+</math> [60].....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 7. Estrategias para la optimización de la geometría (formación, grosor y diámetro del tubo) de las MNTs-TiO<sub>2</sub>. .....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 8. Ilustración esquemática de la utilización de MNTs-TiO<sub>2</sub> como electrodo DSSC mediante iluminación frontal [81]. .....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 9. Esquema general de la síntesis de NTs-TiO<sub>2</sub> por anodizado electroquímico de este trabajo.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 10. Configuración del electrodo de trabajo (MNTs-TiO<sub>2</sub> soportada en vidrio ITO.).....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 11. Curvas de <math>j</math> vs <math>t</math> para las láminas de Ti sin pulido, hasta lija #2000 y #4000. Se ofrece una sugerencia ilustrativa para el acabado superficial de las láminas de Ti (<math>E_1 = 60</math> V).....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 12. Detalle de una curva típica <math>I</math> vs <math>t</math> para una película anodizada de TiO<sub>2</sub> a 60 V. Se muestran los primeros 300 s del anodizado y las etapas de crecimiento propuestas en literatura: I) Formación de óxido compacto, II) nucleación de poros, III) crecimiento radial y permeación, y IV) crecimiento epitaxial [91]. .....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 13. Micrografías de películas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a 60 V (vista superior y transversal) durante (a) 0.5 h, (b) 1h, (c) 4 h respectivamente [91].....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 14. Difractograma en configuración de haz rasante para los nanotubos obtenidos a 1 h de tiempo de anodizado [91]. .....</i>	<i>44</i>

<i>Figura 15. Arreglo experimental para la caracterización electroquímica de las muestras, celda y un fotoelectrodo típico de trabajo. ....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 16. (a) Voltamperograma cíclico del electrodo de TiO<sub>2</sub> (E<sub>1</sub>= 60 V y t<sub>a1</sub>= 1 h) en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, v = 100 mV/s. (b) Voltamperograma cíclico del electrodeposición de Pt de 20 y 100 ciclos respectivamente, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, v = 100 mV/s .....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 17. Voltamperograma cíclico de electrodeposición de Pt a 20 ciclos sobre electrodo de TiO<sub>2</sub> (E<sub>1</sub>= 60 V y t<sub>a1</sub>= 1 h) (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, v = 100 mV/s). ....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 18. (a) Imágenes MEB de los electrodeposiciones obtenidas a 20 y 100 ciclos respectivamente. (b) Estudio EDX del electrodeposición (20 ciclos). ....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 19. Respuesta electroquímica (VC) de los NTs-TiO<sub>2</sub> modificados con ED de Pt (20 ciclos) en presencia y ausencia de luz (λ=365 nm). ....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 20. Curvas características de densidad de corriente-potencial (VL) para los electrodos de Pt / NTs-TiO<sub>2</sub> (20 c) en medio ácido en presencia y ausencia de metanol a 5 mV/s. ....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 21. Mecanismo bifuncional propuesto para los electrodos de Pt / NTs-TiO<sub>2</sub> [91]. ....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 22. Cronoamperometría de los electrodos de Pt / NTs-TiO<sub>2</sub> (20 c) en 0.1 M MeOH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bajo iluminación y en oscuridad. (E= 0.2 V vs ENH).....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 23. Crecimiento de la capa anódica [67]. ....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 24. Muestras obtenidas después del escalón de potencial propuesto. ....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 25. Muestras sometidas al proceso de segundo anodizado a diferentes E<sub>2</sub> y t<sub>a2</sub>.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 26. Membranas obtenidas a diferentes tiempos de anodizado y E<sub>2</sub>=160 V, (a), (b), (c) para t<sub>a1</sub>= 0.5, 1 y 4 h y vista superior, transversal e inferior respectivamente. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 27. Caracterización morfológica de las membranas obtenidas a diferentes tiempos de anodizado. Vista superior y transversal (a), (b) para t<sub>a1</sub> = 0.5, 1 y 4 h, respectivamente. ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 28 Vista inferior de las membranas de nanotubos en diferentes tiempos (t<sub>a1</sub>) de anodizado a 160 V. ....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 29. Gráfico de longitud de los nanotubos vs tiempo.....</i>	<i>61</i>

<i>Figura 30. Análisis elemental de las membranas.</i> .....	62
<i>Figura 31 Espectro Raman de las MNTs-TiO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de anodizado.</i> .....	63
<i>Figura 32. Difractograma en configuración de haz rasante para la MNTs-TiO<sub>2</sub> obtenida a t<sub>a1</sub>=1 h y E<sub>2</sub>= 160 V.</i> .....	65
<i>Figura 33. (a) Espectro de reflectancia difusa de las MNTs-TiO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de anodizado. (b) representación del coeficiente de Kubelka-Munk.</i> .....	66
<i>Figura 34. Espectro XPS de las MNTs-TiO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de anodizado a) Ti (2p), b) O (1s), c) F (1s) y, d) N (1s).</i> .....	68
<i>Figura 35. Esquema de la celda electroquímica empleada. Amplificación: electrodo de trabajo empleado (MNTs / ITO vidrio).</i> .....	69
<i>Figura 36. Voltamperometría cíclica del electrodo de MNTs-TiO<sub>2</sub> soportada en ITO en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.5 M MeOH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, v = 50 mV/s.</i> .....	69
<i>Figura 37. Voltamperometrías lineales (v= 5 mV/s). Potencia de irradiación = 20 mW/cm<sup>2</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M y 0.5 M MeOH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.</i> .....	71
<i>Figura 38. Cronoamperometría de MNTs-TiO<sub>2</sub> (t<sub>a</sub>=1 h a E<sub>2</sub>= 160 V) en medio ácido y oxidación de metanol a un potencial de 0.2 V vs Ag / AgCl.</i> .....	71
<i>Figura 39: Representación experimental de la técnica e imágenes SECM obtenidas de la MNTs-TiO<sub>2</sub> usando 0.5 M MeOH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: (a) sin luz ultravioleta, (b) con luz ultravioleta, (c) con nanopartículas Pt-Ru / C depositadas y sin luz ultravioleta y (d) Con nanopartículas Pt-Ru / C depositadas y luz ultravioleta. Área analizada de 400x400 μm. Potencial de la punta: 0.6 V, 25 μm de diámetro Pt (UME), con incrementos de 15 μm.</i> .....	73

## **Abreviaturas**

<b>BV</b>	<i>Banda de valencia</i>
<b>BC</b>	<i>Banda de conducción</i>
<b>CA</b>	<i>Cronoamperometría</i>
<b>CC-ODA</b>	<i>Celdas de combustibles de oxidación directa de alcoholes</i>
<b>CE</b>	<i>Contraelectrodo</i>
<b>DRX</b>	<i>Difracción de rayos X</i>
<b>DSSC</b>	<i>Celda Solar Sensibilizada por Colorante, del término en inglés Dye-sensitized solar cell</i>
<b><math>E_1</math></b>	<i>Primer potencial de anodizado</i>
<b><math>E_2</math></b>	<i>Segundo potencial de anodizado</i>
<b><math>E_c</math></b>	<i>Borde de la banda de conducción</i>
<b><math>E_v</math></b>	<i>Borde de la banda de valencia</i>
<b>Ec.</b>	<i>Ecuación</i>
<b>ED</b>	<i>Electrodepósito</i>
<b>EDX</b>	<i>Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X, del término en inglés Energy-dispersive X-ray Spectroscopy</i>
<b>E-E</b>	<i>Interfase electrolito-electrodo</i>
<b>EG</b>	<i>Etilenglicol</i>

<b>ER</b>	<i>Electrodo de referencia</i>
<b>FTO</b>	<i>Óxido de estaño dopado con flúor</i>
<b><math>I_0</math></b>	<i>Potencia de irradiación efectiva</i>
<b>ITO</b>	<i>Óxido de indio y estaño</i>
<b><math>j</math></b>	<i>Densidad de corriente de anodizado</i>
<b>LED</b>	<i>Acrónimo inglés, light-emitting diode</i>
<b>LM<math>\mu</math>FC</b>	<i>Celda de combustible microfluídica</i>
<b>MNTs-TiO<sub>2</sub></b>	<i>Membranas de nanotubos de TiO<sub>2</sub></i>
<b>MEB</b>	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>
<b>MeOH</b>	<i>Metanol</i>
<b>NTs-TiO<sub>2</sub></b>	<i>Nanotubos de TiO<sub>2</sub></i>
<b>PEM</b>	<i>Membrana de Intercambio Protónico</i>
<b>PET</b>	<i>Polietileno Tereftalato</i>
<b>SECM</b>	<i>Microscopía Electroquímica de Barrido, de sus siglas en inglés Scanning Electrochemical Cell Microscopy</i>
<b><math>t_a</math></b>	<i>Tiempo de anodizado</i>
<b>VC</b>	<i>Voltamperometría cíclica</i>
<b>VL</b>	<i>Voltamperometría lineal</i>
<b><math>V_{ramp}</math></b>	<i>Velocidad de la rampa de temperatura</i>



## **1. Introducción**

El incremento de la demanda energética es un fenómeno vinculado a la evolución social humana que busca mejorar la calidad de vida a través del desarrollo científico y tecnológico. El avance de estas áreas ha derivado en problemáticas no previstas de desabasto energético y contaminación ambiental por el abuso de los combustibles fósiles. Las acciones tomadas para poder atender esta situación se enfocan a la generación de propuestas para el desarrollo y mejora de sistemas de producción energética no contaminantes [1].

Dos de las propuestas más importantes para la generación no contaminante de energía son los dispositivos que aprovechan y transforman la luz solar y la energía potencial química en eléctrica, tales como las celdas fotovoltaicas y las celdas de combustible, respectivamente [2-5]. Las celdas de combustible son dispositivos capaces de convertir la energía química de un combustible en energía eléctrica [6, 7]. Diversos combustibles han sido empleados para estos fines, tales como el metanol y el etanol, los cuales se destacan por ser fácilmente transportables, poseer bajo riesgo de manejo y ser de relativo bajo costo para su producción comparados con el hidrógeno. Las celdas de combustible de alcoholes (CC-ODA: Celdas de combustible de oxidación directa de alcoholes) han atraído mucha atención dado que son consideradas como fuentes de energía renovable adecuadas, especialmente las de oxidación directa para aplicaciones portátiles, por las bajas temperaturas a las que operan y la baja emisión de contaminantes [8].

Los materiales catalíticos empleados para la construcción de los electrodos para este tipo de celdas son generalmente metales nobles (ej. Pt, Pd) [9-11], sin embargo, éstos presentan comportamientos inestables [12] por la disminución en el rendimiento, debido a la adsorción de compuestos parcialmente oxidados (ej. CO) [13-15]. La necesidad de mejorar el aprovechamiento de las cargas de electrocatalizadores subyace en el costo de dichos materiales, y la estrategia empleada ha sido generar materiales de talla nanométrica para maximizar la relación área / masa. Esto conlleva a que el electrocatalizador tenga que ser soportado en una superficie que de igual manera mantenga una alta área superficial pero de menor costo. El soporte por excelencia para estas aplicaciones suele ser el carbón vulcan (comercialmente conocido como XC-72) que tiene las características necesarias para estos sistemas y es utilizado tanto para

ánodo y cátodo. Sin embargo sufre de un gran problema de desgaste para las reacciones anódicas donde de igual manera se promueve la oxidación del soporte. Esto ha llevado a buscar alternativas que tengan una resistencia a esta corrosión.

Por otro lado, se han probado los óxidos de metales de transición ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) en conjunto con Pt para formar catalizadores compositos los cuales han demostrado tener mejores propiedades que aquellos donde solo está presente el metal noble [16, 17]. Los óxidos con alta porosidad y gran área superficial pueden funcionar propiamente como soportes, entre tales óxidos, el  $\text{TiO}_2$  ha sido considerado como uno de los más prometedores destacándose por su alta área superficial, excelente actividad catalítica, casi nula toxicidad y estabilidad a largo plazo. Como soporte, el  $\text{TiO}_2$  puede modificar las propiedades electrónicas superficiales de los metales nobles para mejorar sus propiedades catalíticas (resultado de la estabilización de morfologías o de la modificación de las propiedades electrónicas del metal por efectos de tamaño cuántico), además de aprovechar su respuesta fotocatalítica y posee la virtud de ser altamente modulable en cuanto a sus propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas [18, 19]. Entre las geometrías que se han utilizado, son las nanopartículas las que han mostrado que permiten mejorar sensiblemente las propiedades del  $\text{TiO}_2$  en aplicaciones fotovoltaicas. La formación de estructuras nanotubulares ( $\text{NTs-TiO}_2$ ) altamente ordenadas poseen potencial aplicación en el monitoreo de gases, fotocátalisis y fotoelectrólisis.

En estas estructuras nanotubulares se observa, además, una transferencia electrónica mejorada debido a la posibilidad de direccionar la carga gracias a su geometría [19]. La versatilidad y relativa facilidad de formar estos  $\text{NTs-TiO}_2$  permite poder sintetizar dichas estructuras con gran reproducibilidad, además, bajo iluminación se logra una mejora en los procesos de oxidación (debido a su carácter semiconductor de tipo n), por lo que podrían ser candidatos anódicos para oxidar moléculas orgánicas sencillas como metanol y etanol en celdas de combustible microfluídicas, convirtiéndolos en fotoánodos interesantes, y aprovechando la sinergia de la energía química y luminosa.

El uso de celdas de combustible microfluídicas en aplicaciones reales en sistemas que requieran determinada flexibilidad posee una gran limitación: la rigidez de estos dispositivos, lo cual podría solucionarse con la optimización en los materiales de la celda empleando electrodos con nuevas propiedades (fotoánodos flexibles).

## ***Originalidad***

La originalidad del proyecto radica en el desarrollo de membranas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  transferibles a una gran variedad de materiales conductores que permitan su uso como soportes para electrocatalizadores y aprovechar sus propiedades fotocatalíticas para su posterior incorporación como fotoánodos en dispositivos novedosos de generación de energía que demanden características de flexibilidad y portabilidad. Estos dispositivos planean aprovechar más de un vector energético simultáneamente, que podría derivar en una sinergia del uso de la energía química por parte del electrocatalizador y de la solar por el soporte.

## ***Justificación***

Las tendencias generales de desarrollo de las celdas de combustible microfluídicas cada vez consideran más características en el proceso de incorporación de estos dispositivos en los sistemas reales de aplicación, tales como la flexibilidad, compatibilidad a superficies y ligereza. Las condiciones de empleo en las que se pretenden utilizar dichos equipos podrían hacer uso de vectores energéticos mixtos, tales como los que se proponen en el presente estudio: luminoso y químico. Una alternativa son los fotoánodos de membranas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (MNTs- $\text{TiO}_2$ ), como una búsqueda de catalizadores soportados que posean altas áreas electroactivas, así como mejores propiedades electrónicas. De esta forma, se logra elevar la densidad de potencia por unidad de volumen con el empleo de un material fotosensible capaz de aumentar las respuestas electroquímicas.

Por lo tanto el desarrollo de un prototipo de electrodo novedoso que integre las características de adaptabilidad a superficies y aproveche eficientemente estas fuentes de energía (química y luminosa) permitirá abordar inteligentemente esta problemática y mejorar la eficiencia de los dispositivos actuales.

## ***Hipótesis***

La transferencia de las MNTs- $\text{TiO}_2$  desde su matriz de síntesis (Ti metálico) hasta una superficie conductora transparente (ej. Vidrio ITO), y su posterior decoración con electrocatalizadores permitiría el aprovechamiento de las propiedades fotocatalíticas de estos soportes al ser irradiados con luz UV, derivando en un incremento de la eficiencia al ser empleados como fotoánodos en celdas de combustible microfluídicas.

## **Objetivos general y específicos**

- **Objetivo General**

- Sintetizar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sobre Ti metálico por la técnica de anodizado electroquímico y transferirlos en forma de membranas sobre superficies conductoras, para su modificación con catalizadores y emplearlas como fotoánodos para la oxidación de metanol.

- **Objetivos Específicos**

1. Sintetizar NTs- $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de anodizado electroquímico.
2. Separar los NTs- $\text{TiO}_2$  de su sustrato metálico, obteniendo membranas (MNTs- $\text{TiO}_2$ ).
3. Depositar las MNTs- $\text{TiO}_2$  sobre materiales conductores.
4. Caracterizar las membranas fisicoquímicamente y electroquímicamente.
5. Depositar los materiales electro-catalíticos de Pt sobre NTs- $\text{TiO}_2$  y Pt-Ru/C sobre las MNTs- $\text{TiO}_2$ .
6. Caracterizar electroquímicamente los electrodos compuestos por Pt / NTs- $\text{TiO}_2$  y Pt-Ru / MNTs- $\text{TiO}_2$  bajo condiciones de iluminación y oscuridad.

***Capítulo 1.***  
***Marco Teórico***

## **Capítulo 1. Marco teórico.**

### **1.1. Electrocatálisis. Aspectos generales.**

La electrocatálisis es una extensión y, al mismo tiempo, una especialidad de la catálisis. Se define la electrocatálisis como la aceleración de una reacción electroquímica por una sustancia que no se consume en la reacción global. La sustancia está generalmente en la superficie del electrodo, haciendo que el mismo sea catalíticamente activo [20]. El concepto de electrocatálisis se aplica generalmente a aquellas reacciones electroquímicas que requieren, para proseguir a velocidad razonable, una quimisorción disociativa inicial o un paso de reordenamiento que implique la participación de la superficie del electrodo. Esta permite maximizar las velocidades de las reacciones electroquímicas para la formación de ciertos productos específicos, lo que se logra generalmente utilizando materiales de alta área específica y que presentan determinadas estructuras superficiales como, por ejemplo, sitios de reacción preferidos [21].

Un electrocatalizador es un material que sirve para aumentar la velocidad de una reacción electroquímica o para modificar la selectividad del proceso de modo de obtener un producto determinado. Los metales del grupo del Pt presentan alta actividad catalítica, adecuada conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión en varios medios electrolíticos. Estas propiedades hacen que estos materiales resulten muy atractivos para una gran variedad de aplicaciones dentro de las que se incluyen los electrocatalizadores para dispositivos tales como las celdas electroquímicas.

Se ha establecido también que, en el caso de nanoestructuras, la actividad del Pt depende fuertemente de la morfología y del material soporte utilizado [22].

En celdas de combustible el catalizador más comúnmente utilizado es Pt, bajo la forma de nanopartículas, dispersado sobre carbón, aunque también suelen emplearse catalizadores metálicos bifuncionales con base Pt. Así, por ejemplo, cuando el combustible utilizado es metanol, se utilizan aleaciones de Pt-Ru que tienen la propiedad de hacer al electrodo más resistente al envenenamiento por CO [23].

### **1.1.1. Electrocatalizadores dispersados para celdas de combustible.**

Los electrocatalizadores para celdas de combustible deben cumplir una serie de requisitos. En primer lugar, deben poseer una alta actividad catalítica específica. La actividad del material catódico debe ser alta para favorecer y mejorar la cinética de la RRO (Reacción de Reducción de Oxígeno), disminuyendo la barrera de sobrepotencial del paso lento de 4 electrones. Otro requisito clave de los electrocatalizadores para celdas de combustible es la estabilidad temporal que deben presentar, ya que se requiere que las celdas de combustible operen durante mucho tiempo sin pérdida de desempeño. Además, los electrocatalizadores deben poseer una buena conductividad eléctrica con su soporte para minimizar las pérdidas óhmicas en la capa catalítica y se deben poder fabricar a bajo costo en grandes volúmenes con buena reproducibilidad.

En general, para alcanzar el máximo número de sitios activos de una dada fase activa, se requiere la dispersión de esta fase activa sobre un soporte inerte. Para el caso de celdas de combustible el Pt se dispersa bajo la forma de nanopartículas sobre soportes de carbón poroso. La utilización de nanopartículas dispersadas sobre sustratos porosos tiene la ventaja de aumentar considerablemente el área electroactiva, además de dificultar su sinterizado y mejorar la estabilidad a largo plazo del electrocatalizador [24].

Puesto que el Pt es un electrocatalizador muy costoso se han realizado numerosas investigaciones orientadas a disminuir la cantidad empleada de material y se ha trabajado también en la búsqueda de nuevos materiales electrocatalíticos alternativos. En la actualidad, se utilizan partículas de Pt y de sus aleaciones del orden del nanómetro dispersas de manera optimizada sobre el soporte carbonoso [21].

En cuanto a materiales alternativos al Pt como electrocatalizador para la oxidación de metanol, por el momento no se conoce ninguno que cumpla plenamente todos los requisitos que exige un buen catalizador.

Si bien numerosas investigaciones se han focalizado en estudiar la mejor manera de garantizar la durabilidad del catalizador en operación, hasta la fecha no se ha podido demostrar con total certeza que catalizadores alternativos al Pt sean lo suficientemente estables y eficientes para favorecer las reacciones electrónicas involucradas en las celdas de combustible de oxidación directa de metanol, razón por la cual el estudio de

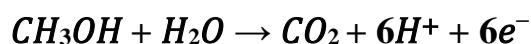
distintas estructuras superficiales de Pt de alta actividad catalítica resulta de gran importancia e interés tecnológico para su aplicación en celdas de combustible.

### **1.1.2. Electrocatalizadores para oxidación de metanol.**

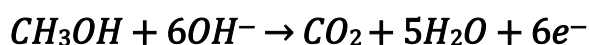
Las moléculas de metanol tienen la ventaja de poseer una alta densidad energética competitiva con la del hidrógeno pero mucho más sencillo de manipular y con un potencial de riesgo de uso menor. Las principales ventajas que caracterizan a los combustibles alcohólicos son: altamente solubles en agua, tienen una reactividad relativamente elevada, fáciles de almacenar y baja toxicidad. Estas características han justificado la investigación de su oxidación en las últimas tres décadas, especialmente en metanol, etanol, etilenglicol, glicerol, entre otros.[25] Para los fines de este trabajo, los procesos de oxidación de metanol y la situación actual de sus electrocatalizadores serán descritos.

La electro-oxidación de metanol fue inicialmente estudiada por Muller en 1922, pero hasta mediados del siglo pasado, con los trabajos de Kordesch y Marko fue cuando se introdujo el concepto de celda de combustible de metanol [26].

La semi-reacción del compartimento anódico de las celdas de combustible de metanol en medio ácido es [27]:

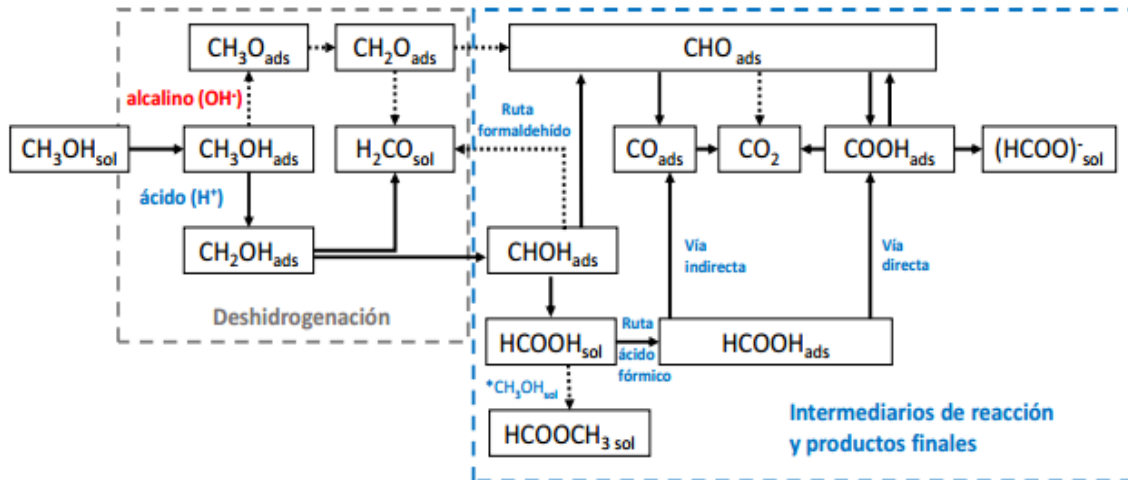


con un  $\Delta G^\circ = -702$  kJ/mol, el cual da un potencial reversible estándar  $E^\circ = 1.21$  V. Mientras que para un ambiente alcalino la semi-reacción será:



Los estudios demostraron que la electro-oxidación de metanol sobre Pt involucra los siguientes pasos: deshidrogenación, quimisorción de especies tipo CO, adsorción de especies tipo OH (o H<sub>2</sub>O), interacción química entre CO adsorbido y compuestos OH, y evolución de CO<sub>2</sub>. En la Figura 1 se muestran los posibles caminos en función del pH. Uno de estos pasos es determinante para la velocidad de reacción que depende de la temperatura de operación y de la superficie del catalizador (orientación cristalina, defectos, etc) [28].





**Figura 1.** Mecanismos propuestos para la oxidación de metanol en Pt en función del pH. Las líneas discontinuas indican caminos sugeridos en la literatura, pero poco probables de ocurrir bajo condiciones experimentales (Adaptado) [29].

Los catalizadores del estado del arte para la electro-oxidación de metanol se basan en general en aleaciones de Pt soportadas en negro de carbón o catalizadores de alta área superficial no soportados.

La actividad catalítica del Pt se promueve por la presencia de un segundo metal, tales como el Ru o Sn [30]. Según la teoría de mecanismo bifuncional, la descarga de agua ocurre en sitios de Ru con formación de grupo Ru-OH [8]:



El paso final de la reacción de los grupos Ru-OH colindante con residuos metanólicos adsorbidos sobre Pt es la evolución a CO<sub>2</sub>:



### 1.1.3. Relevancia del uso y propiedades esperadas de soportes en la electrocatálisis.

En la electrocatálisis, las reacciones de interés ocurren en una interfaz sólido / líquido y la manera de evaluar la actividad específica de un electrocatalizador es mediante la corriente electroquímica. Esto demanda materiales que tengan una conductividad

adecuada para poder determinar correctamente las corrientes farádicas asociadas a las oxidaciones o reducciones electroquímicas.

En el área de celdas de combustible y dada la elevada actividad de los metales preciosos para reacciones de oxidación de moléculas orgánicas, resulta prohibitivo su uso másico y se requiere de una mejor utilización de estos materiales, lo que ha promovido la producción de catalizadores metálicos (preciosos y no preciosos) altamente dispersos sobre un sustrato que los soporte. Cuando se usa un sustrato, es ampliamente reportado el uso del carbón Vulcan (XC-72), para soportar dichos centros catalíticos debido a su comportamiento cuasimetálico en términos de conductividad eléctrica, bajo costo y alta área superficial, tal como se había hecho referencia. Sin embargo, debido a las condiciones de polarización en las que operan las celdas de combustible, el XC-72 exhibe corrosión que va en detrimento de la durabilidad de los sistemas. Aunado a lo anterior, es bien conocido en la catálisis heterogénea que el efecto de ganancia en el área superficial por la elevada dispersión produce una aparente insensibilidad estructural a muchas reacciones [31]. Por otro lado, la naturaleza química del sustrato puede influenciar de manera sustancial la actividad catalítica de los metales soportados. Lo anterior sucede por la estabilización de la reactividad de las partículas por su tamaño, morfología o estructura electrónica.

Un caso interesante es el que reporta Hayden y colaboradores donde la oxidación del CO sobre la superficie de Au nanoparticulado es sensiblemente diferente cuando se utiliza un soporte de carbón y uno de óxido de titanio (TiOx) [32]. En dicho trabajo, se pudo observar que, para partículas de tamaño similares, la influencia de la composición del sustrato se manifiesta en la reducción del sobrepotencial de activación para la oxidación de CO cuando se utilizaron los TiOx. Los mismos autores reportan de manera análoga una interdependencia entre el tamaño de partícula del catalizador y tipo de soporte, cuando el electrocatalizador es Pt y se evalúa la reacción de reducción de oxígeno. De nueva cuenta, la actividad específica incrementa con TiOx y ocurre una desactivación a tamaños de partícula inferiores de 3 nm.

#### ***1.1.4. Estrategias de minimización de uso de metales preciosos.***

El desarrollo de la tecnología de las CC-ODA ha encontrado diferentes problemáticas relacionadas entre sí, tales como baja actividad y estabilidad de los catalizadores

convencionales, envenenamiento de los centros catalíticos por especies del tipo CO, cinéticas de reacción lentas, entrecruzamiento del combustible y consecuente envenenamiento catódico. Además de lo anterior, se debe considerar el aspecto económico de estos dispositivos, debido a que el uso de Pt y los metales de su familia encarecen la manufactura de los mismos y demanda una racionalización del empleo de los metales nobles. Por ello, y como ya se ha mencionado en secciones anteriores, la búsqueda de combinaciones de materiales bimetálicos o trimetálicos ha sido una de las vertientes que han tomado las investigaciones para la reducción de costos, minimizar los problemas cinéticos y termodinámicos, además de incrementar su eficiencia. Otra alternativa ampliamente estudiada resulta el mejoramiento del aprovechamiento de estos materiales con un incremento de la reactividad que se logra al sintetizar electrocatalizadores con una gran área superficial y altamente dispersos [25].

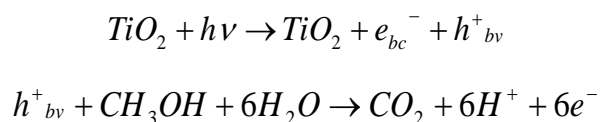
Para superar estos retos, se ha recurrido al uso de materiales base carbón de talla nanométrica (ej. XC-72, área BET = 250 m<sup>2</sup>/g). El uso de estos soportes se refleja en el incremento de la densidad de corriente alcanzada por efecto de una mayor exposición de los centros activos. A su vez, la reducción del tamaño de partícula se relaciona a un efecto de incremento de la actividad, debido a que los átomos que conforman las nanopartículas soportadas requieren de menores fuerzas cohesivas entre los átomos vecinos y se tiene mayor energía libre para efectuar procesos de transferencia de carga con las moléculas del combustible.

Sin embargo, se ha observado que el soporte puede llegar a tener un efecto sobre la densidad electrónica del catalizador, lo cual repercute directamente en la energía de adsorción de los intermediarios de reacción que envenenan su superficie [33]. Si el soporte es de tipo óxido, este puede participar directamente en la electrocatálisis al donar especies oxigenadas de manera análoga a un mecanismo bifuncional; además de que mejoran el tiempo de vida útil de las celdas de combustible. Esto puede llegar a subsanar los problemas de oxidación que enfrentan los soportes carbonosos, los cuales al degradarse por los altos potenciales impuestos por las reacciones catódicas, promueven el desprendimiento de los catalizadores soportados. Aun así, se debe recordar que la naturaleza eléctrica de estos óxidos es menos conductora que los negros de carbón, por lo que debe ser mejorada antes de su implementación.

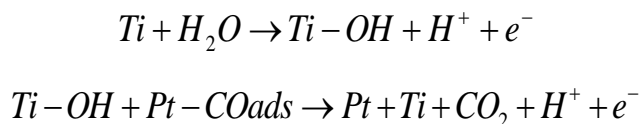
Otro aspecto para considerar en el soporte es la importancia que radica en la relación que mantiene con el electrocatalizador, determinando su actividad debido a la morfología, tamaño de partícula y naturaleza química [34, 35].

Una alternativa a considerar son los óxidos semiconductores tipo-n, que presentan la capacidad de ser foto-excitables mediante la radiación UV-Vis. En este proceso, los electrones son transferidos a la banda de conducción (BC) desde la banda de valencia (BV), donde dejarán vacancias electrónicas (llamadas también “huecos”); en estas condiciones, tanto agua como metanol, pueden comportarse como agentes secuestradores que competirán por los huecos foto-generados y quien tenga el mayor carácter electro-donador tendrá prioridad [36].

Este proceso se ve explicado a través de las siguientes reacciones:



Y para el caso del agua, las interacciones son:



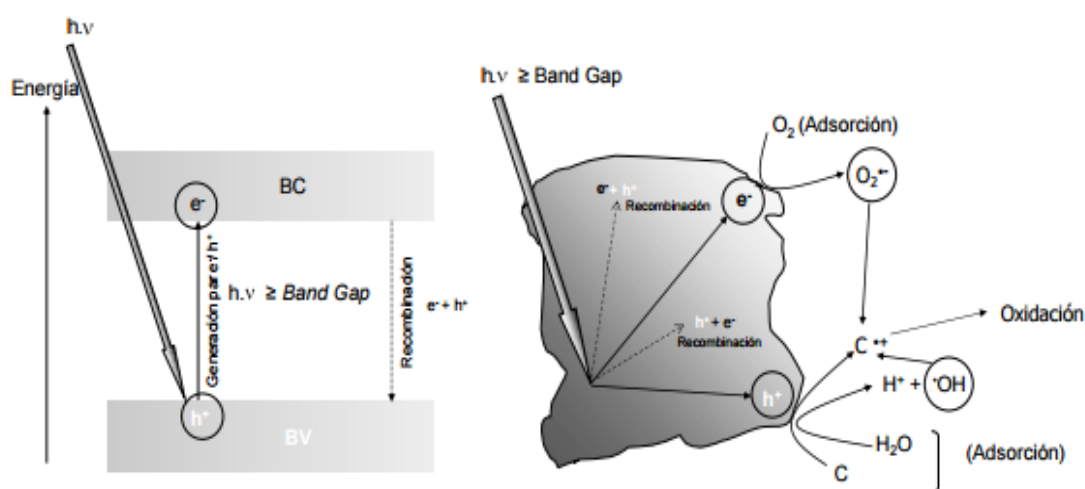
Estas reacciones son favorables para prevenir o disminuir el envenenamiento del Pt con CO, resultante de la oxidación del metanol. Si estas reacciones pueden ser utilizadas en conjunto, una posible mejora sinérgica se obtendría para el funcionamiento de las CC-ODA si a luz natural o artificial se irradiara.

## **1.2. El $TiO_2$ como material fotocatalítico.**

La fotoelectroquímica de semiconductores ha encontrado nuevas perspectivas a través de la estructuración a escala nanométrica de materiales semiconductores, ya que los materiales en dichas escalas, ofrecen una riqueza (efecto de tamaño cuántico) de propiedades físico-químicas que tendrán, sin lugar a dudas, diversas aplicaciones en el futuro. En este sentido, la conversión de la energía solar para fines fotocatalíticos ocupa un lugar primordial en los trabajos de investigación actual.

La diferencia en el desempeño de un material para fotocatalisis depende de un gran número de parámetros, en particular, el ancho de la banda prohibida, la posición relativa de los bordes de banda de conducción  $E_c$ , y de valencia,  $E_v$ , con respecto a las energías del sistema redox. El material más estudiado para los procesos de fotocatalisis es el  $\text{TiO}_2$  (anatasa) [2].

El proceso fotocatalítico heterogéneo está basado en la excitación de un sólido catalítico, normalmente un semiconductor de banda ancha, mediante la absorción de luz de distintas longitudes de onda. En la Figura 2 se ha representado el diagrama de la energía de la BV y BC durante el proceso de excitación de un semiconductor bajo irradiación.



**Figura 2.** Diagrama de energía de la BV y de la BC de un semiconductor [37, 38].

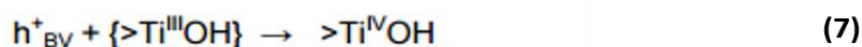
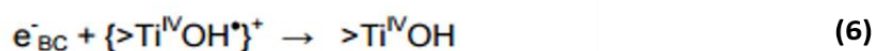
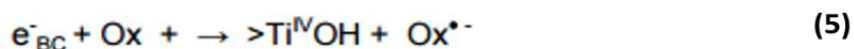
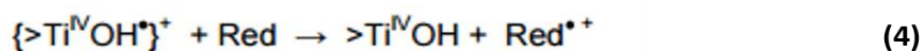
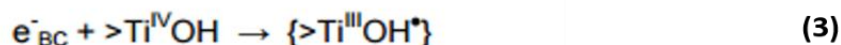
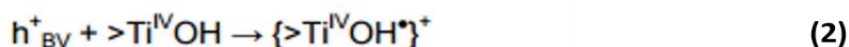
A pesar de que varios semiconductores ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}$ ) han sido empleados en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos [39, 40], ha sido el  $\text{TiO}_2$  el semiconductor que ha recibido mayor interés en la investigación y desarrollo para su aplicación en fotocatalisis heterogénea.

En este sentido, el  $\text{TiO}_2$  presenta, entre otras ventajas deseables, un coste moderado o bajo debido a que el titanio es un elemento abundante en la corteza terrestre (0.44 % de la corteza terrestre), por lo que es utilizado en una gran cantidad de productos como pigmentos, protecciones solares, pinturas, pasta de dentífrica [41]. Además presenta una actividad fotocatalítica relativamente alta, estabilidad frente a la foto-corrosión (estabilidad fotoquímica), es inerte químicamente y su toxicidad es baja [42]. Por otro lado, posee el ancho de banda prohibida corresponde a la región del espectro

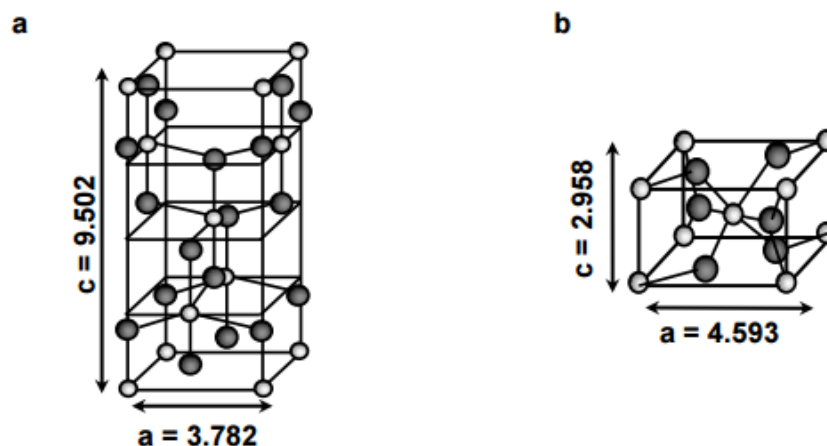
electromagnético del ultravioleta cercano, de manera que absorbe sólo una pequeña parte del espectro solar.

El proceso fotocatalítico del TiO<sub>2</sub> tiene lugar a partir de su irradiación con luz de una energía suficiente como para igualar o superar su band-gap, produciendo la excitación de un electrón de la BV a la BC. De esta modo se crean pares electrón-hueco (e<sup>-</sup> /h<sup>+</sup>) (Ec.1), que pueden migrar a la superficie del catalizador, quedando atrapadas en sitios superficiales (Ec. 2 y 3) y reaccionar con las especies adsorbidas (Ec. 4 y 5) [38]. Los huecos (estados vacíos) que se forman en la BV del sólido, reaccionan con especies dadoras de electrones, como moléculas de agua o iones hidroxilos unidos a la superficie del catalizador, generando los radicales hidroxilos (OH). A su vez, los electrones que llegan a la BC, pueden reaccionar con una especie aceptora como el O<sub>2</sub>, dando lugar a radicales O<sub>2</sub><sup>-</sup>, que participan adicionalmente en la oxidación de la materia orgánica. No obstante, en competencia con los procesos de transferencia de carga, tienen lugar los procesos de recombinación (Ec. 6 y 7), en los que el par e<sup>-</sup> /h<sup>+</sup> se recombina antes de reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie catalítica [37].

La probabilidad de la recombinación del par e<sup>-</sup> /h<sup>+</sup> en el seno o en la superficie del semiconductor resulta un proceso crítico debido a que no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódica (reducción por electrones).

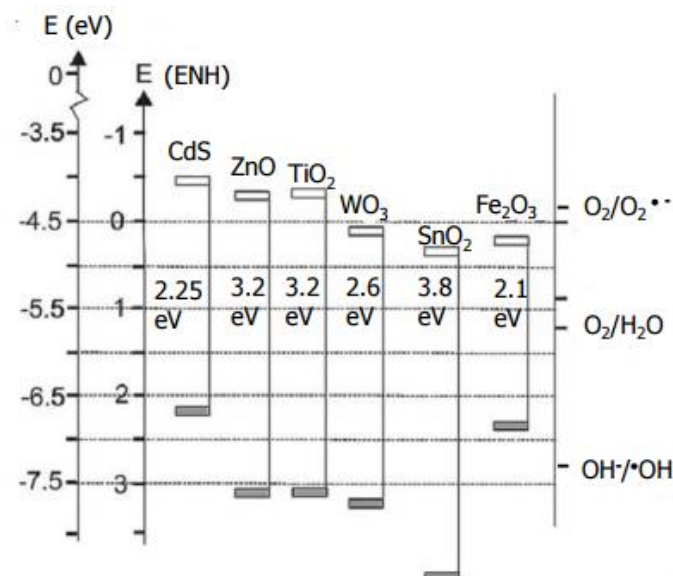


El  $\text{TiO}_2$  puede presentarse en diversos polimorfos, cada uno de ellos con estructuras cristalinas y electrónicas claramente distinguibles. Normalmente se definen tres tipos de estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ : brookita, anatasa y rutilo. Las dos últimas parecen ser las más activas desde el punto de vista fotocatalítico, y han sido sin duda las más estudiadas [41, 43]. Estas dos estructuras pertenecen al sistema tetragonal, y pueden ser descritas como cadenas de octaedros  $\text{TiO}_6$  en las que cada átomo  $\text{Ti}^{4+}$  está rodeado de un octaedro de seis átomos  $\text{O}^{2-}$ . La distancia de los enlaces Ti-Ti en la anatasa son mayores, mientras que los enlaces Ti-O son más cortos que los del rutilo (Figura 3).



**Figura 3.** (a): Celda unitaria de la fase anatasa según la hoja patrón JCPDS 84-1286. (b): Celda unidad de la fase rutilo según la hoja patrón JCPDS 78-1509.

Por otro lado, la presencia de un pequeño número de vacancias de oxígeno, compensadas por la presencia de  $\text{Ti}^{4+}$ , hacen del  $\text{TiO}_2$  un semiconductor extrínseco tipo-n [44]. La BV de menor energía, y la BC, de mayor energía, definen el band-gap (diferencia de energía entre la parte superior de la BV y la parte inferior de la BC) de interés para el proceso fotocatalítico, como se ilustra en la figura 4, donde se han representado las posiciones relativas de la BV y de la BC para distintos semiconductores junto a sus correspondientes potenciales redox.



**Figura 4.** Posiciones relativas de la banda de conducción y de la banda de valencia de algunos conductores [45].

Para que la transferencia de cargas ocurra, al igual que en cualquier otra reacción de oxidación-reducción, las posiciones relativas de los potenciales de reducción de las especies oxidantes y reductoras deben ser la adecuadas [45]. En el caso del TiO<sub>2</sub>, la BV está formada por solapamiento de los orbitales 2p del oxígeno mientras que la VC está constituida por los niveles 3d de los cationes Ti<sup>4+</sup>.

Por otro lado, la posición energética de los niveles electrónicos del TiO<sub>2</sub> resulta adecuada para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción en presencia de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> [46]. Los band-gap de los diferentes polimorfos del TiO<sub>2</sub> son distintos, 3.2 eV para la anatasa [47, 48], mientras que la estructura rutilo posee un band-gap ligeramente menor, 3.0 eV [48]. A pesar de que en el caso del TiO<sub>2</sub> el valor de energía de banda prohibida no es el óptimo para el aprovechamiento de la luz solar, su mayor resistencia a la corrosión fotoinducida, hacen que este material sea el más idóneo para su aplicación en los procesos de oxidación fotocatalítica.



**Tabla 1.** Comparación de las propiedades físicas y termodinámicas de las distintas fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>.

Fase	Anatasa	Rutilo	Brookita
Peso molecular	79.89	79.89	79.89
Estructura Cristalina	Tetragonal centrada en el cuerpo	Tetragonal simple	Ortorrónica
Energía de banda prohibida (E <sub>g</sub> )	3.20 eV	3.03 eV	-
Parámetros reticulares (Å)	a = 3.785 c = 9.514	a = 4.594 c = 2.958	a = 5.445 b = 9.184 c = 5.145
Radios iónicos (Å)	r(Ti <sup>4+</sup> ) = 0.605	r(Ti <sup>4+</sup> ) = 0.605	r(Ti <sup>4+</sup> ) = 0.605
r(O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) (Å)	1.36	1.36	1.36
d (Ti <sup>4+</sup> - O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) (Å)	1.93-1.98	1.95-1.99	1.86-2.04
Número de coordinación	[Ti <sup>4+</sup> ] = 6 [O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] = 3	[Ti <sup>4+</sup> ] = 6 [O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] = 3	[Ti <sup>4+</sup> ] = 6 [O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] = 3
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	4.06	4.21	4.13
Dureza (Mohs)	5.5-6.0	6-6.5	5.5-6.0
Índice de refracción	2.48-2.56	2.61-2.89	2.58-2.70
Entalpía de formación Δ <sub>f</sub> H° (298, 15K) (KJ. mol <sup>-1</sup> )	-939.27	-944.50	-941.00
Entropía de formación Δ <sub>f</sub> S° (298, 15K) (KJ. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	49.95	50.37	-

### 1.2.1. Nanopartículas fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub>.

El TiO<sub>2</sub> nanoestructurado presenta, por razones estrictamente geométricas, una elevada proporción de los átomos que componen el sólido en posiciones superficiales. Por tanto, la síntesis de TiO<sub>2</sub> nanométrico de elevada superficie específica permite una mayor exposición de los sitios catalíticamente activos localizados en la superficie, característica que convierte a los TiO<sub>2</sub> nanoestructurados en sistemas muy atractivos desde el punto de vista de la catálisis [45, 49].

La actividad fotocatalítica depende de las propiedades físico-químicas del fotocatalizador (fase cristalina, tamaño de cristal, área superficial, tamaño hidrodinámico, concentración de grupos hidroxilo, band-gap) [50]. En este sentido, la síntesis de nanomateriales de TiO<sub>2</sub> permite, por un lado, determinar el papel que juegan las propiedades físico-químicas del catalizador en los mecanismos de transferencia de cargas, en el mecanismo de

degradación o la especificidad sustrato-catalizador, y por el otro, el diseño de materiales de  $\text{TiO}_2$  con propiedades adaptadas a distintas aplicaciones [50].

El caso de la modificación del  $\text{TiO}_2$  mediante dopaje está basada en la introducción de elementos ajenos en la estructura del  $\text{TiO}_2$  en concentraciones lo suficientemente bajas como para no producir por ello cambios en su fase cristalina. Normalmente esta estrategia persigue extender la fotoabsorción de la luz a longitudes de onda de menor energía, o a favorecer la separación de las cargas foto-generadas. La extensión de la absorción al rango del visible, que constituyen el 43 % de la energía del espectro solar en la superficie de la tierra [50], es una alternativa muy interesante para aplicaciones de fotocatalisis solar, por ello, en la última década se han dedicado numerosos esfuerzos a extender la respuesta espectral a la zona del visible mediante el dopaje catiónico del  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ), obteniéndose resultados prometedores, si bien, el efecto que produce el dopaje es complejo, y depende de la relación entre la distribución bulk / superficie del catión, la configuración electrónica del nivel d, o la concentración del elemento dopante [51]. Más recientemente, el dopaje aniónico con elementos no metálicos (N, C, S, B, F) ha emergido como una interesante alternativa para aumentar la actividad fotocatalítica empleando luz visible [52]. A este respecto, el trabajo pionero de Asahi et al.[53] señaló originalmente el dopaje con N como una nueva estrategia para reducir el band-gap del  $\text{TiO}_2$  gracias al solapamiento de los niveles  $\text{N}2p$  con los niveles  $\text{O}2p$ .

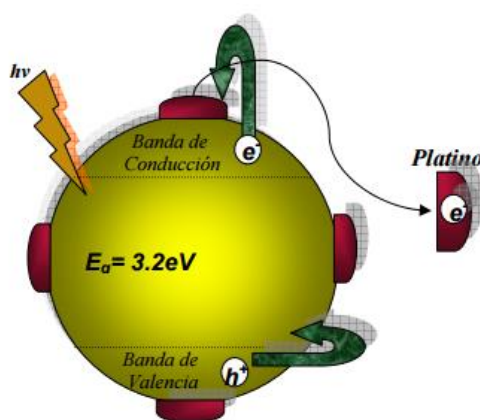
La adición de un metal (Ag, Pt, Cu, Pd) sobre la superficie de un semiconductor como el  $\text{TiO}_2$  [54] es otra alternativa que puede mejorar la eficiencia en la separación de las cargas foto-generadas. Ello se debe a que el nivel de Fermi de los metales depositados es menor que el del  $\text{TiO}_2$ , por lo que los electrones foto-generados pueden ser transferidos de la BC del fotocatalizador a la partícula metálica. Los grandes retos en esta estrategia están relacionados con la optimización de la concentración del metal, su distribución homogénea, el empleo de metales baratos, y la estabilidad entre la superficie del  $\text{TiO}_2$  y la partícula metálica. Este último punto es especialmente relevante debido a que es frecuente la lixiviación del metal durante la reacción fotocatalítica.

### 1.3. Electrocatalizadores soportados y soportes de $TiO_2$ .

Se han probado los óxidos de metales de transición ( $CeO_2$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ) en conjunto con Pt para formar catalizadores compositos los cuales han demostrado tener mejores propiedades que aquéllos donde solo está presente el metal noble [16, 17]. Los óxidos con alta porosidad y gran área superficial pueden funcionar propiamente como soportes que ayudarían en gran medida a la reducción de las cargas de Pt. Entre tales óxidos, el  $TiO_2$  ha sido considerado como uno de los más prometedores. Como soporte, el  $TiO_2$  puede modificar las propiedades electrónicas superficiales del Pt y el Pd y mejorar sus propiedades catalíticas [18, 19].

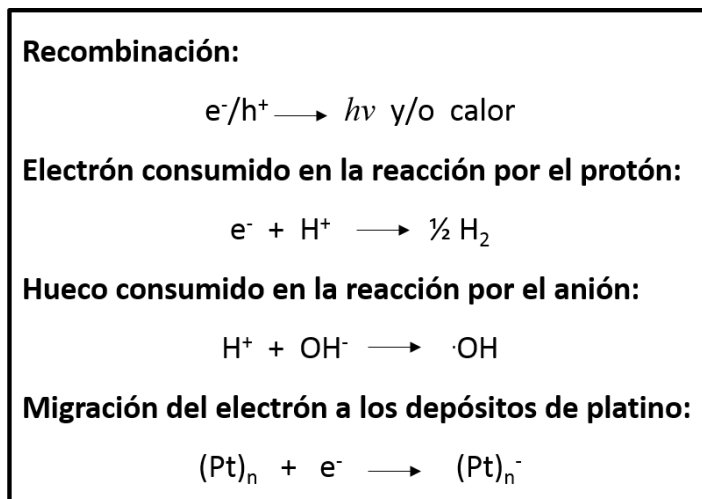
Por ejemplo, Noceti et al trabajaron con el óxido de tungsteno ( $WO_3$ ), dopado con una serie de metales: Cu, La, Pt y una mezcla de Cu/La, observando la mejor actividad con el  $WO_3$  dopado con La,  $La/WO_3$  ( $\lambda > 410$  nm).

Sin embargo, la velocidad de recombinación de las especies fotogeneradas es un obstáculo para los sistemas catalíticos que trabajan con luz, debido a que disminuye la oxidación de los sustratos. Una manera para evitar la recombinación del par  $e^- / h^+$  es modificando la superficie del  $TiO_2$  con depósitos de metales nobles [55, 56], tal como se ha mencionado previamente, la presencia de un metal noble mejora la fotoactividad del sólido, a través de la barrera de Schottky [57, 58]. Varios estudios han utilizado el Pt [59-61] para aumentar la actividad del semiconductor  $TiO_2$ , el cual captura los electrones y así facilita la interacción de los huecos y electrones generados con los reactantes adsorbidos sobre la superficie del  $TiO_2$ .



**Figura 5.** Representación de la captura del electrón por parte del Pt, para evitar la recombinación del par  $e^- / h^+$ .

El electrón que se encuentra en la BC, cuando interactúa con el metal produce una barrera de potencial que hace que se dificulte el regreso a su estado inicial y de esta manera el tiempo de vida del par  $e^- / h^+$  aumenta aproximadamente  $1 \mu s$  [62], evitando la recombinación rápida del par. La velocidad del proceso de recombinación compite con la captura de electrones por parte del Pt (Figura 6).



**Figura 6.** Reacciones de las especies fotogeneradas  $e^- / h^+$  [60].

Por todas estas razones, el uso de este soporte de tipo semiconductor demuestra, entonces, que existe un beneficio para la electrocatálisis por su composición. Al trasladar este fenómeno a las aplicaciones de una celda de combustible, se puede argumentar que el uso de un material semiconductor tipo óxido, en el ánodo, representaría una ventaja por su mayor tolerancia a la corrosión respecto a los soportes de carbón derivada de su resistencia ante dicho fenómeno, además de que podría mejorar la termodinámica implicada en la oxidación de metanol por efectos similares a la interacción sustrato-metal [31].

Por otra parte, la capa de NTs-TiO<sub>2</sub> adherida a una lámina opaca de titanio restringe su viabilidad para muchas aplicaciones, tales como como el llenado de los tubos, las separaciones moleculares y la catálisis [63-65].

En el caso de las celdas de combustible, la morfología del soporte es un factor a considerar. La posibilidad de emplear un sustrato flexible e incorporarlo en otros sistemas es una alternativa prometedora en los electrodos para las celdas de combustible, fundamentalmente las microfluídicas, donde la rigidez del soporte influye como una

limitante en el ensamblaje de estos dispositivos, incluso en los avances relacionados a los procesos de miniaturización.

Las membranas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , morfológicamente independientes de un sustrato, muestran un rendimiento superior al de las capas de nanotubos sobre la superficie de una lámina de Ti [63].

Entre las ventajas que poseen se encuentran que son materiales cuasi-bidimensionales que combinan una gran relación superficie-volumen y se caracterizan por un canal eléctrico unidireccional con pocos granos límites. Otras ventajas de las membranas son su microestructura optimizada, la posibilidad de una transferencia directa de los electrones, la estabilidad a las vibraciones mecánicas directas y la alternativa de poder integrarlas a sustratos novedosos, todo lo cual contribuye con un aumento de la flexibilidad y más funcionalidad y personalización, lo que las hace estructuras ideales en un amplio espectro de aplicaciones en áreas energéticas y ambientales [66].

Tomando esto en cuenta, a continuación, se realiza una revisión general de las MNTs- $\text{TiO}_2$ .







#### **1.4. Membranas de nanotubos de $\text{TiO}_2$**

Para lograr un patrón definido con una estructura nanotubular vertical, las técnicas de fabricación micro/nano, tales como las fotolitografías y el ataque químico (húmedo o seco) se aplican sobre la superficie del sustrato metálico para la fabricación de las membranas. La separación estas capas a partir de un sustrato sólido de dos dimensiones o interfase líquido-líquido es típico para adquirir estas membranas. Estas técnicas, sin embargo, no son eficientes para la obtención de membranas inorgánicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , y  $\text{W}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  debido a que las membranas resultantes son demasiado frágiles para resistir el estrés mecánico [67, 68].

Actualmente, los métodos de auto-ensamblaje basados en la anodización electroquímica se perfilan como una técnica alternativa para preparar membranas de nanotubos debido a su simplicidad, bajo costo, los beneficios de un proceso de autoensamblaje y la facilidad de controlar la morfología de los nanotubos. Numerosos intentos se han realizado para entender el mecanismo de formación y aumentar la capacidad de control

sobre la morfología de los mismos. Para su obtención es necesario regular determinados parámetros como el voltaje, la temperatura, y la composición del electrolito [69].

**Tabla 2.** Métodos de obtención de las membranas

Método	Esquema	Mecanismo	Ejemplo	Comentarios
Separación mecánica		División mecánica		Es un método fácil y seguro, necesita un paso adicional,
Regulación de parámetros físicos		Extracción electroquímica		Método simple y verde, se obtiene directamente.
Separación química		Disolución química o separación asistida		Método robusto para obtener las membranas, requiere de un paso adicional

### 1.4.1. Métodos de obtención y separación de las MNTs-TiO<sub>2</sub>.

#### 1.4.1.1. Separación mecánica.

##### -Evaporación del solvente.

El metanol y el agua desionizada son los líquidos de enjuague más empleados comúnmente. Un posible mecanismo de separación de la capa de nanotubos es la evaporación del disolvente, lo que induce el desprendimiento de la membrana, el cual se entiende como desprendimiento de capas múltiples. Aunque la superficie de la MNTs, una vez obtenida se enjuaga y se mantiene en un baño orgánico, después de la anodización electroquímica, una pequeña cantidad de H<sup>+</sup> y F<sup>-</sup> aún permanecen en las regiones adyacentes entre los nanotubos, por lo que un ataque lento de estos iones excedentes puede provocar la aparición de defectos estructurales.

Por otra parte, enjuagando la muestra con metanol (tensión superficial de 22.1 dynes/cm a temperatura ambiente), hace que el líquido difunda en las regiones entre los poros y humedezca los defectos superficiales [70]. Posteriormente, la evaporación lenta en las áreas de defectos induce el desprendimiento de la capa barrera lo cual se ve favorecido por la tensión superficial.

Después de enjuagar con disolventes la muestra preparada, frecuentemente se realiza un leve ultrasonido en metanol para deshacer las nanofibras en la superficie. La membrana ya una vez limpia se deja secar al aire con la superficie anodizada hacia arriba. Una suave flexión mecánica facilita el desprendimiento completo de la membrana.

La membrana es plana en condiciones húmedas, aunque puede agrietarse dramáticamente, fracturarse o curvarse durante el secado en atmósfera de aire. Se cree que esta curvatura se debe a una combinación de ambas fuerzas de tensión superficial y a los gradientes de deformación. Para superar la curvatura de las membranas, el secado a punto súper crítico se propone para obtenerlas de forma plana y mecánicamente robustas [71].

### ***-Vibración ultrasónica***

La vibración también induce el desprendimiento de los nanotubos lo cual se basa fundamentalmente en los efectos no lineales desarrollados en el líquido, que provocan la cavitación, erosiona la superficie y crea microjets desde las cavidades pulsantes. Durante la vibración ultrasónica, las cavidades colapsan o los microjets acumulados producen impulsos de alta presión que inducen estrés en la superficie [18]. La tensión primaria entre la interfaz de la barrera y la parte inferior amorfa de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se debe a poca coincidencia entre las estructuras cristalinas. Las respuestas de la barrera y la capa inferior a la oscilación en el baño ultrasónico son diferentes, lo que resulta en un estrés secundario en la interfase.

Los aditivos acuosos aumentan la acidez de la solución y aceleran la disolución del  $\text{TiO}_2$  en la interfaz metal / óxido, causando la formación de zonas de defectos, un aumento de la zona de defectos reduce el umbral para que la interfaz se separe

Diferentes parámetros influyen sobre el estrés, una vía sería la ultrasonificación, que depende a su vez de la frecuencia, temperatura, presión estática, presión de vapor y tensión superficial. La tensión superficial y la presión de vapor son dos de los factores de mayor importancia, lo cual está determinado por la relación de agua de los disolventes orgánicos (ejemplo etanol) en el baño ultrasónico. La tensión superficial del agua y el etanol es  $72.75 \times 10^{-3}$  y  $22,32 \times 10^{-3}$  N/m, mientras que la presión de vapor es 17.5 y 44.6

mm Hg a 293 K, respectivamente [18]. Así, la adición de cierta cantidad de agua en etanol aumenta la acidez de la solución y aumenta la tensión superficial.

Aplicando vibración ultrasónica en una solución de agua y etanol con un volumen de 1 : 4 seguido por el secado en atmósfera de aire, es posible obtener un área grande, y libre de colapsos, en forma de una fina membrana de nanotubos de TiO<sub>2</sub> separada del sustrato de Ti [18]. En menor concentración de agua, la agitación ultrasónica en solución de etanol al 95 % durante varios minutos, permite el desprendimiento de una MNTs-TiO<sub>2</sub> más gruesa, debido a la baja acidez. Los extremos inferiores de la membrana se pueden abrir en una solución 5 % en peso de NH<sub>4</sub>F / 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante 15 minutos [72].

#### **1.4.1.2. Separación química (disolución química / química asistida).**

##### ***-Disolución química.***

A través de un proceso de disolución química es posible obtener una MNTs-TiO<sub>2</sub> abierta por ambos lados [63]. En este proceso, una capa de TiO<sub>2</sub> nanotubular se prepara sobre un sustrato de Ti y se sumerge en una mezcla de Br<sub>2</sub> y metanol seco durante 12 h en atmósfera de N<sub>2</sub>. Esto permite la obtención de una MNTs-TiO<sub>2</sub> libre, flotando en la solución del agente químico. Después enjuagar la capa con metanol y agua, se coloca con la cara inferior hacia abajo encima de una botella abierta que contiene HF 48% para lograr el ataque químico preferente de los extremos de los nanotubos. Finalmente, la muestra se enjuaga de nuevo con agua. La membrana al final del proceso permite un flujo directo y selectivo al tamaño para reacciones fotocatalíticas con alta eficiencia. Sin embargo, este método de fabricación conlleva mucho tiempo y utiliza una solución de metanol que contiene bromo.

##### ***-Desprendimiento asistido químicamente.***

Las soluciones H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCl y HgCl<sub>2</sub> han sido empleadas para el desprendimiento de las capas de TiO<sub>2</sub> de sustratos de Ti. La MNTs-TiO<sub>2</sub> y el sustrato de Ti se sumergen en una solución al 33% en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante 10 s, después de lo cual la membrana se separa del sustrato de Ti con la parte inferior de los nanotubos cerrada [73]. A continuación, se utiliza ácido oxálico para abrir los extremos del tubo. Durante este grabado químico húmedo, se utiliza una capa de adhesivo termofusible como capa protectora para cubrir la parte superior abierta de las matrices de nanotubos y retener su



estructura tubular. La membrana libre se sumerge entonces en solución de ácido oxálico al 0.5 % a 40 °C durante un cierto tiempo, donde el TiO<sub>2</sub> situado en la interfase del tubo y los extremos inferiores es atacado químicamente por el ácido oxálico para formar un complejo amarillo de oxalato de titanio. Después de que los extremos inferiores son desprendidos y aparecen los poros abiertos, la delgada capa protectora se separa por inmersión del adhesivo en acetona [63].

#### **1.4.1.3. Regulación de parámetros físicos.**

##### ***-Control del voltaje.***

Disminuir o aumentar el voltaje al final de la anodización reduce la adherencia de la capa de TiO<sub>2</sub> de la superficie de Ti, y simultáneamente abre los extremos inferiores de los nanotubos [69]. Este método se atribuye a la acidificación local y la evolución del gas producidos por la transición de voltaje. Mediante la transición de voltaje al final de la anodización, la morfología de la parte inferior de los nanotubos puede controlarse modificando la magnitud y duración del mismo, además de fragilizar la capa barrera del fondo. Este método es simple y ofrece una serie de ventajas en comparación con el ataque químico.

##### ***-Control térmico.***

La aplicación de un tratamiento térmico también ha sido una variante para lograr el desprendimiento de las MNTs-TiO<sub>2</sub> [74]. El proceso se describe en tres pasos: en primer lugar, el sustrato de Ti se pre-anodiza electroquímicamente, entonces la capa de TiO<sub>2</sub> preanodizada se despega mediante sonicación intensa en agua desionizada para de esta forma exponer el Ti electroquímicamente marcado. El sustrato de Ti se anodiza una vez más, y la nueva capa de óxido se trata térmicamente en un intervalo de temperatura de 200-700 °C. Las dos primeras etapas de anodización electroquímica son realizadas a 10 °C en electrolito, mientras que la tercera a una temperatura elevada entre 30-50 °C. Las membranas son entonces completamente separadas en el tercer paso.

El mecanismo de separación se origina a partir de la diferencia de estabilidad mecánica y el ataque selectivo entre la capa superior e inferior de los nanotubos. Después del tratamiento térmico, los cristales de anatasa formados en la capa superior muestran alta resistencia al ataque químico. Mientras que la capa inferior del tubo, formada por la

anodización de la tercera etapa tiene una estructura amorfa. Por lo tanto, las capas de  $\text{TiO}_2$  cristalizadas se despegan mecánicamente aprovechando las diferentes propiedades de las capas anódicas del material. La temperatura elevada del baño es crucial para la separación de las membranas, que da lugar a una baja viscosidad y alta densidad de corriente para el electrolito, lo que conduce a una mejor capacidad de ataque químico. La disolución química local es más rápida para los nanotubos recién formados que tiene paredes menos densas en la interfaz y por tanto débil interconexión [63].

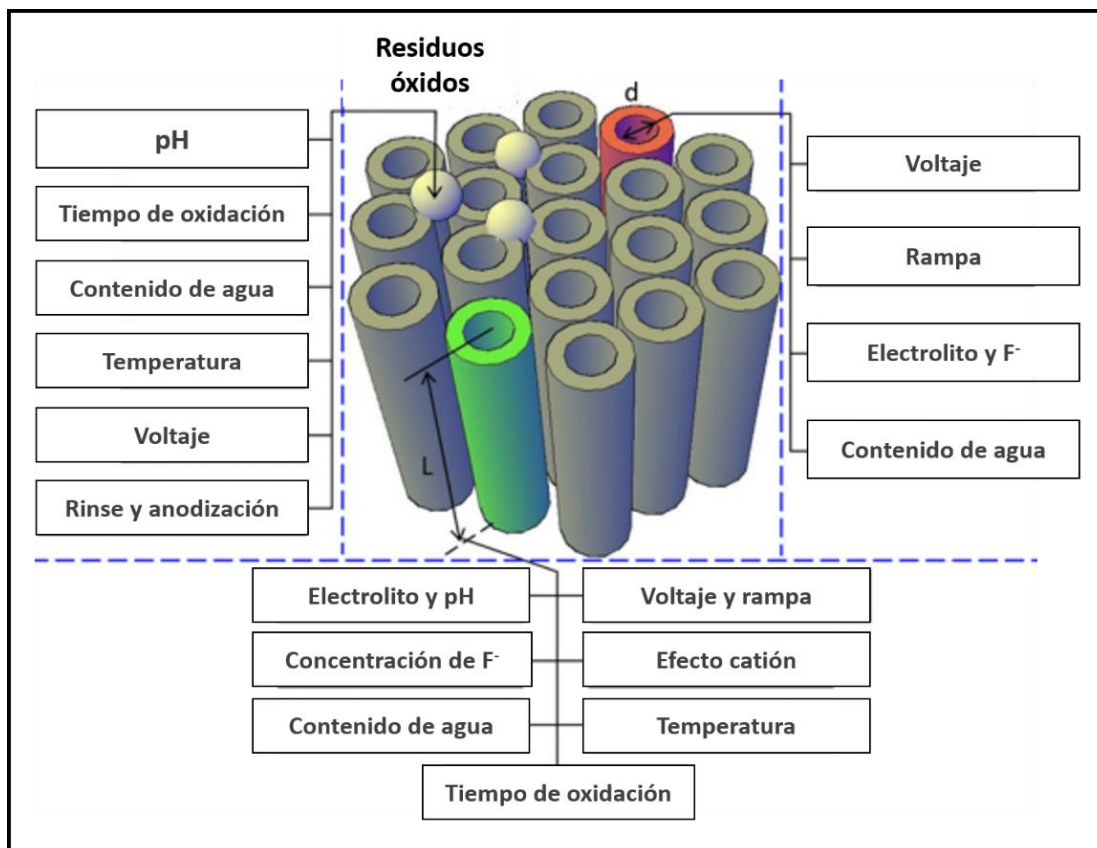
#### ***-Control de la composición del electrolito.***

Regulando la concentración y composición del electrolito es posible lograr la separación de la membrana de nanotubos  $\text{TiO}_2$  mediante la aplicación de diferentes ataques químicos que contrasten entre las capas de óxido y el sustrato [75]. La adición de molibdato sódico (0.1 M) en etilenglicol conteniendo 2 % de agua y 0,5 % de fluoruro de amonio, permite la obtención de MNTs- $\text{TiO}_2$  transparentes.

#### ***1.4.1.4. Estrategias para la optimización de las dimensiones de la membrana.***

Tres conclusiones básicas, respecto a la obtención de las MNTs- $\text{TiO}_2$ , pueden ser deducidas de la literatura, y son [63]:

- (i) Se preparan MNTs- $\text{TiO}_2$  uniformes y gruesas empleando etilenglicol como electrolito.
- (ii) El voltaje óptimo de anodización está en el rango de 40-100 V.
- (iii) La membrana libre del sustrato muestra mejor respuesta fotocatalítica y fotovoltaica en comparación con el arreglo de nanotubos sobre la lámina de Ti.
- (iv) Las dimensiones y características morfológicas de las membranas son controladas ajustando los parámetros electroquímicos, tales como la composición del electrolito, el voltaje, la duración y temperatura de anodización (Figura 7).



**Figura 7.** Estrategias para la optimización de la geometría (formación, grosor y diámetro de los nanotubos) de las MNTs-TiO<sub>2</sub>.

### **-Control del espesor de la membrana.**

En ácido HF fuerte ( $\text{pH} < 3$ ), la longitud de los NTs obtenidos es inferior a 500 nm [63], y se extiende a 6.4  $\mu\text{m}$  en una solución de fluoruro con  $\text{pH} = 3-6$  [76]. Una longitud del tubo de hasta 1000  $\mu\text{m}$  se logra en electrolitos orgánicos [71]. NTs más largos se pueden preparar ajustando la concentración de  $\text{F}^-$  del electrolito, una elevada concentración acelera el transporte de los iones y empuja la barrera hacia adelante; mientras una baja concentración contribuye a la disolución acortando por tanto la longitud de los tubos.

La anodización en electrolitos de etilenglicol con  $\text{NH}_4\text{F}$  a concentraciones de 0.25 % en peso, 0.3 % en peso y 0.5 % en peso, permite la obtención de NTs de longitud de 177, 220 y 107  $\mu\text{m}$ , respectivamente [77]. El tipo de catión es un parámetro clave para determinar tanto la velocidad de crecimiento de los NTs como su longitud [77]. Los nanotubos más largos son preparados en los electrolitos que contienen el catión tetrabutilamonio, y se sintetizan en soluciones con cantidades apropiadas de agua ( $\leq 5$  vol %). La conductividad electrolítica aumenta a altas temperaturas, así como también

mejora su capacidad corrosiva. Cuando la temperatura del electrolito es 0 °C, 5 °C y 25 °C, los NTs-TiO<sub>2</sub> tienen una longitud de 90 μm, 25 μm y 18 μm respectivamente [78].

### **-Control del diámetro del nanotubo.**

El diámetro de los nanotubos depende del potencial aplicado, la concentración de F<sup>-</sup> el contenido de H<sub>2</sub>O, y la temperatura del electrolito [79]. El espesor de la pared aumenta, o, en otras palabras, el diámetro interior de cada nanotubo disminuye a lo largo de la longitud del tubo de arriba hacia abajo.

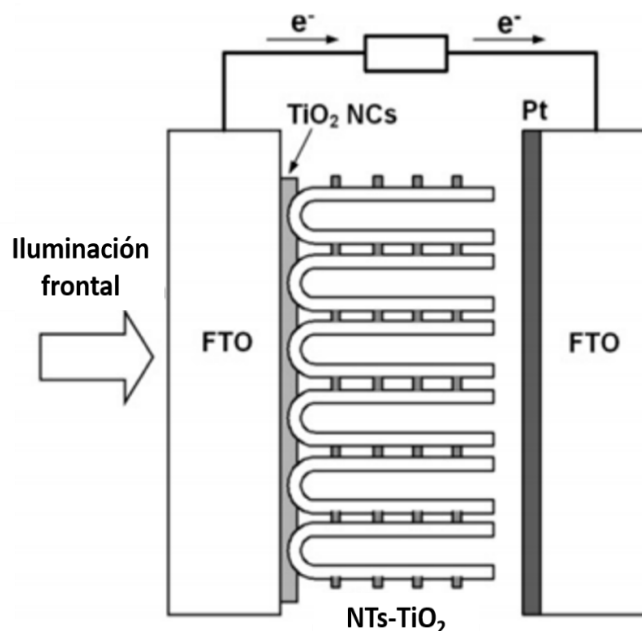
El voltaje es un parámetro importante para controlar el diámetro del tubo. Cuanto mayor sea el voltaje aplicado, más fuerte es el campo eléctrico aplicado sobre los sustratos [80]. En general, el diámetro de los NTs- TiO<sub>2</sub> depende del voltaje aplicado durante la anodización, y de una elevada velocidad de barrido de potencial en el proceso electroquímico inicial, lo cual conduce a un diámetro mayor.

## **1.5. Aplicaciones y perspectivas de las MNTs-TiO<sub>2</sub>.**

### **1.5.1. Celda solar sensibilizada por colorante.**

Se han aplicado MNTs-TiO<sub>2</sub> para las Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante (DSSC, de sus siglas en inglés *Dye-sensitized solar cell*) mediante dos configuraciones [81]. Una es la con irradiación frontal, lo cual se refiere a la iluminación desde un electrodo transparente de TiO<sub>2</sub> activo. Los electrodos DSSC se fabrican mediante sputtering de una capa de Ti metálico sobre un sustrato de FTO (óxido de estaño dopado con flúor) y se realiza su posterior anodización. Es un reto obtener una capa gruesa de titanio metálico en el FTO debido a la mala adhesión entre el metal y el óxido.

Otro método de iluminación es irradiando por el lado posterior. La luz que ilumina viene del contraelectrodo platinizado, lo que limita el rendimiento fotovoltaico porque el contraelectrodo refleja parcialmente la luz y el electrolito absorbe fotones en la región UV cercano [82]. Las membranas proporcionan una alternativa como fotoánodo en DSSCs debido a la ausencia de una capa de bloqueo entre la MNTs y el soporte de Ti metálico.



**Figura 8.** Ilustración esquemática de la utilización de MNTs-TiO<sub>2</sub> como electrodo DSSC mediante iluminación frontal [81].

Las MNTs-TiO<sub>2</sub> poseen una elevada área superficial, son planas y cristalinas por lo que son materiales deseables para su utilización en DSSC.

### **1.5.2. Generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis del agua.**

Al igual que el titanio, las MNTs-TiO<sub>2</sub> cuando se sumergen en un electrolito acuoso y son irradiadas con luz solar, generan suficiente energía para fotoelectrolizar el agua en hidrógeno y oxígeno. La división del agua en hidrógeno y oxígeno mediante la irradiación solar ofrece una fuente limpia de energía portátil. El aumento de la producción de hidrógeno a partir de la hidrólisis del agua es observado en electrodos de NTs-TiO<sub>2</sub> ordenados, preparados por una anodización electroquímica de tres etapas.

En comparación con los NTs-TiO<sub>2</sub> inmovilizados sobre substratos de Ti, la máxima eficiencia de conversión de energía luminosa a la energía química es del 0.70 % para las MNTs / FTO, mientras que la eficiencia de los nanotubos cerrados / FTO son 0.22 % y 0.36 %, respectivamente [63].

### **1.5.3. Sensor de hidrógeno.**

Se cree que el mecanismo de detección de hidrógeno es mediante un proceso de quimisorción de los átomos de hidrógeno sobre la superficie de la matriz de NTs-TiO<sub>2</sub>.

Una carga parcial se transfiere desde el hidrógeno hasta la BC del Ti, lo que crea una capa de acumulación de electrones en la superficie del nanotubo que mejora la conductancia eléctrica.

La sensibilidad de los sensores depende principalmente de parámetros físicos y químicos como el diámetro, el tipo de cristal, el espesor de las paredes y de las crestas intertubulares. La sensibilidad aumenta cuando el grosor de la pared y el diámetro disminuyen. Se desarrolló un sensor de hidrógeno basado en NTs- TiO<sub>2</sub> de 250 μm de espesor incorporado con un sensor de humedad-temperatura para monitoreos biomédicos [73]. Este sensor es útil para el diagnóstico precoz y para el tratamiento de enfermedades, como la acidosis y la necrotización enterocolitis. Se espera que el sensor integrado con la membrana de NTs-TiO<sub>2</sub> sea aún más sensible que el de la matriz adherida sobre sustratos de Ti.

#### **1.5.4. Supercapacitor.**

Los supercapacitores han atraído gran atención para la investigación en el almacenamiento de energía y sistemas de conversión. La ventaja de los supercapacitores sobre las baterías es su capacidad de cargarse y descargarse continuamente sin degradarse como lo hacen las baterías. Los NTs-TiO<sub>2</sub> han sido reportados como soporte de electrodos para aplicaciones de supercapacitores, los canales tubulares ofrecen una estructura rígida que permite soportar varios materiales electroactivos designados y una gran área disponible para reacciones electroquímicas. Los supercapacitores con electrodos de matrices de NTs-TiO<sub>2</sub> muestran elevada densidad de energía y densidad de potencia, similar a la de los condensadores dieléctricos y baterías, respectivamente. Los valores de capacitancia (538-911 mF cm<sup>-2</sup>) son varias veces el de los condensadores convencionales de doble capa [63].

Además, las matrices de NTs- TiO<sub>2</sub> también se han considerado como materiales para baterías de litio recargables, ya que el efecto de los materiales electroactivos disminuye durante un proceso de carga-descarga continua [70]. Aunque no hay más investigaciones sobre supercapacitores fabricados, la morfología nanoestructurada de las membranas y sus propiedades físicas y químicas indican que las MNTs-TiO<sub>2</sub> pueden ser una alternativa como potenciales materiales anódicos para aplicaciones de supercapacitores.

### **1.6. Celdas de combustible microfluídicas sin membrana.**

Las celdas de combustible de microfluidos (LM $\mu$ FC, por sus siglas en inglés) brindan la oportunidad de superar los retos asociados al uso de membranas de intercambio protónico (PEM) en celdas de combustible convencionales.

El uso de diversos combustibles y oxidantes en este tipo de celdas ha sido ampliamente reportado, entre ellos el ácido fórmico y el metanol. Para aplicaciones portátiles, las celdas de combustible de oxidación directa de metanol resultan interesantes [83]. Sin embargo, un aspecto determinante en el desempeño de estas celdas es el electrocatalizador utilizado en cada electrodo. De manera típica, en el lado anódico se utiliza materiales con base de carbono que soportan metales nobles, siendo el Pt uno de los materiales más ampliamente conocidos para estos fines [84, 85].

Con el desarrollo actual de ingeniería de superficie, las morfologías de vanguardia en la escala nanométrica se pueden adaptar para aplicaciones específicas. Como soporte, el TiO<sub>2</sub> se ha utilizado como electrodo en las celdas de combustible microfluídicas para de esta forma mejorar el rendimiento del metal electrocatalizador noble como son Pt y Pd, mediante la modificación de las propiedades de superficie electrónica [86-88].

Estas celdas han evolucionado hasta el punto de producir conjuntos flexibles, por lo que la posibilidad de incorporar una membrana flexible de TiO<sub>2</sub> en estos sistemas representa una alternativa prometedora para el diseño de dispositivos de próxima generación que se pueden adaptar a complicadas topologías, como en textiles, sensores en la piel y aplicaciones médicas [89]. Sin embargo, a nuestro saber, no hay informes de la preparación de MNTs-TiO<sub>2</sub> modificadas con materiales electrocatalíticos; como un fotocatalizador estructurado, para estudiar su actividad hacia la electrooxidación con metanol.

*Por lo tanto, en este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de MNTs-TiO<sub>2</sub> para evaluar su actividad fotocatalítica bajo luz UV hacia la electro-oxidación de metanol después de ser modificados con electrocatalizadores*

*Capítulo 2.*  
*Metodología*  
*experimental*



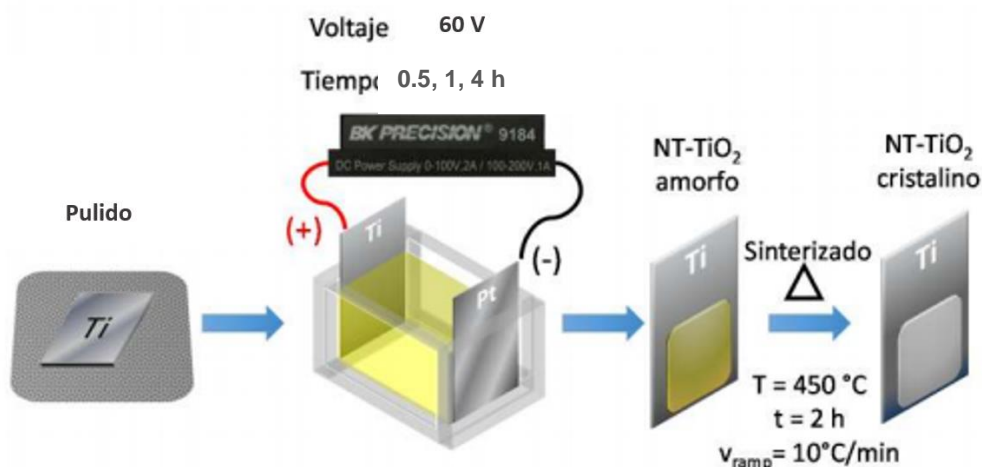
## Capítulo 2. Metodología experimental.

### Síntesis de NTs-TiO<sub>2</sub> y su modificación con materiales electrocatalíticos. Caracterización física y electroquímica.

#### 2.1. Preparación de soportes nanotubulares de TiO<sub>2</sub>

La técnica de preparación de los nanotubos se siguió de acuerdo a lo reportado por Grimes y colaboradores, por oxidación anódica electroquímica [90] a partir de láminas de titanio metálico (99% de pureza, grosor 0.127 mm, Alfa-Aesar). Las piezas metálicas recibieron un pretratamiento de pulido con lija #120, #240, #600, #1200, #1500, #2000 y #4000 sucesivamente, utilizando agua como agente lubricante para promover un pulido uniforme. Posteriormente se ultrasonicó por 15 minutos en etanol, acetona (Sigma-Aldrich) y agua destilada sucesivamente y luego se secó bajo flujo de nitrógeno gaseoso y se almacenaron.

Una vez limpias, se sumergieron en una celda de acrílico en un electrolito base etilenglicol (J.T. Baker) y una concentración 0.1 M de NH<sub>4</sub>F (96% de pureza, Alfa-Aesar) y 2% p/p de agua destilada para el proceso de anodizado. Se utilizó un arreglo de dos electrodos, empleando una lámina de acero (acero 316) como contra-electrodo y se colocó a una distancia de 2.5 cm del electrodo de trabajo. El potencial impuesto entre ambos electrodos fue de 60 V (E<sub>1</sub>) (BK Precision modelo 9184) y se crecieron NTs-TiO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de anodizado (t<sub>a</sub>) de 0.5, 1, 4 h. Al término del anodizado, las placas fueron enjuagadas por inmersión en etanol durante 5 min y secadas bajo flujo de nitrógeno gaseoso (Figura 9).



**Figura 9.** Esquema general de la síntesis de NTs-TiO<sub>2</sub> por anodizado electroquímico de este trabajo.

Para inducir la cristalinidad de los nanotubos a su fase con mejores propiedades de conducción eléctrica (anatasa) se les dio un tratamiento térmico en una mufla (Tube Furnace 21 100) por espacio de 2 h a 450 °C, con una rampa de temperatura de 10 °C/min bajo atmósfera de aire. Posterior a este proceso, las muestras se dejaron enfriar hasta llegar a temperatura ambiente y se almacenaron para su posterior uso.

## **2.2. Obtención de MNTs-TiO<sub>2</sub>.**

Según reportes de la literatura, la realización de un segundo anodizado (E<sub>2</sub>), tras haber obtenido la capa de NTs-TiO<sub>2</sub> (previamente descrita), favorece el desprendimiento de las membranas, por esta razón en el presente trabajo se valoraron diferentes condiciones con el fin de obtener las membranas con una morfología y resistencia a las fracturas adecuadas, y acorde a nuestros objetivos.

### **2.2.1. Metodología de Pulso Eléctrico.**

Al final del proceso de anodización electroquímica el voltaje (segundo potencial) se modificó por un tiempo comprendido entre 0.5-1 min, con el fin de estudiar la influencia del potencial final, así como la duración de aplicación del mismo sobre la calidad de la membrana separada.

Para dichos fines, se propuso abordar la experimentación haciendo uso de un diseño de experimentos estilo factorial como el que se describe en la Tabla 3.

**Tabla 3:** *Parámetros a evaluar en las pruebas del método de pulso eléctrico (diseño de experimentos estilo factorial 2<sup>2</sup>).*

<i>Equivalente a 2<sup>2</sup></i>	
<i>E<sub>2</sub> (V)</i>	<i>t(min)</i>
<i>10</i>	<i>1</i>
<i>120</i>	<i>1</i>
<i>10</i>	<i>0.5</i>
<i>120</i>	<i>0.5</i>

Posteriormente se retiró la placa anodizada del sistema, y se enjuagó con EtOH para secarla con N<sub>2</sub> almacenándose luego en una solución de aproximadamente 90% EtOH para después aplicar un tratamiento de sonicado hasta lograr un desprendimiento uniforme.

### 2.2.2. Metodología de Segundo Anodizado.

De igual manera, una técnica que permite el desprendimiento de las membranas consiste en la aplicación de un pulso de potencial elevado posterior al tratamiento térmico ( $E_2$ ). La aplicación del potencial tiene una relación directa con el tiempo de segundo anodizado, lo cual ayuda a fragilizar la adhesión de los nanotubos. Las condiciones que se ensayaron se detallan en la Tabla 4.

**Tabla 4:** Condiciones a evaluar en las pruebas del método de segundo anodizado.

2do Anod	$E_2$ (V)	30	60	120	30	60	120	30	60	120
	$t$ (min)	5	5	5	15	15	15	30	30	30

La capa de NTs-TiO<sub>2</sub> obtenida se separó una vez que se almacenó en EtOH y agua durante 15 min respectivamente, lo que facilitó el desprendimiento de las membranas con un ligero estrés mecánico.

### 2.2.3. Optimización.

Una vez comprobadas las condiciones bajo las cuales se favorecía el desprendimiento de la membrana se procedió a su optimización ya teniendo bien establecido que mediante la técnica de segundo anodizado la morfología y resistencia mecánica de las membranas eran mejores.

El desprendimiento fácil y de forma íntegra se consiguió con la aplicación de un segundo proceso de anodización después del tratamiento térmico. Tras anodizar a  $E_1 = 60$  V y sinterizar las láminas, la región anodizada se sometió a un  $E_2$  hasta que se empezó a apreciar un ligero desprendimiento de la capa en forma de membrana, en este momento se detuvo el sobrepotencial y se almacenó para su posterior desprendimiento. Se impuso un potencial de 120 V durante 150 s y 160 V durante 30 s a todos los anodizados obtenidos en diferentes tiempos.

Después de fragilizar los NTs, la lámina anodizada se almacenó en EtOH y luego en agua durante 15 min. En ambos casos ( $E_2 = 120$  y 160 V) con un ligero estrés mecánico es posible separar la membrana.

### **2.3. Transferencia de membranas.**

La transferencia de las membranas se realizó utilizando vidrio ITO como sustrato conductor y Nafión como adhesivo, con el objetivo de aproximar el sistema a los métodos utilizados en las celdas de combustible para evaluar las tintas catalíticas mediante la técnica de deposición por goteo, siendo un método poco explorado en la literatura para conseguir la interconexión eléctrica entre la membrana y el soporte conductor, donde generalmente se logra el contacto empleando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas [63]. (Son transferibles a otros sustratos como ITO / PET)



**Figura 10.** Configuración del electrodo de trabajo (MNTs- $\text{TiO}_2$  soportada en vidrio ITO).

### **2.4. Deposición de electrocatalizadores**

#### **2.4.1. Modificación de los electrodos de $\text{NTs-TiO}_2$ con electrodepósitos de Pt.**

Una alternativa para el depósito de Pt consiste en la deposición electroquímica. Bajo la selección adecuada de parámetros en función de los metales que se deseen depositar, se logra la reducción controlada tanto de manera simultánea o secuenciada de cada material.

Los electrocatalizadores de Pt se depositaron mediante voltamperometría cíclica (VC) en un intervalo de potenciales de  $-0.43 \text{ V}$  a  $1 \text{ V}$  con respecto al ENH, utilizando una disolución de  $12 \text{ mM}$  de  $\text{H}_6\text{PtClO}_4$  en  $0.5 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los depósitos consistieron en una serie de 20 y 100 ciclos respectivamente a una  $v = 100 \text{ mV/s}$  en la solución correspondiente.

### **2.4.2. Deposición química de Pt-Ru/C en MNTs-TiO<sub>2</sub> soportadas en ITO vidrio.**

Las deposiciones de los materiales también pueden ser formando tintas base Nafión mediante la técnica de goteo. La composición de la tinta tenía una relación de 120 µl de isopropanol y 14 µl de Nafión por miligramo de catalizador. El catalizador evaluado fue Pt-Ru / XC-72 (Johnson Matthey, HiSPEC 5000) y se depositaron 2 µl de tinta.

## **2.5. Caracterización fisicoquímica, electroquímica y fotoelectroquímica**

### **2.5.1.1. Caracterización fisicoquímica de los electrodos de NTs-TiO<sub>2</sub>.**

La caracterización fisicoquímica de los NTs-TiO<sub>2</sub> (soportados en Ti) obtenidos bajo estas condiciones ( $E_1 = 60$  V y  $t_{a1} = 0.5, 1, 4$  h) han sido estudiadas previamente por el grupo de trabajo (MEB, Raman, DRX, RD) [91] por lo que se profundizó fundamentalmente en la evaluación de estos materiales modificados con electrocatalizadores mediante diferentes técnicas que a continuación se describen.

### **2.5.1.2. Caracterización electroquímica de los soportes de los electrodos de NTs-TiO<sub>2</sub> modificados con Pt.**

Como se mencionó en la introducción de este trabajo, la intención de realizar el estudio de los NTs-TiO<sub>2</sub> es para la futura aplicación como fotoánodos en celdas de combustible. Con la finalidad de investigar el comportamiento de los materiales sintetizados, las mediciones electroquímicas fueron realizadas con un potenciostato (SP-300, Biologic) en diferentes medios (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.5 M MeOH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) burbujeados con N<sub>2</sub> (99.999, Praxair) a temperatura ambiente utilizando un arreglo experimental convencional de tres electrodos en las mismas condiciones evaluadas previamente.

Los electrodos de trabajo fueron construidos aislando completamente el área no anodizada con cinta (Cinta adhesiva transparente). El electrolito utilizado para la determinación del perfil ácido de las matrices fue 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado con N<sub>2</sub> con el objetivo de desplazar el O<sub>2</sub> disuelto, debido a que esta molécula actúa como un secuestrante de los electrones foto-generados, y estas morfologías son susceptibles a los procesos de desactivación.

Los experimentos de voltamperometría cíclica fueron realizados con 5 ciclos desde 0.35 a 0.8 V vs ENH con una velocidad de barrido  $v = 100$  mV/s. La voltamperometría lineal

(VL) se realizó a  $v = 5 \text{ mV/s}$  con el mismo electrolito saturado con  $\text{N}_2$  y las cronoamperometrías (CA) se evaluaron a un potencial de  $0.2 \text{ V vs Ag / AgCl}$ .

La fuente de iluminación para la caracterización fotoelectroquímica fue una lámpara LED de  $365 \text{ nm}$  con una potencia de irradiación efectiva ( $I_0$ ) de  $22.4 \text{ mWcm}^{-2}$  a la distancia del electrodo de trabajo ( $19 \text{ cm}$ ) en la configuración de electrolito/electrodo (E-E).

Se graficaron las curvas características de corriente-potencial para un electrodo de NTs- $\text{TiO}_2$  (anodizado por  $1 \text{ h}$ ) y los respectivos voltamperogramas de los electrodepositos 20 y 100 ciclos con el fin de comparar sus respuestas electroquímicas en medio ácido.

#### **2.5.2.1. Caracterización fisicoquímica de los electrodos de las MNTs- $\text{TiO}_2$ .**

Para conocer las características morfológicas y la microestructura de los sustratos sintetizados se utilizó microscopía electrónica de barrido (*MEB, Microscopía Electrónica de Barrido*) (JEOL, JSM-6510LV) equipado con un detector para espectroscopia de energía dispersiva (Bruker, XFlash 6I10) que nos permitió medir las longitudes y diámetros de los nanotubos.

Por otro lado, la Difracción de Rayos X (DRX) con un difractómetro (Bruker AXS, D8 Advance) utilizando una fuente de radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  con geometría de ángulo rasante nos proporcionó información de las fases cristalográficas del  $\text{TiO}_2$ .

Para confirmar la identidad de la película formada y corroborar la efectividad del tratamiento térmico para inducir cristalinidad en las mismas se realizó espectroscopía Raman con un equipo Thermo Nicolet modelo DXR equipado con un láser de  $780 \text{ nm}$  y un microscopio óptico de 12 aumentos. Los espectros se obtuvieron con una potencia de  $12 \text{ mW/cm}^2$  y una apertura de rejilla del espectrómetro de  $50 \mu\text{m}$ .

Para determinar el eje de absorción de las membranas se realizó Reflectancia Difusa, con un equipo USB2+F00099 Ocean Optics, mediante Backscattering Probe, con una lámpara de  $180.50\text{-}880.52 \text{ nm}$ .

Estudios de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (*XPS, por sus siglas en inglés X-Ray Photo-electron Spectroscopy*) permitió complementar la información de los elementos presentes, de la química, organización y morfología de la superficie.

### **2.5.2.2. Caracterización fotoelectroquímica de MNTs-TiO<sub>2</sub> modificadas con Pt-Ru. -Voltamperometría cíclica, Voltamperometría lineal, Cronoamperometría.**

Con la finalidad de investigar el comportamiento de los materiales sintetizados, se realizaron mediciones electroquímicas en diferentes medios (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.5 M MeOH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) burbujeados con N<sub>2</sub> (99.999, Praxair) a temperatura ambiente utilizando un arreglo experimental de tres electrodos. En dichos experimentos, el electrodo de referencia y contraelectrodo fueron un electrodo de Ag / AgCl y una barra de grafito, respectivamente.

Las propiedades electrocatalíticas para la oxidación de metanol fueron evaluadas a través de voltamperometría cíclica con varios barridos entre potenciales de -0.15 a 1 V a una velocidad de barrido de 50 mV/s. Las VL fueron realizadas en el mismo intervalo de potenciales que las VC pero a 5 mV/s, mientras que las CA fueron corridas a 0.2 V vs el Ag / AgCl, todas en presencia y ausencia de irradiación.

#### **-Microscopia Electroquímica de Barrido.**

Se ha demostrado que la Microscopía Electroquímica de Barrido (*SECM*, de sus siglas en inglés *Scanning Electrochemical Cell Microscopy*) es una técnica eficaz para determinar la cinética de transferencia de electrones en varias interfases y se utilizó para investigar los efectos de la iluminación sobre las propiedades superficiales de las especies fotoquímicamente activas [92]. La MNTs-TiO<sub>2</sub> se evaluó mediante esta técnica, utilizando un instrumento de sistema de barrido (Biologic, ac-SECM/SECM470) y una celda de cuatro electrodos constituida por una barra de grafito como electrodo auxiliar, uno Ag / AgCl también como electrodo auxiliar, un ultramicroelectrodo de platino (UME) de diámetro 25 μm y electrodo de grafito como electrodo de trabajo en una solución de 0.5 M MeOH en 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se aplicaron 2 μL de Nafión a la superficie del electrodo de trabajo para poder lograr una interconexión con la MNTs-TiO<sub>2</sub>. La membrana se modificó con una tinta constituida por Pt-Ru / XC-72 (Johnson Matthey, HiSPEC 5000) dispersada en una solución de alcohol isopropílico-agua (relación 1 : 3) y 14 μL de nafión / mg mediante deposición por goteo.

Se utilizó el modo SECM de generación de sustrato y recolección de puntas (SG / TC), aplicando un potencial de 0.2 V en la membrana, donde comienza la oxidación del metanol y 0.6 V en el electrodo de platino para la oxidación del ácido fórmico generado.

# *Capítulo 3.*

## *Resultados y Discusión*



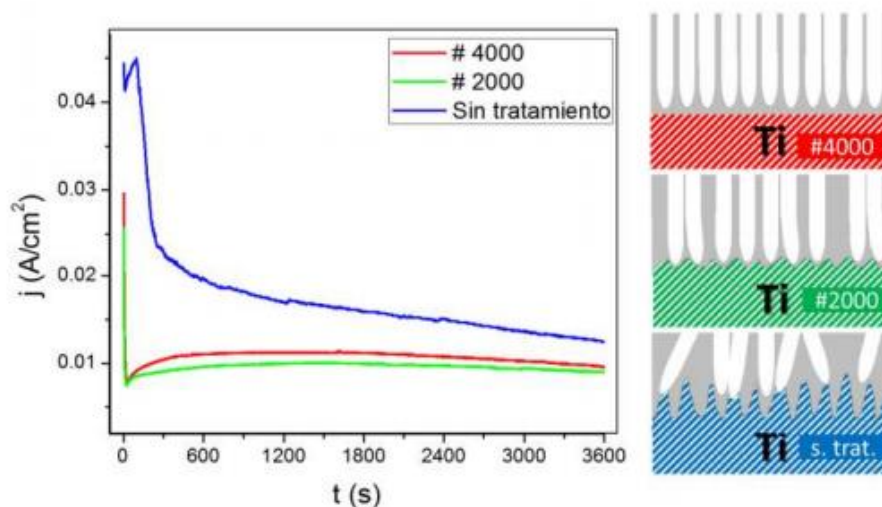
### Capítulo 3. Resultados y discusión.

#### 3.1. Evaluación de electrodos de NTs-TiO<sub>2</sub> para la electro-oxidación de MeOH.

##### 3.1.1. Caracterización fisicoquímica de los electrodos de NTs-TiO<sub>2</sub>.

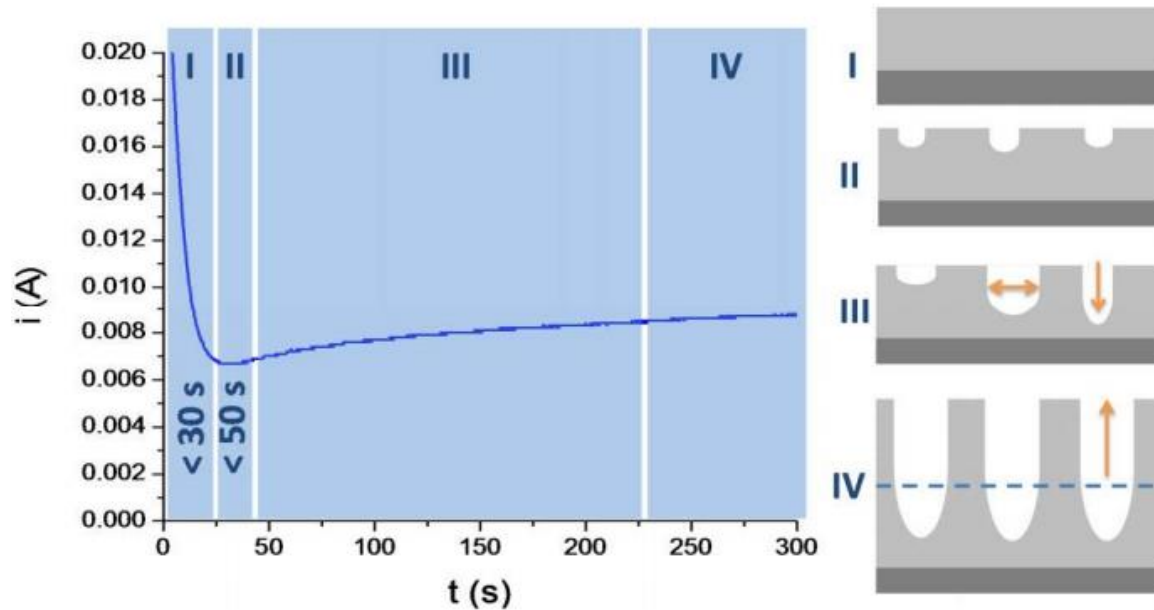
###### Transitorios de corriente.

La fuente de poder utilizada para el anodizado de las placas de titanio permite la adquisición de datos durante el proceso, lo cual es de gran utilidad para poder correlacionar comportamientos de corriente en función al tiempo. De esta manera, se registraron las curvas de densidad de corriente de anodizado ( $j$ ) contra tiempo para verificar el grado de influencia del acabado superficial de las láminas de titanio (Figura 11).



**Figura 11.** Curvas de  $j$  vs  $t$  para las láminas de Ti sin pulido, hasta lija #2000 y #4000. Se ofrece una sugerencia ilustrativa para el acabado superficial de las láminas de Ti ( $E_1 = 60$  V).

En la Figura 11 se observa que una superficie con mayor rugosidad (línea azul sin tratamiento) mostrará una mayor densidad de corriente como es de esperar para un área expuesta más grande, comparada con las otras dos muestras. Las superficies con pulido de lija #2000 resulta en una menor densidad de corriente respecto a una con acabado de lija #4000 para la primera hora de anodizado, pero con tendencia a igualar valores posteriores a este tiempo. Esto puede deberse a que una superficie más lisa y con menor número de defectos representa condiciones para crecimiento más favorables y se observa como un menor  $j$ , más estable y podría entenderse como un crecimiento regulado de los nanotubos al inicio (hasta los primeros 5 minutos) del anodizado.

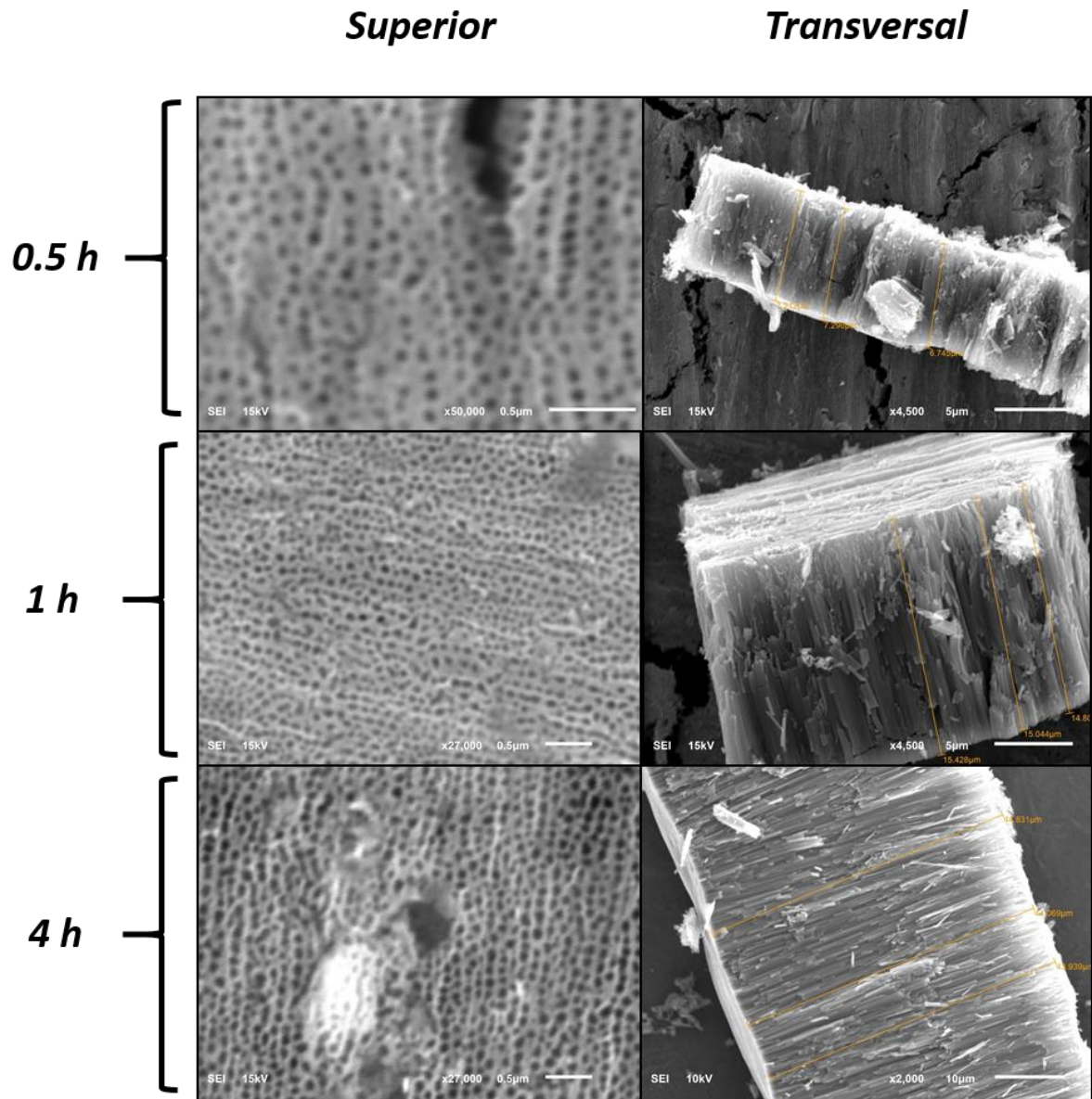


**Figura 12.** Detalle de una curva típica  $i$  vs  $t$  para una película anodizada de  $\text{TiO}_2$  a 60 V. Se muestran los primeros 300 s del anodizado y las etapas de crecimiento propuestas en literatura: I) Formación de óxido compacto, II) nucleación de poros, III) crecimiento radial y permeación, y IV) crecimiento epitaxial [91].

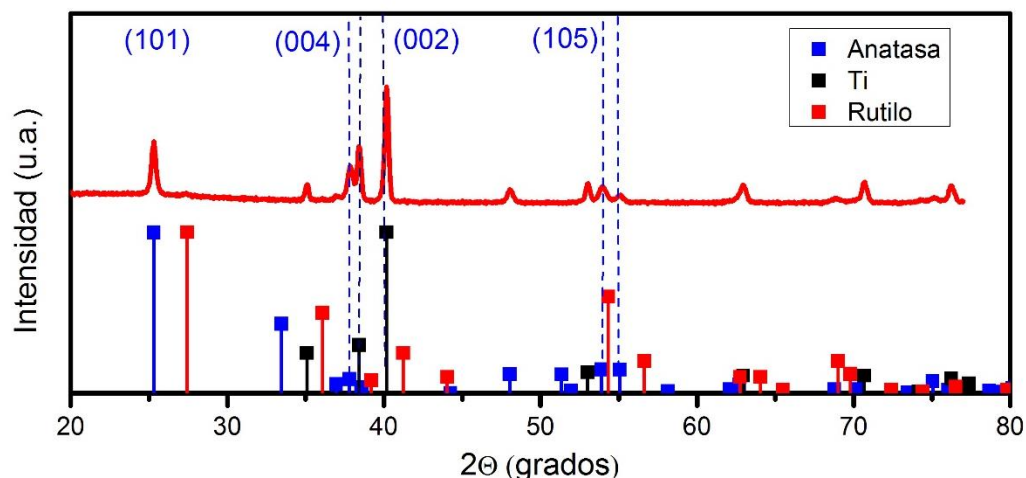
Este comportamiento queda más claro al realizarse un acercamiento a una curva durante los primeros 300 s (Figura 12). Al compararse con las etapas de crecimiento de los nanotubos propuestas por *Albu et al.* se observa que concuerdan tanto la formación de la capa pasiva a un potencial mayor al que reportan (50 V), una distancia distinta entre electrodos (13 mm) y el acabado superficial de las láminas de titanio.

### **Características generales de los NTs- $\text{TiO}_2$ .**

En el grupo de trabajo se han determinado las propiedades físicas y electroquímicas de los NT- $\text{TiO}_2$  sintetizadas por vía anodizado electroquímico en igualdad de condiciones que las desarrolladas en este trabajo, pudiéndose corroborar: la morfología nanotubular y la composición en áreas definidas con trazas de C y F provenientes del baño de anodizado y que el incremento del  $t_{a1}$  promueve longitudes de nanotubos mayores, mientras que los diámetros internos se mantienen constantes, los cuales son función de la concentración de  $\text{F}^-$  y del potencial aplicado, además, se encontró por medio de DRX y espectroscopía Raman que los materiales sintetizados presentan la fase anatasa con crecimiento preferencialmente en dirección del plano (0 0 4), confirmado por el ajuste Rietveld. Este plano ha sido reportado como uno de los más activos para procesos de separación de carga [91].



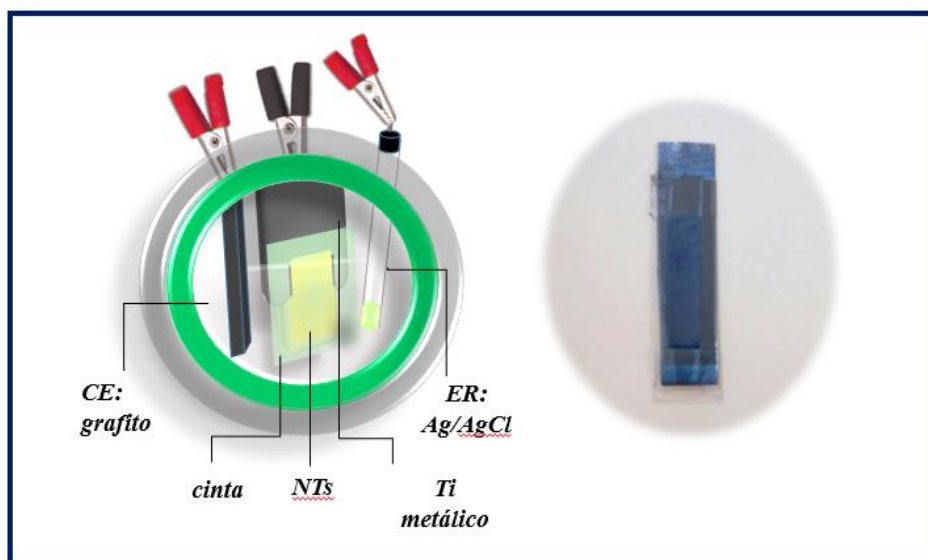
**Figura 13:** Micrografías de películas de NTs-TiO<sub>2</sub> sintetizadas a 60 V (vista superior y transversal) durante (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 4 h respectivamente [91].



**Figura 14:** Difractograma en configuración de haz rasante para los nanotubos obtenidos a 1 h de tiempo de anodizado [91].

### 3.1.2. Evaluación fotoelectroquímica de electrodepositos de Pt sobre sustratos de NTs-TiO<sub>2</sub> para la electro-oxidación de MeOH.

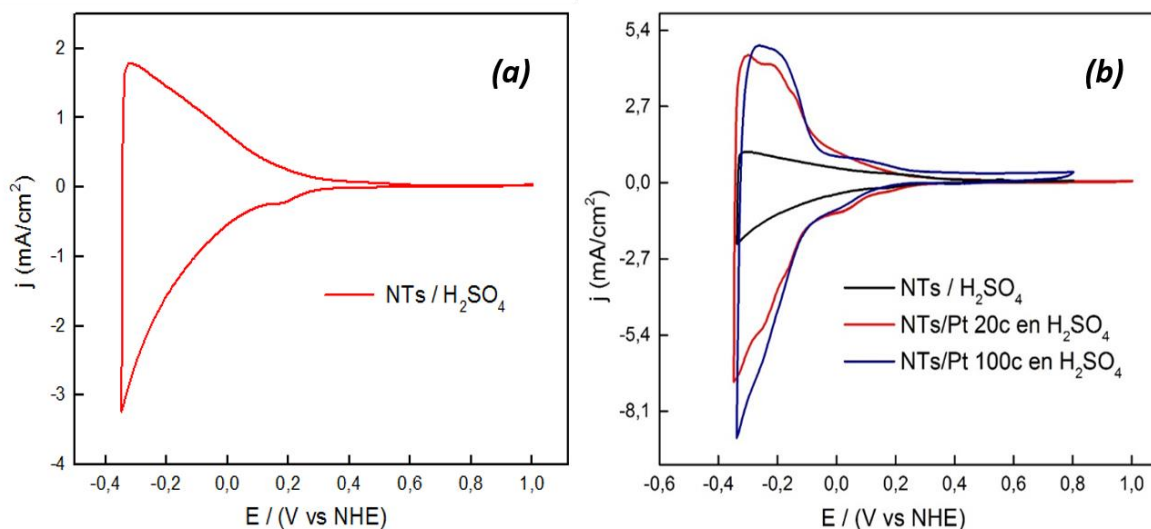
Los nanotubos obtenidos bajo condiciones de anodizado electroquímico a  $E_1 = 60$  V, así como su modificación con electrodepositos de Pt fueron evaluados en un diseño de media celda tal como se describió en la sección experimental (Figura 15).



**Figura 15:** Arreglo experimental para la caracterización electroquímica de las muestras, celda y un fotoelectrodo típico de trabajo.

Se realizaron los experimentos de VC para determinar el perfil ácido de los NTs (Figura 16a). Se evidencia un comportamiento capacitivo en la región anódica, probablemente porque exista intercalación de iones de pequeño tamaño (ej. H<sup>+</sup>), esto puede estar dado

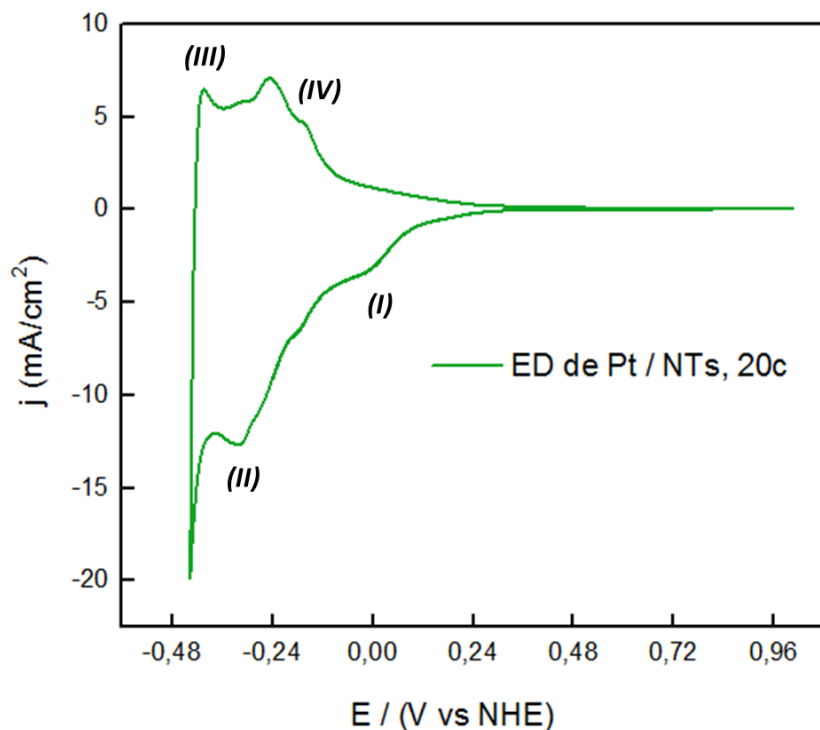
por la mayor abundancia de los mismos en un electrolito con un pH bajo (medio ácido). Lo anterior respalda la propuesta de que los NTs tienen un grado de exposición (a lo largo de los NTs) al electrolito.



**Figura 16.** (a) Voltamperograma cíclico del electrodo de  $\text{TiO}_2$  ( $E_1= 60 \text{ V}$  y  $t_{a1}= 1 \text{ h}$ ) en  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ . (b) Voltamperograma cíclico del electrodeposición de Pt de 20 y 100 ciclos respectivamente,  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

Los NTs fueron sometidos a electrodeposiciones de Pt mediante VC, evaluándose en un primer caso 20 ciclos y posteriormente 100 ciclos mediante reducción de un complejo platínico en solución. El límite del potencial negativo se seleccionó de tal manera que se encuentra antes del inicio del desprendimiento de hidrógeno sobre la superficie, para que se lograra una electrodeposición neta de platino.

Se puede ver en la Figura 17 una onda de reducción (I) a un potencial de  $-0.1 \text{ V / ENH}$  seguida de una segunda (II) que ocurre a  $-0.3 \text{ V / ENH}$ , los cuales pueden ser atribuidos a la nucleación de Pt sobre los NTs, acompañados de sus contrapartes anódicas, los picos III y IV, respectivamente. Ocurre también el desarrollo de varias ondas de reducción, los cuales se atribuyen a la adsorción de  $\text{H}^+$  y de la desorción para las ondas anódicas.

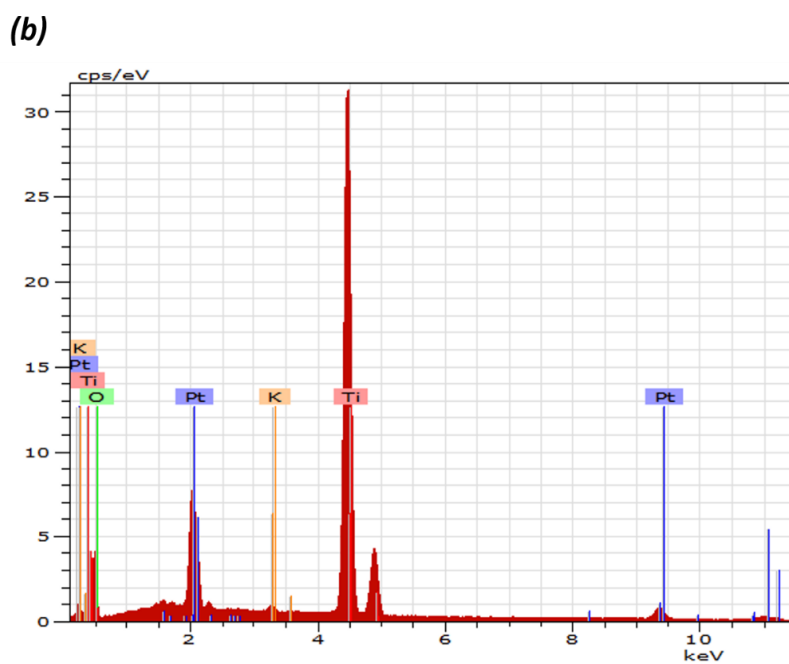
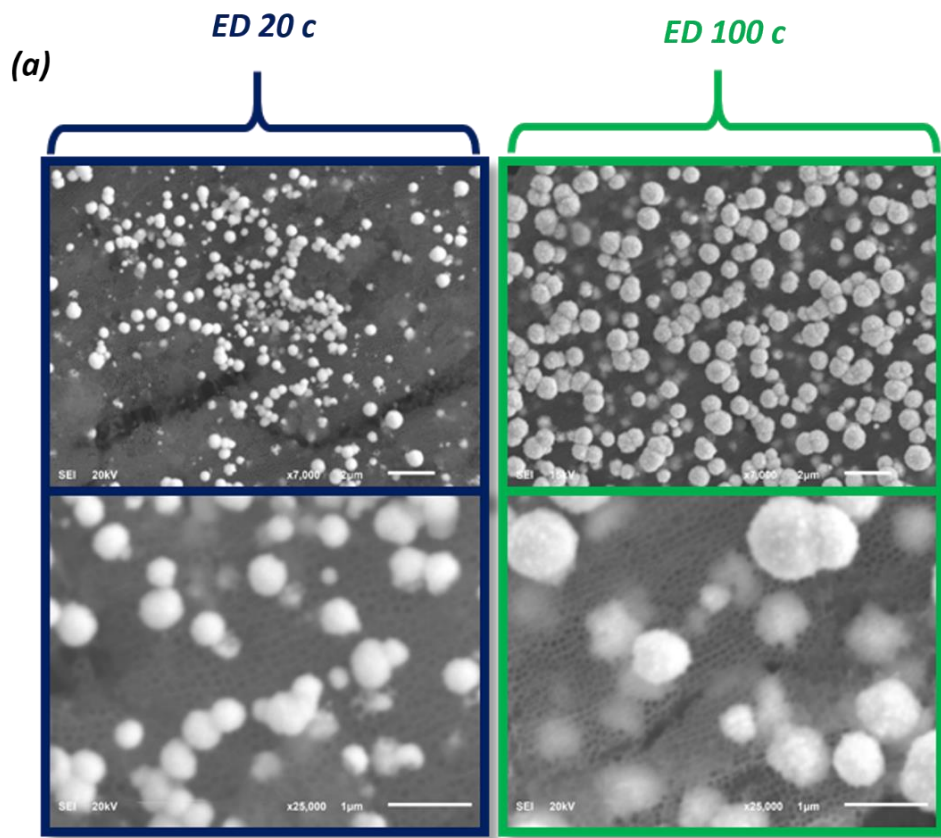


**Figura 17.** Voltamperograma cíclico de electrodeposición de Pt a 20 ciclos sobre electrodo de NTs- $\text{TiO}_2$  ( $E_1= 60 \text{ V}$  y  $t_{a1}= 1 \text{ h}$ ) en  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

Al analizar los resultados de la Figura 16b se evidencia que difiere la respuesta electroquímica de los nanotubos antes y después de realizar la modificación con el electrocatalizador.

Las señales de estas VC se corresponden con las respuestas características de Pt, se exhibe una contribución óhmica adicional debido a la presencia de la capa de óxido anódico del Ti subyacente. Sin embargo, debido a que las VC no difieren considerablemente entre una condición de electrodeposición y la otra, fue necesario apoyarnos en estudios MEB para ver la morfología y distribución superficial del electrodeposición obtenido (Figura 18).



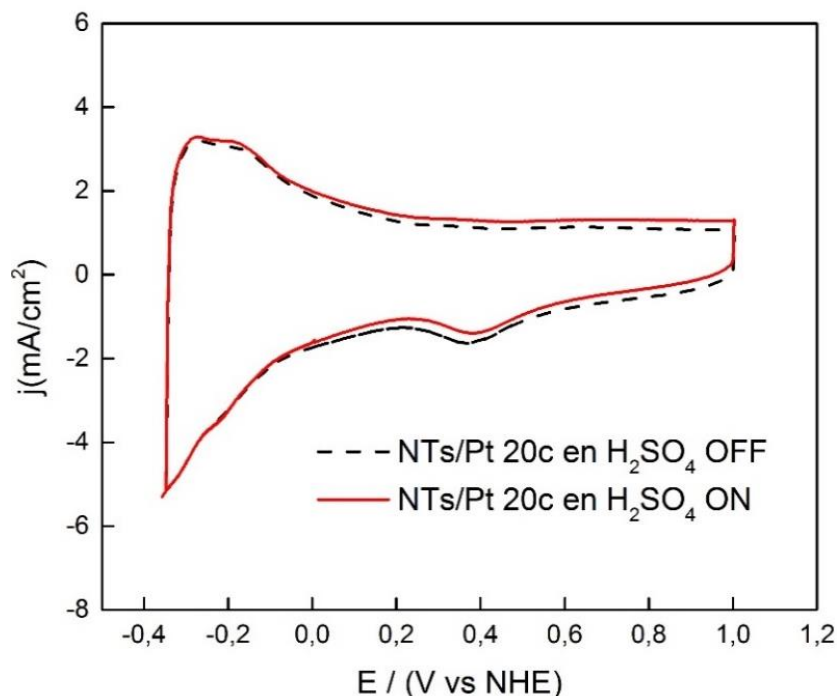


**Figura 18.** (a) Imágenes MEB de los electrodepósitos obtenidos a 20 y 100 ciclos respectivamente. (b) Estudio EDX del electrodepósito (20 ciclos).

Se observa que los núcleos de Pt se encuentran dispersos al azar en toda la superficie anodizada y depositado sobre la capa de óxido de Ti anódico en forma de microperlas.

Asimismo, se visualiza que el grado de dispersión del Pt sobre Ti aumenta con el número de ciclos, y que las esferas poseen diámetros de 203 y 880 nm respectivamente.

La composición en ambos casos es fundamentalmente Pt, Ti, O y K. Para nuestro estudio es más conveniente un menor tamaño de las partículas del electrocatalizador.

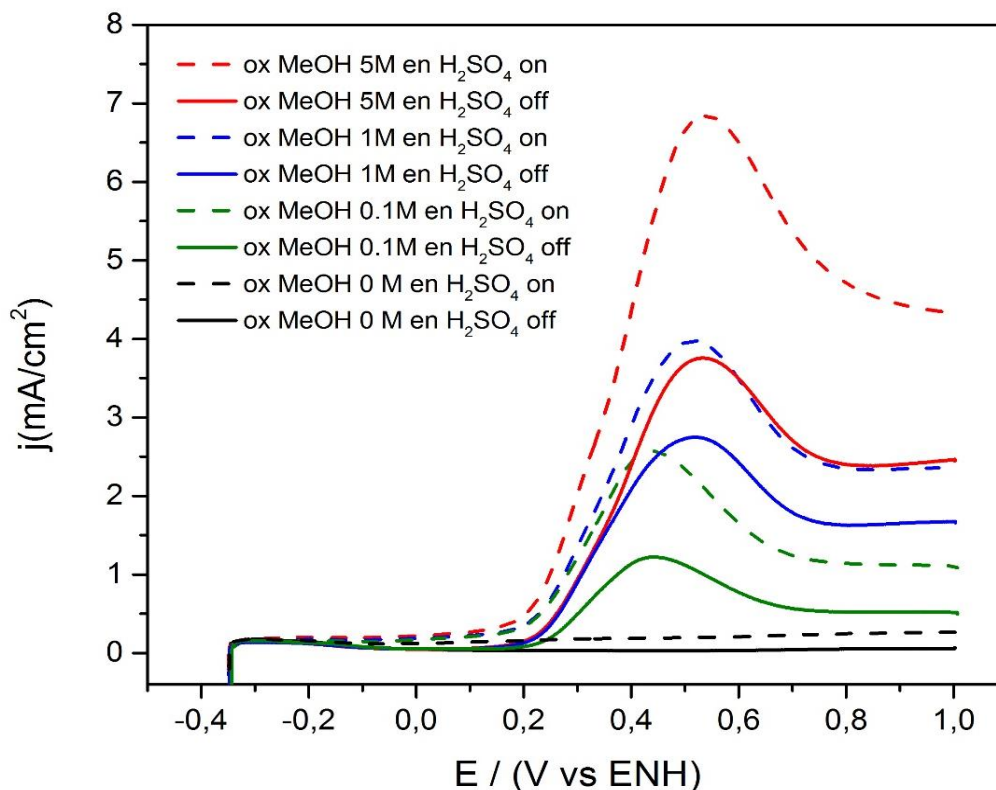


**Figura 19.** Respuesta electroquímica (VC) de los NTs-TiO<sub>2</sub> modificados con ED de Pt (20 ciclos) en presencia y ausencia de luz ( $\lambda=365$  nm).

Las respuestas electroquímicas del electrodo en presencia y ausencia de irradiación se muestran en la Figura 19. Se observa la respuesta típica de los NTs-TiO<sub>2</sub> donde para un rango amplio de potenciales anódicos no existen respuestas electroquímicas más que en el dominio de bajos potenciales, en donde se desarrolla un pico negativo que suele estar asociado a la adsorción de iones H<sup>+</sup> del medio electrolítico. Bajo irradiación no existen variaciones significativas en la respuesta electroquímica lo cual está dado por dos situaciones: 1.) existe un bloqueo de la luz irradiada por parte de las partículas de Pt electrodepositado, lo cual disminuye la generación de pares e<sup>-</sup> / h<sup>+</sup>, 2.) los electrones que pudieron haberse fotogenerado no son colectados primordialmente por el sustrato (el Ti metálico) ya que puede haber un rápido secuestro por parte de las partículas de Pt, actuando como centro de recombinación, como se había hecho referencia en el marco teórico de este trabajo.



Un objetivo fundamental es estudiar la respuesta de los electrodos modificados con catalizador en presencia de metanol, con y sin irradiación, por lo que se procedió a evaluar la respuesta del electrodo obtenido bajo las condiciones de electrodeposición de 20 ciclos en la oxidación de metanol en presencia y ausencia de luz y a diferentes concentraciones del mismo (0.1; 1 y 5 M en 0.5 M MeOH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



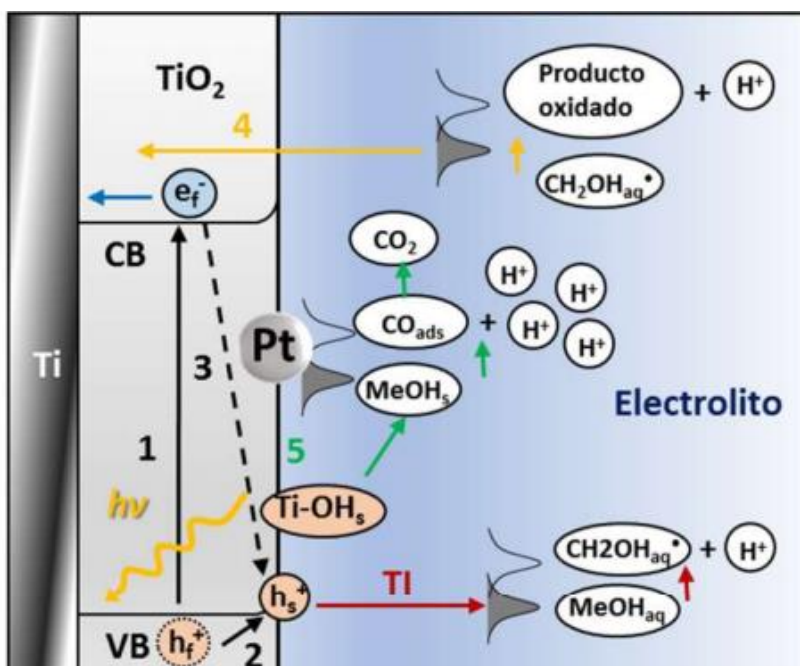
**Figura 20.** Curvas características de densidad de corriente-potencial (VL) para los electrodos de Pt / NTs-TiO<sub>2</sub> (ED 20 c) en medio ácido en presencia y ausencia de MeOH a 5 mV/s.

De las VL (Figura 20) se puede observar que para el caso de los electrodos de Pt / NTs-TiO<sub>2</sub> en ausencia de metanol no se produce una variación apreciable en condiciones de iluminación y oscuridad. Sin embargo, se aprecia un aumento en la densidad de corriente cuando se añade al sistema metanol a diferentes concentraciones. Queda claro que la densidad de fotocorriente generada es directamente proporcional a la concentración de metanol, por tal razón se distingue claramente la duplicación de corriente bajo condiciones de iluminación.

La adición de MeOH en la disolución permite observar una onda anódica que comienza alrededor de los 0.2 V vs ENH y se ensancha hasta aproximadamente 0.8 V vs ENH esta onda es correspondiente a la oxidación de MeOH. Al iluminar el electrodo, se produce

un incremento de la densidad de corriente en todas las condiciones, esto podría interpretarse como una respuesta benéfica de la interacción Pt-TiO<sub>2</sub> bajo la condición de iluminación.

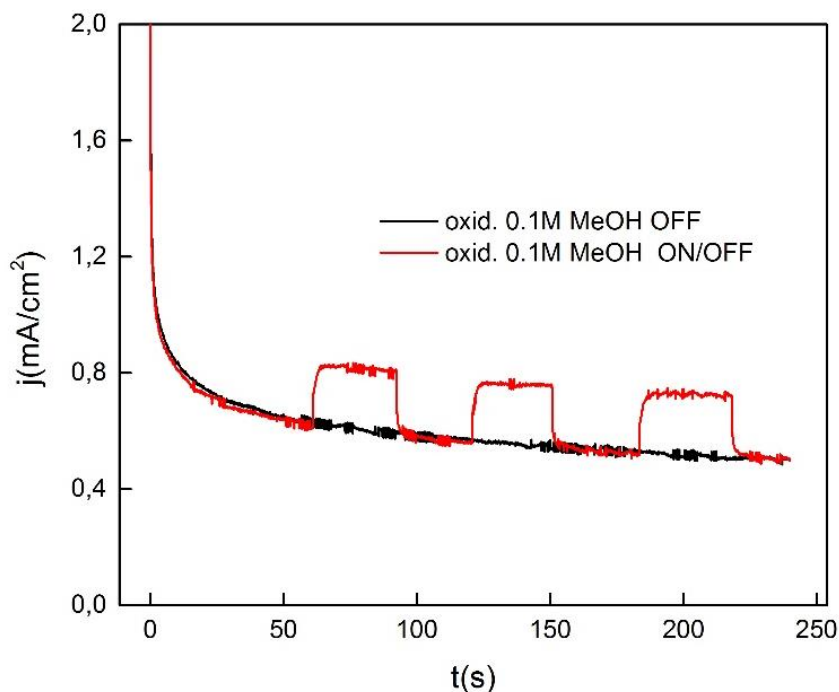
Tal observación puede soportar la idea de que un mecanismo bifuncional debe estar operando, donde la oxidación del MeOH sobre el Pt debe incrementarse por los aportes de la duplicación de corriente a partir de las moléculas en disolución de los subproductos o la oxidación sobre moléculas adsorbidas en las superficies del TiO<sub>2</sub>. En la Figura 21 se detallan los procesos de un posible mecanismo bifuncional aplicable en este sistema [91].



**Figura 21.** Mecanismo bifuncional propuesto para los electrodos de Pt / NTs-TiO<sub>2</sub> [91].

En estos resultados se habló de una fotocorriente y será un término al que nos seguiremos refiriendo a lo largo de este trabajo, razón por la cual conviene definirla. La densidad de fotocorriente se define como la diferencia en densidad de corriente bajo iluminación con aquella obtenida en la oscuridad. Esta magnitud representa directamente la eficiencia de los procesos fotoinducidos a un valor dado de potencial. Adicionalmente, el signo de esta magnitud indica el comportamiento fotoanódico (positivo) o fotocatódico (negativo). Esto puede ser determinado bajo condiciones potencioestáticas (análogo a una cronoamperometría) o potenciodinámicas (durante una voltametría).

Al realizar los barridos lineales, se observó que la generación de la fotocorriente es apreciable mayoritariamente a potenciales elevados y alejados del potencial de encendido para una mejor separación de carga. También se evaluó la oxidación de metanol mediante cronoamperometría, a un potencial de 0.2 V vs ENH, correspondiente al potencial de oxidación del combustible (metanol), aspecto de interés fundamental para la futura aplicación de los electrodos como fotoánodos en la oxidación de metanol en las celdas de combustible microfluídicas . Se realizó la prueba en presencia de 0.1 M MeOH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Figura 22.** Cronoamperometría de los electrodos de Pt / NTs-TiO<sub>2</sub> (ED 20 c) en 0.1 M MeOH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bajo iluminación y en oscuridad. ( $E=0.2$  V vs ENH).

Al principio del experimento se observa una pequeña caída de  $j$  debida a la carga de la doble capa, sin embargo se sigue apreciando la contribución de la densidad de fotocorriente generada en presencia de luz. Se puede resumir que los materiales Pt / NTs-TiO<sub>2</sub> presentan mecanismos adecuados para la oxidación de MeOH, donde el compuesto semiconductor es capaz de promover reacciones catalíticamente fotoasistidas.

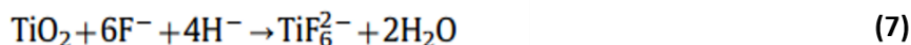
### 3.2. Obtención y caracterización de las MNTs-TiO<sub>2</sub>.

#### 3.2.1. Mecanismos implicados en la formación y desprendimiento de las MNTs-TiO<sub>2</sub>.

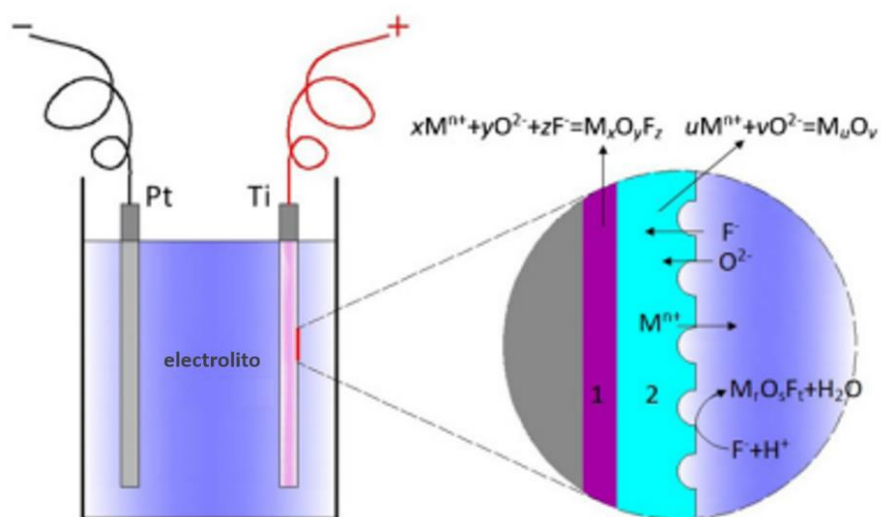
La formación de las MNTs-TiO<sub>2</sub> comienza con la oxidación de la superficie metálica, la cual libera iones Ti<sup>4+</sup> (ec. 1), una capa de óxido se deposita en la superficie metálica debido a la interacción química de los iones Ti<sup>4+</sup> y O<sup>2-</sup> u OH<sup>-</sup> de las moléculas de agua. Las ecuaciones 2 y 3 describen la formación de un hidrato anódico y la respectiva capa de óxido. El óxido de TiO<sub>2</sub> es producido desde la capa de hidrato anódico por una reacción de condensación (ec. 4), mientras que en el cátodo, ocurre la ec. 5 correspondiente a la evolución de hidrógeno. El proceso completo de formación del óxido queda expresado en la ec 6 [63].



Consecuentemente, los iones F<sup>-</sup> en el electrolito atacan el hidrato y la capa de óxido, moviéndose en la capa anódica y reaccionando con los iones Ti<sup>4+</sup> bajo la acción del campo eléctrico aplicado. La disolución de la capa de óxido es asistida por el campo y por tanto ocurre en la interfase electrodo / electrolito. La disolución localizada del óxido crea pequeños agujeros (ec. 7 y 8), este ataque localizado actúa como centro de formación de poros, y por tanto se convierten en poros distribuidos uniformemente por toda la superficie. El diámetro del poro se expande rápidamente antes de formar una pequeña cavidad.



Los poros comienzan a crecer en el fondo del tubo con un movimiento interno de la capa de óxido. Entonces, las especies iónicas ( $F^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ) migran desde el electrolito hacia la interfase metal / óxido. El enlace Ti-O sufre una polarización y se debilita por la disolución asistida de los cationes metálicos. Los iones  $Ti^{4+}$  migran del metal a la interfase óxido / electrolito (ec. 9). Los aniones  $O^{2-}$  libres, migran a través de la interfase metal / óxido e interactúan además con el metal (Figura 23).



**Figura 23.** Crecimiento de la capa anódica de óxido [67].

La velocidad de crecimiento del óxido en la interfase metal / óxido y la velocidad de disolución del óxido en la interfase inferior del poro / electrolito finalmente llegan a ser iguales. El grosor de la capa barrera permanece sin cambios aunque se mueve en el metal para aumentar la profundidad de los poros. Cuando la velocidad de disolución química en la superficie del nanotubo es igual a la velocidad de movimiento en la profundidad del nanotubo entonces el grosor de la estructura tubular se mantiene constante [67].

Obviamente, la concentración de iones fluoruro localmente cerca de la nanotubos es uno de los factores críticos. Los iones  $F^-$  migran a través de la película de óxido y en su llegada a la interfase óxido / metal (la capa barrera) produce una capa de oxifluoruro soluble y sacrificable. La migración relativamente rápida de iones fluoruro en comparación con otros iones (tales como  $O^{2-}$ ) permite el fácil desprendimiento de la MNTs- $TiO_2$ .

La capa delgada, rica en oxifluoruro, crece in situ en la interfase metal / óxido metálico durante la anodización. Ocurre entonces la formación de una fina capa rica en fluoruros,

esta capa se forma preferentemente en la interfase y no dentro del óxido metálico, lo cual produce una adherencia deficiente entre la membrana de óxido y el sustrato de metal subyacente.

### **3.2.2. Evaluación de los parámetros del anodizado electroquímico para el desprendimiento de las membranas.**

Con el fin de obtener las MNTs-TiO<sub>2</sub> para posteriormente transferirlas sobre materiales conductores transparentes, se evaluaron las condiciones experimentales fijando como punto de partida las láminas anodizadas a  $E_1 = 60$  V y  $t_{a1} = 1$  h.

#### **3.2.2.1. Desprendimiento de las membranas por Pulso Eléctrico.**

Se realizaron los 4 experimentos mencionados en la Tabla 3.



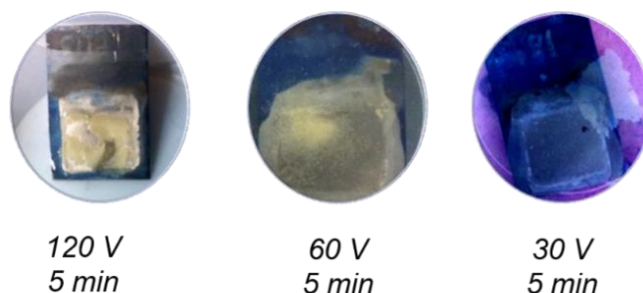
**Figura 24.** Muestras obtenidas después del escalón de potencial propuesto.

Al evaluar la metodología planteada mediante el diseño de experimentos no se logró desprender la membrana de forma íntegra en ninguna de las condiciones, lo que pudiera estar debido a que el tiempo de exposición al pulso de potencial fuera insuficiente para lograr que se fragilizaran los NTs de la capa barrera, por ende se decidió evaluar el desprendimiento de las membranas mediante la técnica de segundo anodizado.

#### **3.2.2.2. Desprendimiento de las membranas por segundo anodizado.**

De igual forma se evaluaron las condiciones del diseño de experimentos propuesto en la sección experimental (Tabla 4), sin embargo, los resultados no fueron satisfactorios, la MNTs se seguía fragmentando incluso antes de su separación del soporte metálico, o disolviendo si el tiempo de anodizado era muy prolongado, lo que nos llevó a concluir que el procedimiento seguido era demasiado agresivo para la membrana, razón por la

cual se decidió valorar nuevamente las condiciones experimentales y optimizar los parámetros de potencial aplicado en el segundo anodizado, así como la prolongación del mismo.



**Figura 25.** Muestras sometidas al proceso de segundo anodizado a diferentes  $E_2$  y  $t_{a2}$ .

De todas las condiciones evaluadas, sólo se logró la obtención de la membrana en el caso de la aplicación de 30 V durante 5 s, sin embargo al secarse en atmosfera de aire la membrana se volvió quebradiza. Por esta razón y apoyándonos en la literatura [93], se decidió optimizar las condiciones de segundo anodizado aplicando potenciales de 120 y 160 V por periodos de tiempo más cortos.

La decisión se basó en el hecho de que si el potencial de segundo anodizado es únicamente menor o igual en 40 V de diferencia solo se logra el crecimiento de los nanotubos, mientras que la aplicación de un pulso superior en 100 V se considera idóneo para desprender los NTs del soporte, y por ende, el pulso de potencial se sostuvo por menor tiempo.

### **Condiciones óptimas para el desprendimiento de las MNTs-TiO<sub>2</sub>.**

Tras varios ensayos se determinó que el desprendimiento de las membranas se consigue de manera favorable con la aplicación de un segundo proceso de anodización después del tratamiento térmico. Después de anodizar a  $E_1 = 60$  V y sinterizar las láminas, las capas de anodizado se sometieron a un  $E_2$  hasta que se empezó a apreciar un ligero desprendimiento esta, momento en el que se detuvo  $E_2$  y se almacenó para su posterior desprendimiento.

Nuestro objetivo fundamental fue obtener membranas que fueran flexibles, resistentes y con una morfología y características adecuadas a su futura aplicación como fotoánodos, por lo que una vez establecidas las condiciones óptimas para su desprendimiento se



decidió evaluar el efecto del segundo potencial sobre los anodizados, así como la variación de los parámetros fundamentales de estos a diferentes tiempos de anodizado ( $E_1$ ), en vistas a obtener la información necesaria que nos permitiera discriminar entre todas las variables cuáles serían las condiciones favorables con nuestro objetivo. Por tal razón, se evaluaron anodizados de  $E_1 = 60$  V con  $t_{a1} = 0.5, 1, 4$  h y  $E_2$  de 120 y 160 V para cada uno de los diferentes tiempos de anodizado. Por ende, se impuso un  $E_2$  de 120 V durante 150 s y 160 V durante 30 s a todos los anodizados obtenidos en diferentes tiempos. ( $t_{a2}$  se determinó en base a la aparición de las primeras fracturas alrededor de todo el borde del anodizado, lo que indica un debilitamiento en la adhesión de los NTs de la lámina de titanio).

Después de fragilizar la capa de nanotubos se almacenaron en etanol y luego en agua destilada durante 15 min respectivamente. El lavado de las membranas también es un factor importante para obtener nanotubos limpios en su superficie, dado que después de la anodización, la superficie de la MNTs-TiO<sub>2</sub> está cubierta con una capa de precipitados, lo cual puede reducir el área activa y la calidad de la morfología de las mismas [30]. Ya enjuagadas se secaron con N<sub>2</sub>, y posteriormente fueron desprendidas con un ligero estrés mecánico. Esto fue posible en ambos casos ( $E_2 = 120$  y 160 V) y para todos los tiempos de anodizado.

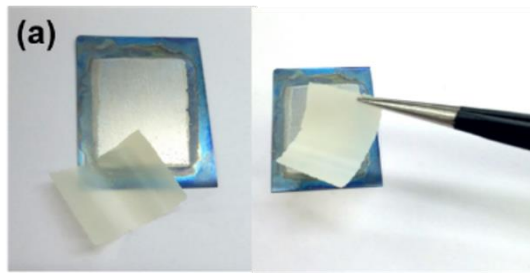
### **3.2.3. Caracterización fisicoquímica de las MNTs-TiO<sub>2</sub>.**

#### **3.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido**

Una vez establecidas las condiciones óptimas se realizó la caracterización fisicoquímica de las mismas, para de esta forma verificar su morfología microscópica y evaluar la modificación de las dimensiones características de las estructuras (grosor de película, diámetro de los NTs) con la modificación del  $t_{a1}$  y  $E_2$ .

Las membranas tienen de dimensiones 1.8 x 1.3 cm, y permiten el paso de la luz (semitransparente), además se encuentran libre de grietas, y son mecánicamente robustas. Estas membranas delgadas son mecánicamente resistentes y pueden ser transferidas sobre cualquier sustrato deseado.

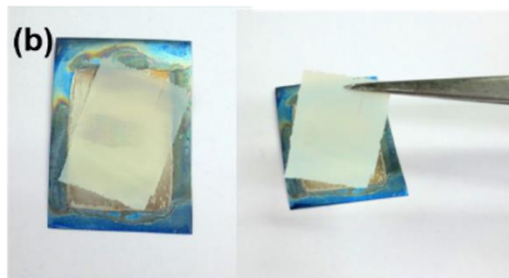
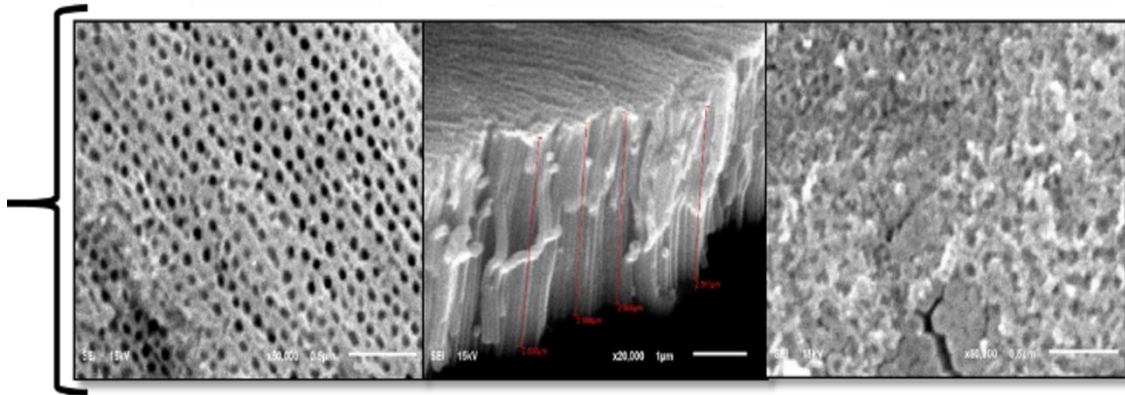




Superior

Transversal

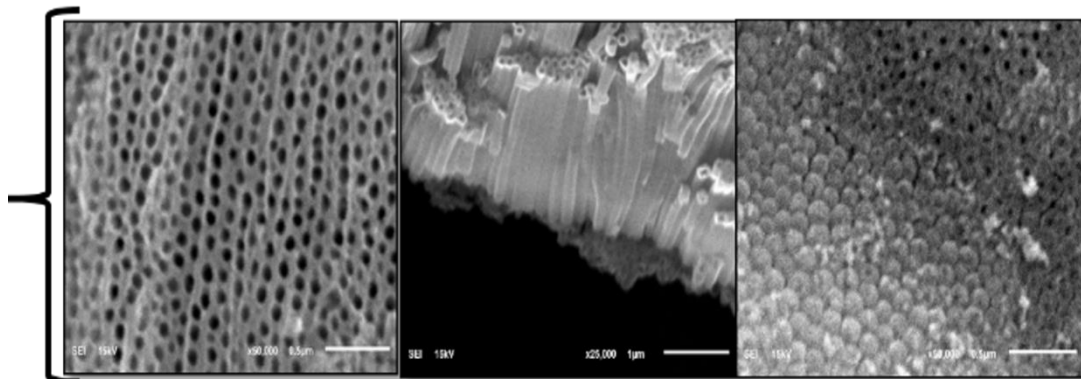
Inferior

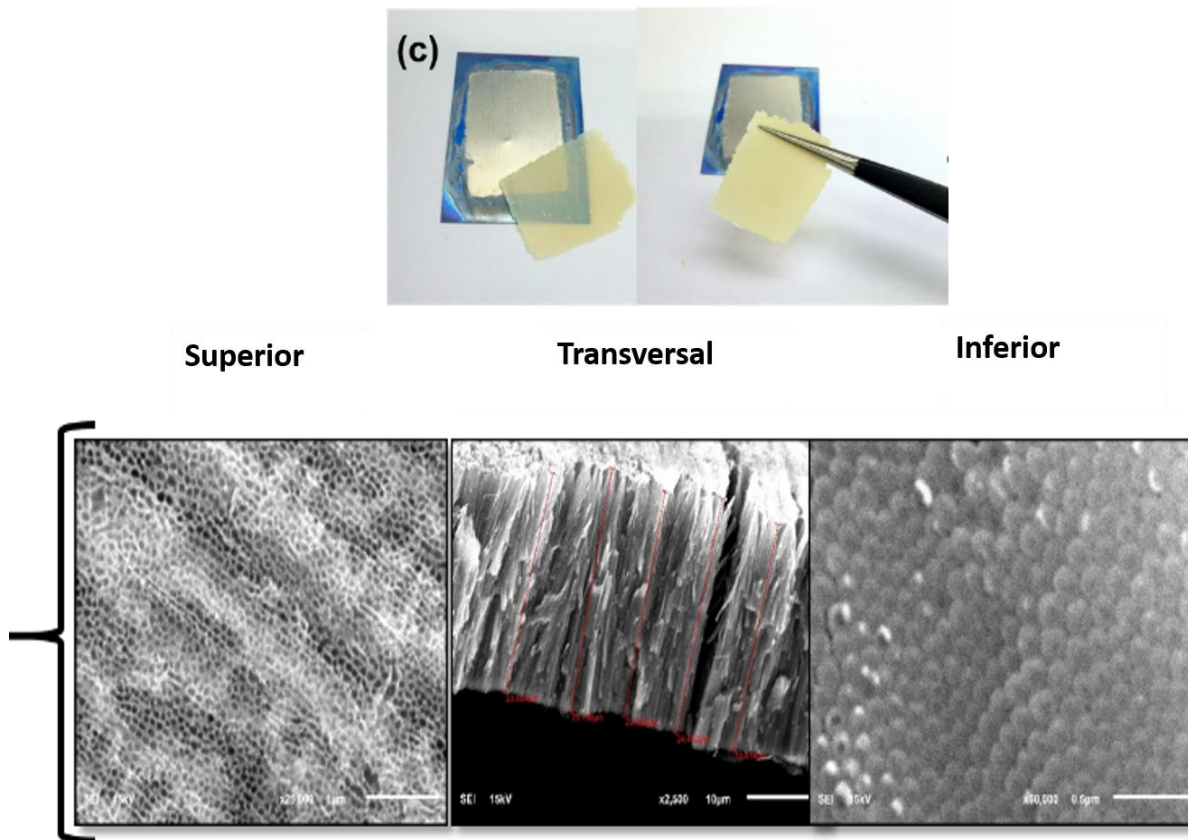


Superior

Transversal

Inferior





**Figura 26.** Membranas obtenidas a diferentes tiempos de anodizado y  $E_2=160$  V, (a), (b), (c) para  $t_{a1}=0.5, 1$  y  $4$  h y vista superior, transversal e inferior respectivamente.

Las imágenes muestran que se obtuvo un arreglo bien definido de NTs-TiO<sub>2</sub> con una estructura regular y ordenada sobre toda el área anodizada en todos los casos.

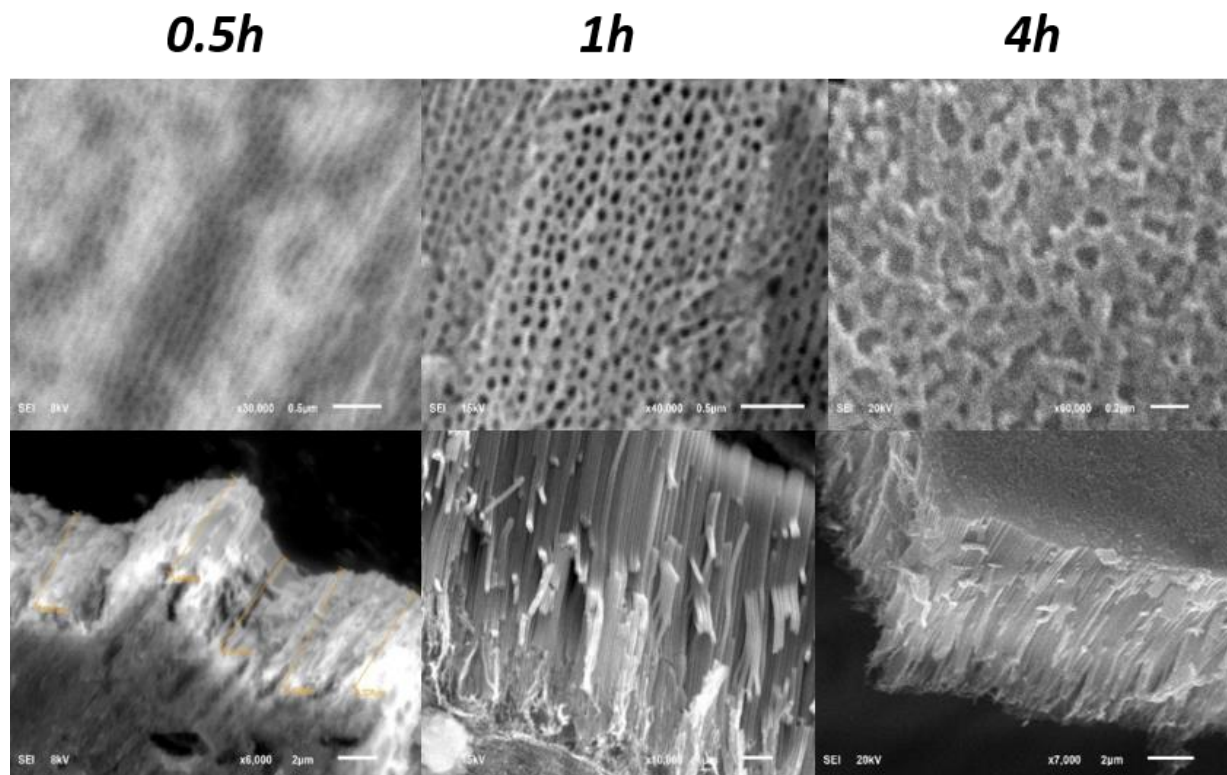
Las estructuras tenían un diámetro interior promedio de 81 nm. La longitud total de los nanotubos varía dependiendo del  $t_{a1}$ , produciendo nanotubos de 5, 13 y 31 μm de largo para 0.5, 1 y 4 h, respectivamente (Figura 26).

Las muestras producidas con  $t_{a1} = 4$  h evidenciaron la presencia de una ligera capa en la parte superior de los nanotubos, lo cual está asociado a la precipitación de óxidos hidratados de titanio y por consiguiente un agotamiento del agua presente en el electrolito, ambas condiciones son consecuencias directas de un aumento del tiempo de anodizado. El contenido de agua en el electrolito orgánico es un parámetro necesario ya que se requiere O<sup>2-</sup> y H<sup>+</sup> para el crecimiento y disolución de los nanotubos y estos iones provienen del agua [68]. La presencia de esta capa de precipitados en la superficie de las nanoestructuras disminuye el área activa de las mismas, así como su calidad

morfológica, lo cual resulta en la pérdida de la conductividad y por ende afecta la funcionalidad de los procesos electroquímicos vinculados.

Se puede apreciar a partir de las imágenes MEB que en el caso de las membranas obtenidas a 120 V su morfología se ve más afectada con  $E_2$ , esto puede atribuir a que el pulso de potencial es sostenido por un tiempo más prolongado, lo que favorece la precipitación de óxidos sobre las nanoestructuras (Figura 27).

**Voltaje: 120 V / 150 s**



**Figura 27.** Caracterización morfológica de las membranas obtenidas a diferentes tiempos de anodizado. Vista superior y transversal (a), (b) para  $t_{a1} = 0.5, 1$  y  $4$  h, respectivamente.

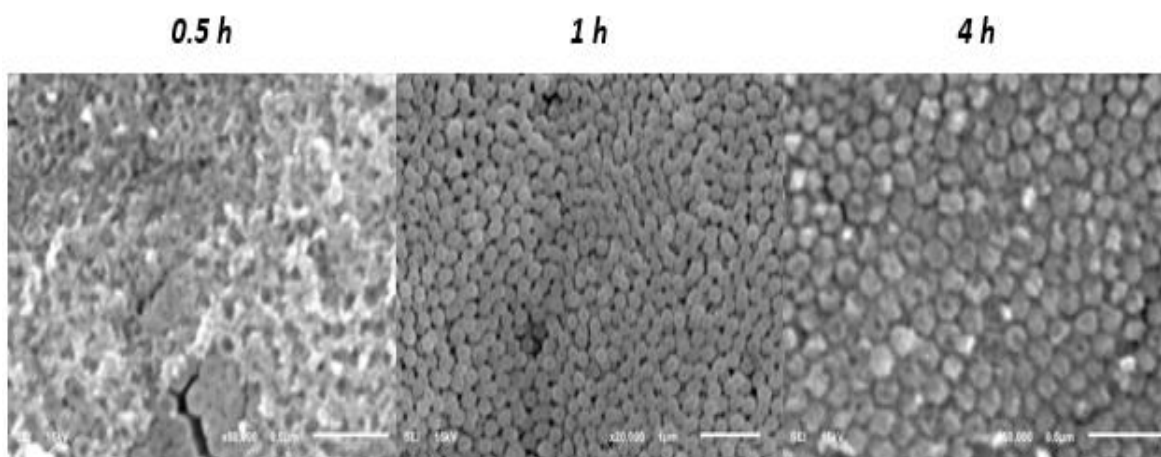
Los resultados demuestran que la longitud de los nanotubos varía dependiendo del tiempo de anodizado aplicado pero no significativamente con  $E_2$ , pues en el caso de  $E_2=120$  V las longitudes de los nanotubos eran muy próximas a las de 160 V, sin embargo se eleva la resistencia mecánica de las membranas mientras mayor es el tiempo en que se encuentran expuestas a un potencial de 60 V ( $E_1$ ).

Las dimensiones obtenidas a diferentes  $E_2$  no difieren mucho de las de un tiempo de anodizado similar, sólo el diámetro es ligeramente superior en el caso de  $E_2=160$  V, que se asocia a un aumento del diámetro de los nanotubos con el aumento de  $E_2$ , debido a

un campo eléctrico más favorable, también se considera que la tasa de separación de la membrana del sustrato aumenta con el aumento de  $E_2$ . Esto nos permite confirmar que el resto de los parámetros geométricos son independientes de  $E_2$ , pero dependen de  $E_1$ ,  $T$ , concentración de electrolito, pH, etc.

Al comparar los resultados a diferentes  $E_2$  se puede concluir que al someter la membrana a un mayor  $t_{a1}$  (muestras producidas con  $t_{a1} = 4$  h) se produce una obstrucción de la parte superior de los nanotubos. En el caso de  $t_{a1} = 4$  h y  $E_2 = 120$  V esta capa de precipitados cubrió toda la superficie de los nanotubos.

También se estudió la parte inferior de los nanotubos, las imágenes MEB (Figura 28) evidencian que esta cara es diferente de la parte superior, la parte superior es una capa nanoporosa, mientras que en la parte inferior los nanotubos tienen una estructura cilíndrica y discreta. El  $E_2$  también determina la morfología de la cara inferior de los nanotubos. Los nanotubos están generalmente cerrados, sin embargo, en el caso de la membrana obtenida a 0.5 h, ciertas diferencias morfológicas se pueden ver en la parte inferior en relación con los de 1 y 4 h, ya que algunos tubos están parcialmente abiertos.



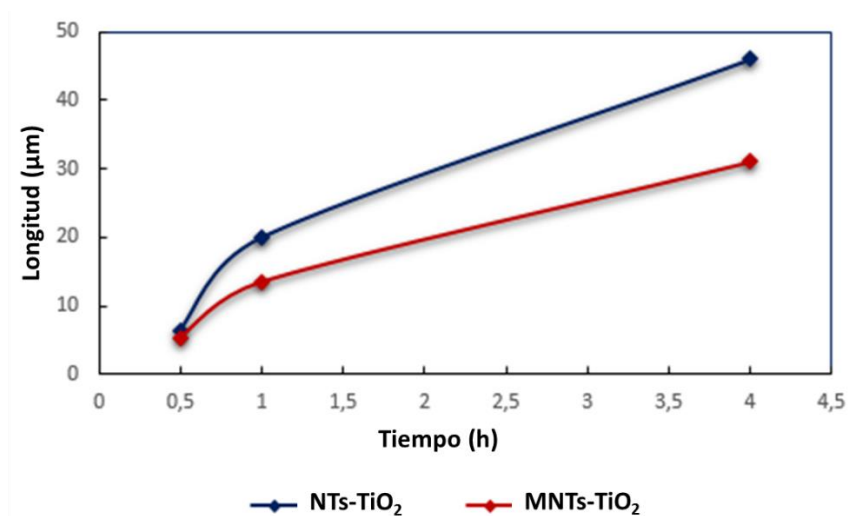
**Figura 28** Vista inferior de las membranas de nanotubos en diferentes tiempos ( $t_{a1}$ ) de anodizado a 160 V.

En este punto es posible realizar una comparación entre los nanotubos soportados y las membranas obtenidas a  $E_1 = 60$  V,  $E_2 = 160$  V.



**Tabla 5.** Comparación entre los nanotubos soportados en la lámina de titanio y las membranas obtenidas en iguales condiciones y tiempos de anodización. ( $E_1 = 60$  V,  $E_2 = 160$  V)

Comparación de dimensiones	$t_a = 0.5$ h		$t_a = 1$ h		$t_a = 4$ h	
	Longitud ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro (nm)	Longitud ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro (nm)	Longitud ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro (nm)
Nanotubos soportados	$6.35 \pm 0.23$	$70.3 \pm 8.0$	$19.9 \pm 0.53$	$76.7 \pm 6.5$	$46.07 \pm 3.7$	$79.6 \pm 9.7$
Membranas	$5.36 \pm 0.53$	$66.1 \pm 17$	$13.47 \pm 0.7$	$72.5 \pm 4.3$	$31 \pm 2.9$	$105 \pm 16$



**Figura 29.** Gráfico de longitud de los nanotubos vs tiempo.

En la Figura 29 se puede observar cómo la velocidad de crecimiento de los nanotubos tiene un comportamiento similar en ambos casos, la diferencia entre las dimensiones se da en la capa de óxido que permanece sobre la superficie de la lámina de titanio después de desprender los nanotubos. A partir de estos datos se puede determinar una velocidad de crecimiento promedio de los nanotubos soportados de  $8.73 \mu\text{m/h}$  tomando en consideración que la corriente no es constante para todo el proceso, sino que va en constante decaimiento. Esto puede sugerir que la velocidad puede decaer a tiempos mayores a los evaluados por la concentración cada vez en menor cantidad de los reactivos ( $\text{H}_2\text{O}$ , principalmente).

Del análisis de todos los resultados hasta el momento obtenidos, se puede apreciar que la morfología más uniforme corresponde a los NTs obtenidos a 1 h de anodizado y 160 V de pulso de potencial, los cuales poseen un diámetro y longitud bien definidos, la parte inferior de la membrana también confirma que los NTs se encuentran parcialmente cerrados y con un arreglo uniforme, además de que se logra el desprendimiento de las mismas sosteniendo  $E_2$  por menor periodo de tiempo, concluyendo entonces que la membrana se desprendió sin ninguna modificación en la disposición y conformación de los nanotubos, resultado positivo para su potencial aplicación como fotoánodo. Los resultados más coherentes con nuestro propósito son los asociados a las membranas de tiempo de anodizado de 1 h, considerando las características morfológicas y las dimensiones de las mismas, por lo que estas fueron las que se evaluaron en los estudios electroquímicos. En los estudios siguientes se hará referencia a las membranas obtenidas a  $E_2 = 160$  V.

### 3.2.3.2. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

El análisis del estudio por EDX (Figura 30) demostró la presencia de Ti y O, elementos que provienen del óxido anódico, así como C posiblemente de los residuos de electrolito impregnados en la membrana debido a que durante el proceso de anodizado ocurren fenómenos de difusión desde el electrolito a las capas amorfas de los nanotubos (una externa  $Ti(OH)_4$  y una interna  $TiO_2$ ) y viceversa [93].

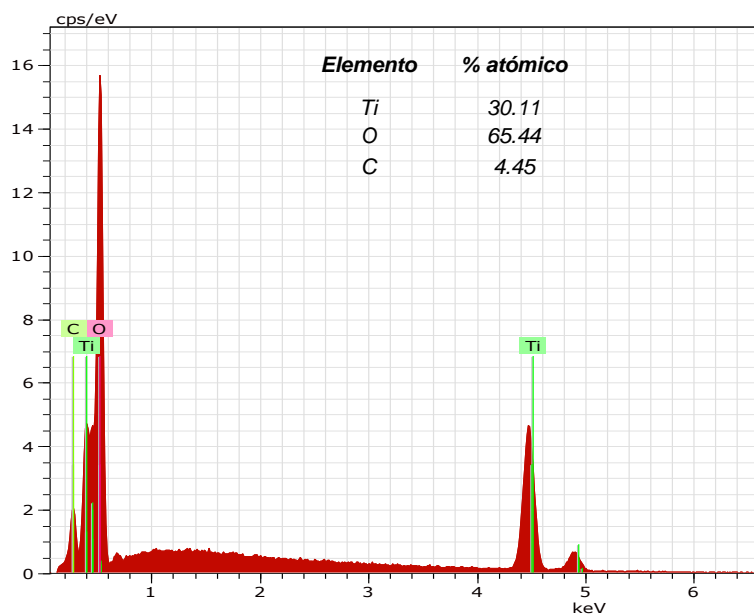
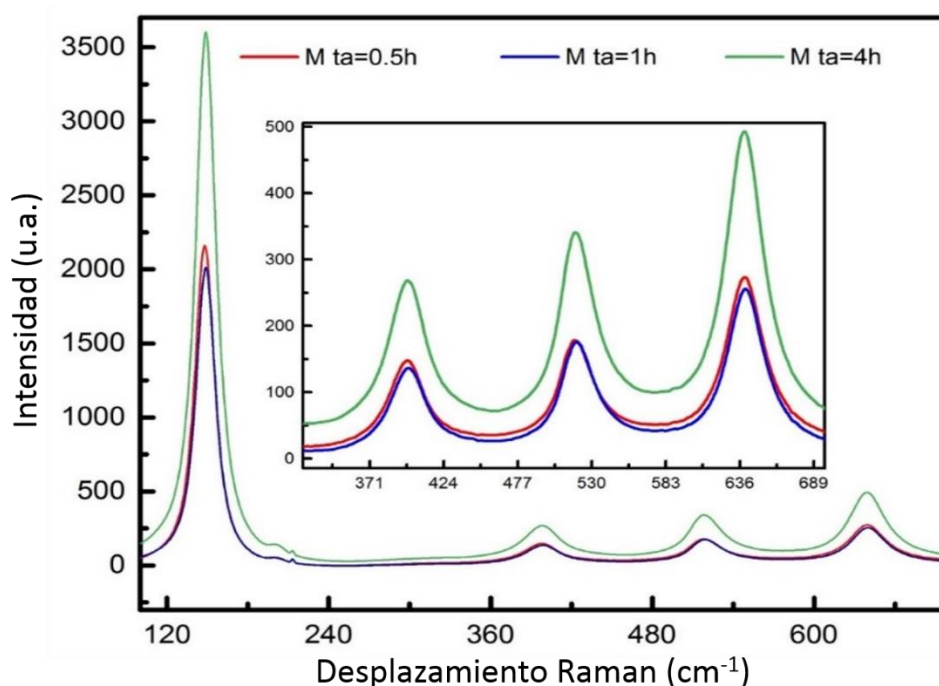


Figura 30: Análisis elemental de las membranas.

### 3.2.3.3. Espectroscopía Raman

Con el fin de confirmar la identidad de las películas y comprobar el efecto del tratamiento térmico sobre la cristalinidad, se analizaron las muestras por espectroscopia Raman (Figura 31), debido a que la morfología cristalina puede afectar a las propiedades superficiales, a la adsorción de compuestos químicos o a la dinámica de las cargas foto-generadas.

Se observa que al sinterizar al aire a 450 °C ocurre la formación de anatasa como la fase dominante, la cual presenta bandas en 635, 514, 396 y 197  $\text{cm}^{-1}$ , y un pico intenso y agudo en 144  $\text{cm}^{-1}$ . No se observan picos de fase rutilo [94].



**Figura 31.** Espectro Raman de las MNTs-TiO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de anodizado.

Basado en el grupo espacial  $D_{4h}^{19}$  para la anatasa y asumiendo sitios simétricos para los átomos de Ti y O en la celda unitaria ( $D_{2d}$  para Ti;  $C_{2v}$  para el O), el análisis de grupo muestra seis redes de vibración activas para Raman asignadas como:  $A_{1g}$  (517  $\text{cm}^{-1}$ ) +  $B_{1g}$  (640  $\text{cm}^{-1}$ ) +  $B_{1g}$  (397  $\text{cm}^{-1}$ ) +  $E_g$  (640  $\text{cm}^{-1}$ ) +  $E_g$  (147  $\text{cm}^{-1}$ ) +  $E_g$  (197  $\text{cm}^{-1}$ ); la banda débil en 796  $\text{cm}^{-1}$  fue asignada como el primer armónico del modo  $B_{1g}$ . Por tanto, el espectro Raman obtenido ayuda a confirmar que la fase cristalina en que se encuentra el semiconductor, en todas las condiciones evaluadas, es anatasa.

El origen de la mayor eficiencia de la fase anatasa es bastante controvertido, si bien ha sido atribuido a que la anatasa presenta un nivel de Fermi ligeramente más alto que el rutilo, a una capacidad más baja para adsorber oxígeno y a un grado de hidroxilación (número de grupos hidroxilos en la superficie) más alto [95].

#### **3.2.3.4. Difracción de rayos X.**

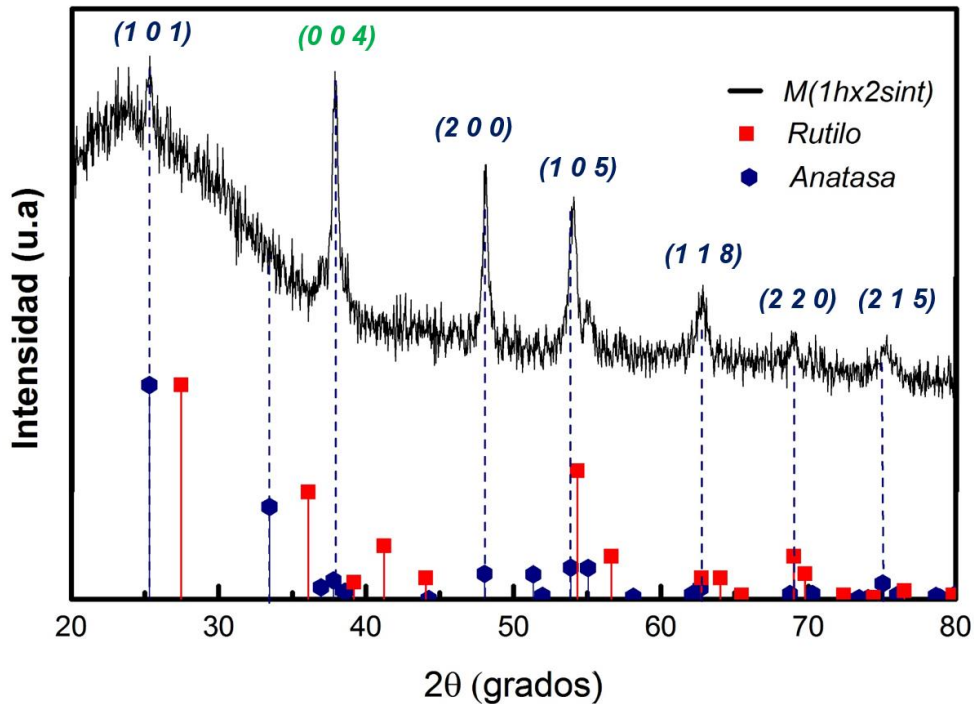
Se obtuvieron difractogramas de rayos X de las muestras tratadas térmicamente posterior a su anodizado para comprobar las observaciones que se hicieron de los espectros Raman. En la Figura 32 se puede observar el efecto del tratamiento térmico sobre la MNTs-TiO<sub>2</sub> (E<sub>2</sub> = 160 V) promoviendo la generación de la fase cristalina anatasa.

Adicionalmente, se puede ver que el pico principal para la anatasa correspondiente al plano (1 0 1) (asociadas a sitios de reducción) a 25.3° no coincide en intensidad relativa para el difractograma obtenido para esta muestra, puesto que el pico que tiene una mayor intensidad es el que aparece en la posición 37.79° y es propio del plano (0 0 4). Se reporta en la bibliografía que este plano presenta una mayor actividad fotocatalítica y su crecimiento está promovido bajo determinadas condiciones de tratamiento térmico y síntesis, en términos de velocidad de calentamiento, temperatura y tiempo de anodización [96].

Por otro lado, no se encontraron otros picos correspondientes a otras fases cristalinas a la de la anatasa.

Cabe destacar, que la muestra analizada fue una membrana desprendida de su sustrato metálico generador y que, como ya se mencionó antes, puede llegar a tener ciertas inflexiones causando una aparente amorficidad observada como un hombro intenso entre 20° y 35° de 2θ.





**Figura 32:** Difractograma en configuración de haz rasante para la MNTs-TiO<sub>2</sub> obtenida a  $t_{a1}=1$  h y  $E_2=160$  V.

También del patrón de DRX se calculó el tamaño de grano que justifica la naturaleza policristalina de los nanotubos, la realización de este cálculo se hizo empleando la ecuación de Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a:

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos \theta}$$

Donde:

$B$  es el tamaño promedio de cristal

$K$  es el factor de forma del cristal y su valor es de 0.9

$\lambda$  es la Longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu}$ ) de 1.54

$\theta$  es la posición del pico de difracción.

$FWHM(S)$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

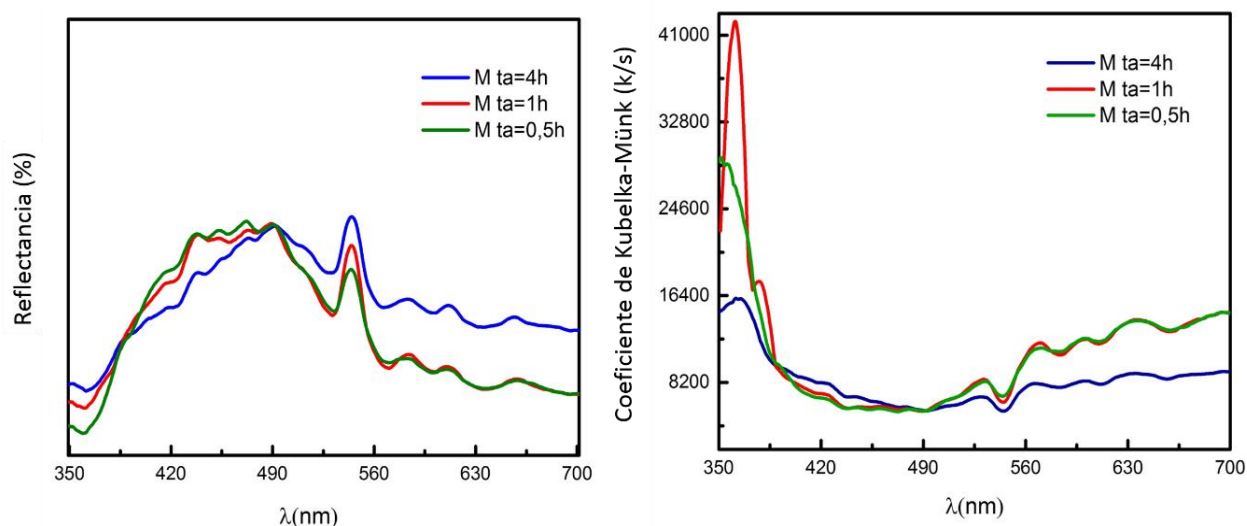
Al emplear la ecuación de Scherrer, en la determinación de tamaño de cristal se considera que el ensanchamiento del pico de difracción se debe solamente a la

contribución del tamaño de cristal y al error instrumental. Es decir, el material no presenta microdeformaciones.

El tamaño de partícula fue determinado a partir del pico de difracción (0 0 4) de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  para el ángulo  $2\theta = 37.79^\circ$ , resultando en un tamaño de cristalito de 23 nm.

### 3.2.3.5. Reflectancia difusa

Se realizaron estudios de reflectancia difusa sobre las MNTs- $\text{TiO}_2$  para evaluar la respuesta de absorción de la luz en el espectro UV-Vis, con la intención de contrastar o confirmar la información obtenida hasta el momento.



**Figura 33:** (a) Espectro de reflectancia difusa de las MNTs- $\text{TiO}_2$  a diferentes tiempos de anodizado. (b) representación del coeficiente de Kubelka-Munk.

La figura 33a muestra los espectros de reflectancia difusa UV-visible de las MNTs- $\text{TiO}_2$  obtenidas bajo diferentes condiciones (membranas con diferentes tiempos de anodizado), colocadas en un portamuestra todas a la misma distancia del detector.

Las muestras con diferentes tiempos anodizados tienen un comportamiento similar, con un borde de absorción en longitudes de onda de alrededor de 400 nm, lo que se atribuye a las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción perteneciente al  $\text{TiO}_2$ .

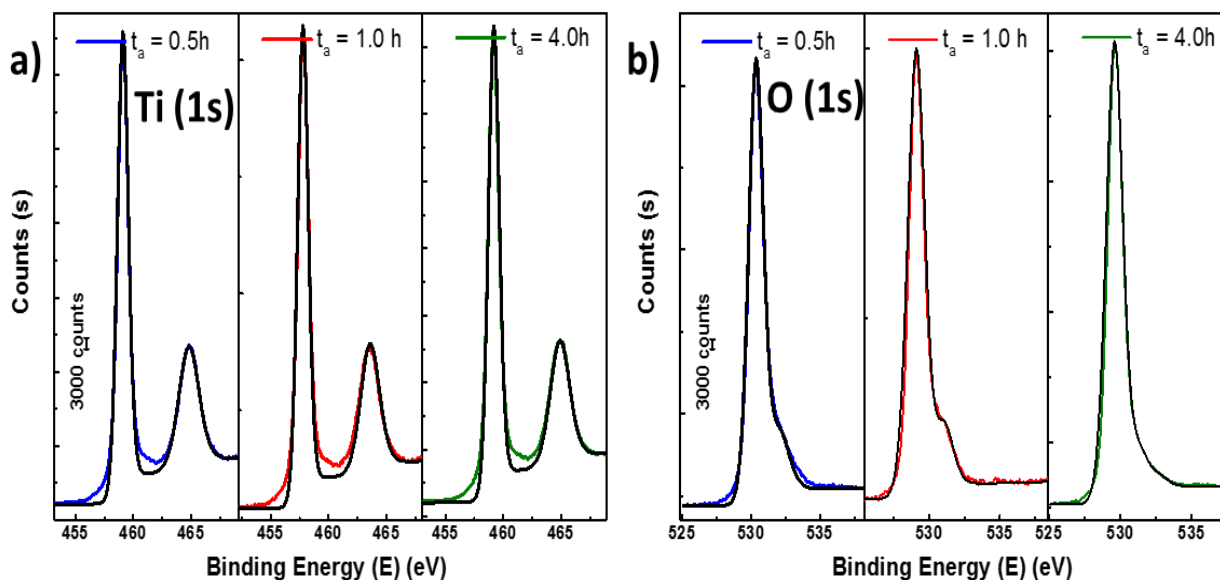
Esta observación se hace más clara en la representación del coeficiente de Kubelka-Munk (Figura 33b).

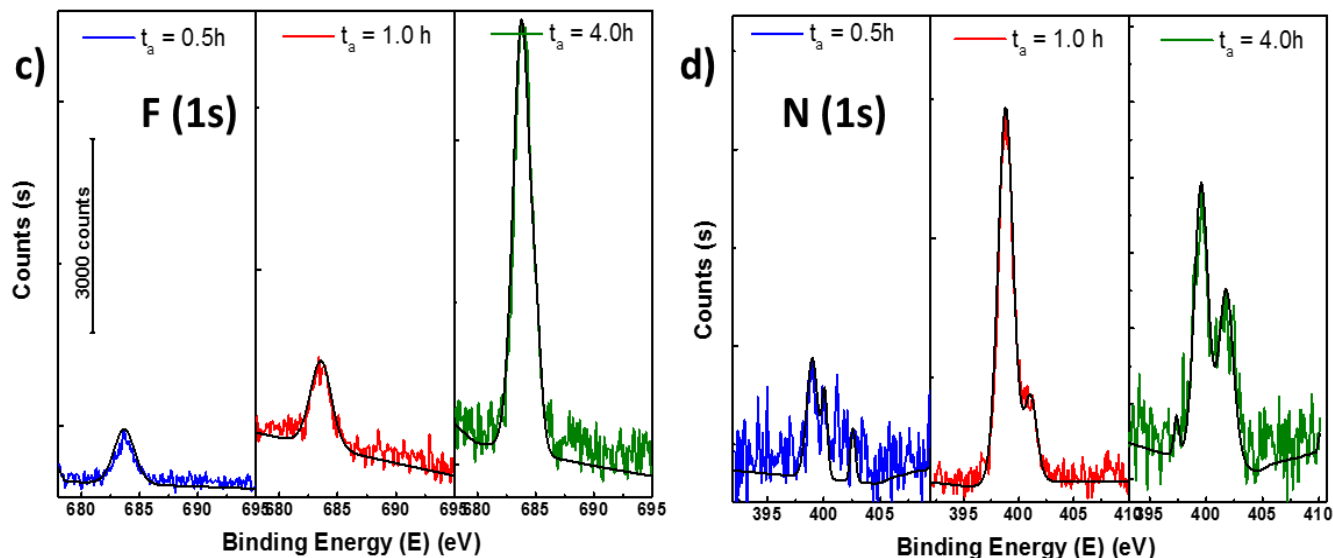
Es importante notar que la membrana con  $t_{a1} = 1$  h muestra una mayor absorción en esta región, mientras que el que tiene  $t_{a1} = 4$  h tiene una pequeña absorción. Sin embargo, las membranas con  $t_{a1}$  más corto exhiben una mayor absorción en la región visible del espectro lo cual podría provenir de la captación de elementos del baño de anodización que causa un efecto dopante, tal como se describe más detalladamente con mediciones XPS [97].

### 3.2.3.6. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X.

Las mediciones de XPS se realizaron con el fin de estudiar la composición de la superficie y los estados químicos de las membranas. Los espectros adquiridos se muestran en la Figura 34.

Respecto a las posiciones del Ti (Figura 34a), se observa una diferencia interesante en la muestra con  $t_{a1} = 1$  h, ya que los picos Ti 2p<sup>3</sup> y Ti 2p<sup>1</sup> se desplazan a 45.8 y 463.6 eV en comparación con los 459.1 y 464.8 eV que normalmente se reportan [98].



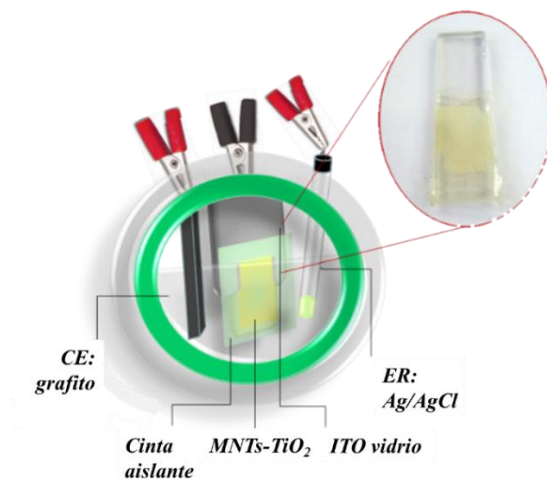


**Figura 34:** Espectro XPS de las MNTs-TiO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de anodizado a) Ti (2p), b) O (1s), c) F (1s) y, d) N (1s).

El pico O (1s) en la Figura 34b es asimétrico para todas las condiciones y se deconvolucionan en dos aportaciones a 530.4 y 531.5 eV, las cuales se atribuyen al oxígeno de la red y grupos hidroxilo / agua. Sin embargo, las muestras anodizadas durante 1 y 4 h difieren en la energía de enlace observándose picos en 529.1 y 530.6 eV, y 529.6 y 531.3 eV, respectivamente. Además, el espectro de F (1s) se muestra en la Figura 34c, donde para todas las muestras el pico se centra en 683.7 eV y se atribuye a la formación de fluoruros metálicos ( $\equiv\text{Ti-F}$ ) [98]. También está clara la mayor intensidad para la muestra  $t_{a1} = 4$  h que también mostró un color más amarillento (Figura 26c) y se sugiere que sea debido a una mayor concentración de F. Por último, en la Figura 34d las señales N (1s) se puede observar a  $399.6 \pm 0.4$  eV y  $401.3 \pm 0.3$  eV, que se han dirigido anteriormente a N<sub>2</sub> o a enlaces moleculares quimisorbidos Ti-N-O. Estas observaciones sirven para demostrar que el tiempo de anodizado juega un papel importante en la composición final de los anodizados.

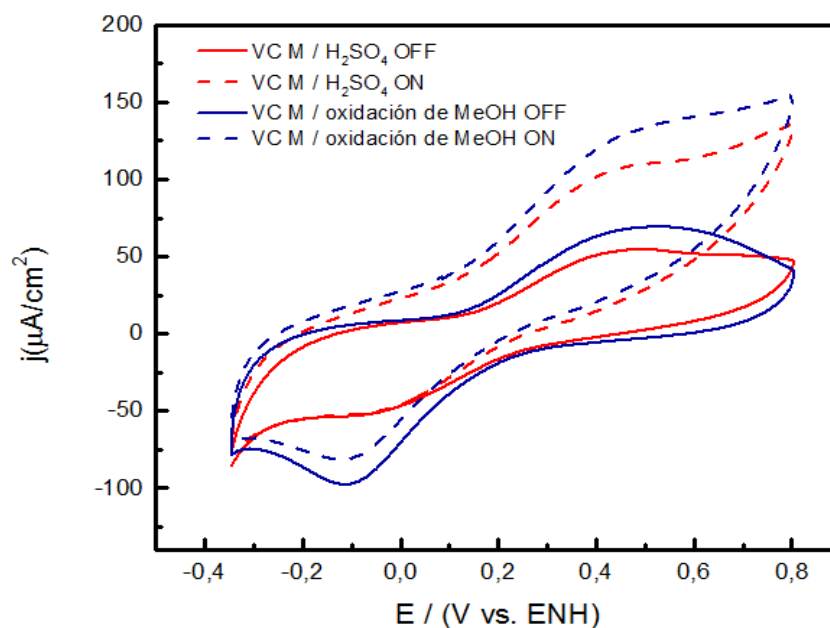
### 3.2.4. Caracterización fotoelectroquímica.

Las membranas también fueron evaluadas electroquímicamente, basándonos en los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas, en términos de fragilización, morfología y absorción de luz, se prefirió la MNTs-TiO<sub>2</sub> con  $t_{a1} = 1$  h para el desarrollo de los experimentos electroquímicos y fotoelectroquímicos.



**Figura 35:** Esquema de la celda electroquímica empleada. Amplificación: electrodo de trabajo empleado (MNTs / ITO vidrio).

La respuesta electroquímica de la membrana soportada sobre ITO vidrio se determinó mediante VC en medio ácido a una velocidad de barrido de 50 mV/s, las mediciones se realizaron bajo oscuridad y en presencia de luz UV.



**Figura 36:** Voltamperometría cíclica del electrodo de MNTs-TiO<sub>2</sub> soportada en ITO en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.5 M MeOH / 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $v = 50$  mV/s.

Del análisis de los resultados se puede apreciar que la respuesta electroquímica en perfil ácido de la membrana soportada en ITO posee un comportamiento diferente en comparación con la clásica respuesta electroquímica de los nanotubos soportados en la lámina de titanio (Figura 16a). La pérdida de la capacitancia a valores de potencial más

bajos disminuye drásticamente, lo que podría atribuirse al contacto óhmico entre las membranas y el sustrato ITO.

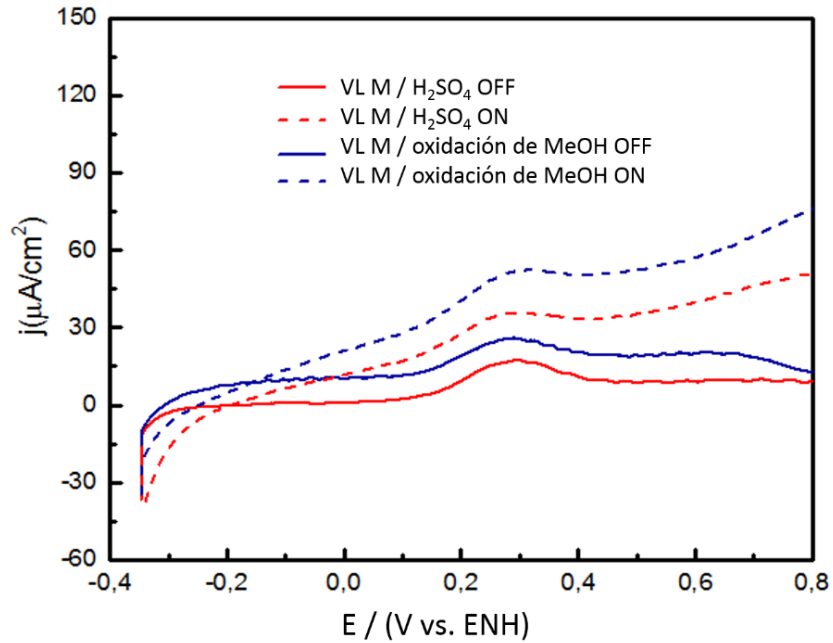
Como se observa en las imágenes MEB (Figura 28), el fondo de los tubos tiene regiones parcialmente abiertas, lo que podría producir una colección electrónica más rápida mediante una resistencia a la transferencia de carga reducida a este sistema, gracias a la ausencia de una capa anódica secundaria de  $\text{TiO}_2$  [99].

Sin embargo, el barrido de potencial muestra la señal típica para los portadores de cargas fotogenerados bajo la irradiación UV, donde se distingue un aumento de la densidad de corriente generada bajo estas condiciones. Por lo tanto, una transferencia de carga de electrones desde la membrana al ITO es posible a pesar de la pérdida de capacitancia para estos electrodos, lo que sugiere que estas membranas se pueden utilizar para aplicaciones electroquímicas.

Si la polarización disminuye a potenciales inferiores a  $-0.4 \text{ V}$  vs ENH, se produce la evolución de  $\text{H}_2$  ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ), con su correspondiente onda de oxidación después de invertir la dirección de escaneo.

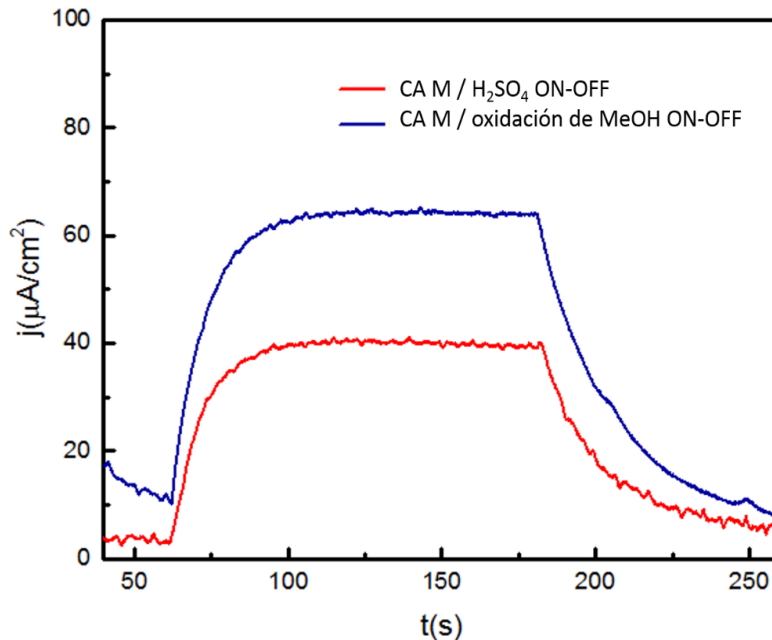
Los voltamperogramas de barrido lineal mostrados en la Figura 37 indican un comportamiento similar al observado en las VC. Aquí, un hombro de potencial se desarrolla alrededor de  $0.27 \text{ V}$  vs ENH, lo que podría atribuirse a los posibles estados de trampa, según lo observado por otros autores [98].

Este mismo comportamiento también se observa en las CV con un potencial cambio y ensanchamiento de la señal, posiblemente debido a la velocidad de exploración más rápida. De nuevo, la ganancia de fotocorriente se observa con la irradiación con luz UV en presencia y ausencia de MeOH, en la zona distante del potencial de separación del portador de carga (en potenciales más positivos) se observa un aumento de la fotocorriente



**Figura 37.** Voltamperometrías lineales ( $v=5\text{ mV/s}$ ). Potencia de irradiación =  $20\text{ mW/cm}^2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0.5\ \text{M}$  y  $0.5\ \text{M MeOH} / 0.5\ \text{M H}_2\text{SO}_4$ .

La CA realizada a  $0.2\ \text{V}$  vs  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  (Figura 38) corroboró el bien conocido efecto de duplicación de la corriente., siendo la diferencia máxima obtenida  $42.76\ \mu\text{A} / \text{cm}^2$  para el perfil ácido y  $63.85\ \mu\text{A} / \text{cm}^2$  para la oxidación metanólica.



**Figura 38.** Cronoamperometría de  $\text{MNTs-TiO}_2$  ( $t_a=1\ \text{h}$  a  $E_2=160\ \text{V}$ ) en medio ácido y oxidación de metanol a un potencial de  $0.2\ \text{V}$  vs  $\text{Ag} / \text{AgCl}$ .

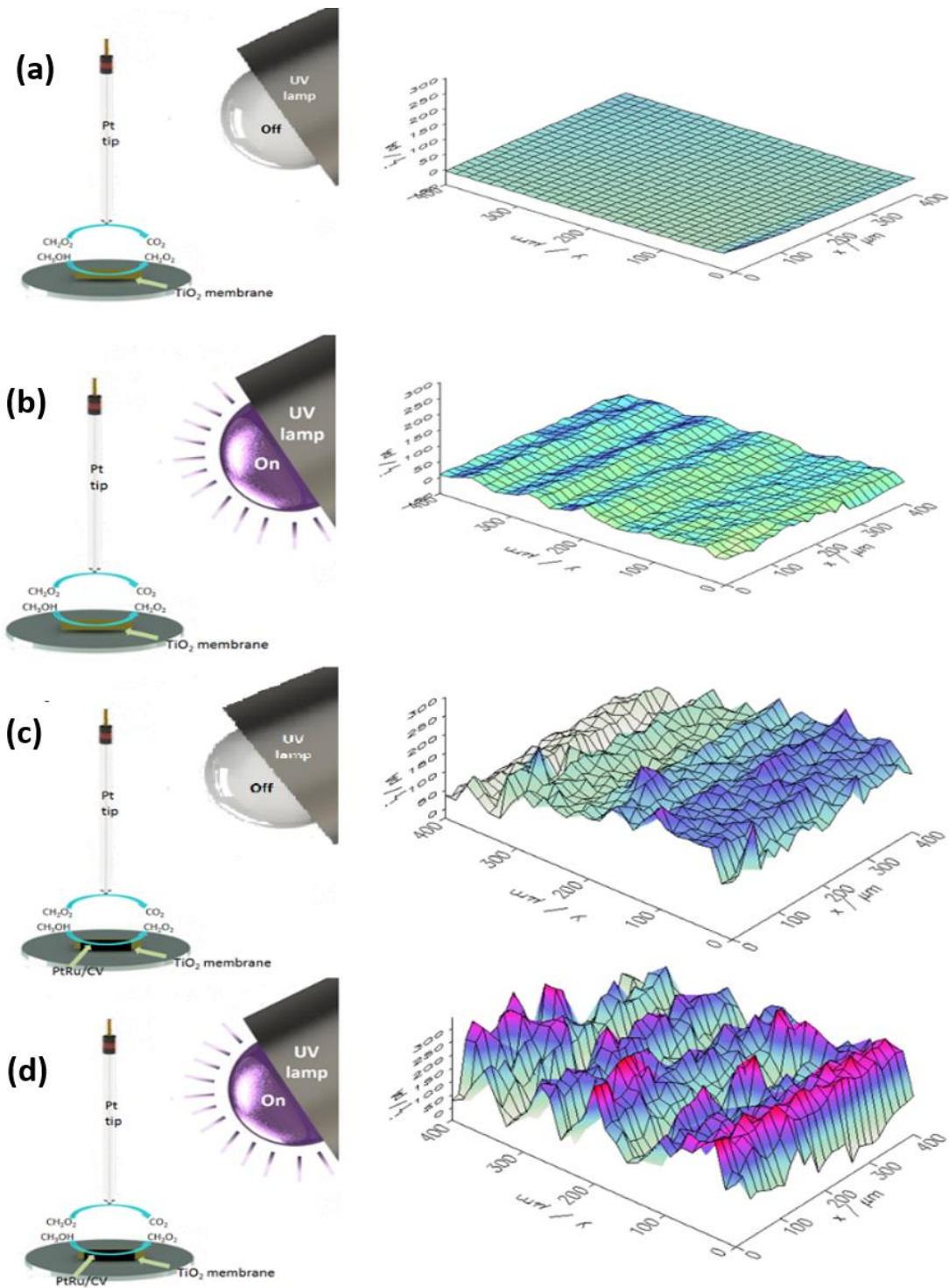
### ***Microscopía Electroquímica de Barrido.***

La Figura 39a muestra la evaluación de la MNTs-TiO<sub>2</sub> en presencia de metanol 0.5 M en medio ácido y sin aplicar luz ultravioleta (375 nm, intensidad), donde no se observó un gran cambio de corriente en la superficie, porque la membrana no oxida el metanol sin luz UV por lo que el ácido fórmico no se genera, y consecuentemente no es detectado por el Pt (UME). Cuando se irradia con UV, se observa un ligero aumento en la corriente de 25 pA (Figura 39b) debido a los portadores de carga foto-generados.

Cuando las nanopartículas de Pt-Ru se depositan sobre la superficie de la membrana en la oscuridad (Figura 39c), hay un aumento de la densidad de corriente a través de la superficie analizada (400x400 μm) con zonas (color azul) donde una corriente máxima de 150 pA, 300 pA en algunas zonas (rosa) cuando se irradia con UV (Figura 39d). Teniendo en cuenta el paso del eje x / y para la punta (20 μm), se puede observar una homogeneidad generalizada en términos de densidad de corriente que se observa mejor en la figura 39a y 39b.

El sistema Pt-Ru / MNTs-TiO<sub>2</sub> al ser iluminado muestra un comportamiento interesante suscitado por la interacción entre el efecto fotocatalítico de la MNTs-TiO<sub>2</sub> y el Pt-Ru, donde la corriente aumenta bruscamente en algunas zonas mientras que otras no presentan la misma ganancia. Esto último puede entenderse debido a la aglomeración del electrocatalizador por la tinta o incluso por obstrucción debido al exceso local de nafi3n, ya que la MNTs-TiO<sub>2</sub> muestra una superficie de respuesta más regular lo que evidencia que supera el problema de contacto 3hmico. De forma más interesante, este enfoque demuestra indirectamente la acci3n oxidante de los orificios foto-generados en MeOH mediante la reoxidaci3n de los productos parciales de oxidaci3n, los cuales s3lo pueden ser activos cuando una recombinaci3n es superada por la recolecci3n efectiva de electrones sobre el sustrato de MNTs-TiO<sub>2</sub> debido a la polarizaci3n.





**Figura 39:** Representación experimental de la técnica e imágenes SECM obtenidas de la MNTs-TiO<sub>2</sub> usando 0.5 M MeOH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: (a) sin luz ultravioleta, (b) con luz ultravioleta, (c) con nanopartículas Pt-Ru / C depositadas y sin luz ultravioleta y (d) Con nanopartículas Pt-Ru / C depositadas y luz ultravioleta. Área analizada de 400x400  $\mu\text{m}$ . Potencial de la punta: 0.6 V, 25  $\mu\text{m}$  de diámetro Pt (UME), con incrementos de 15  $\mu\text{m}$ .

## **Conclusiones**

En este estudio se demostró la factibilidad de uso de la técnica de anodizado electroquímico para sintetizar MNTs-TiO<sub>2</sub> a partir de Ti metálico, las cuales fueron caracterizadas para evaluar su empleo como fotoánodos en celdas de combustible microfluídicas.

En términos de morfología, se comprobó la conformación tubular altamente organizada por medio de estudios MEB. También se comprobó la influencia determinante de los parámetros de síntesis en las longitudes características de los tubos; como el  $t_{a1}$ , concluyéndose que a mayores tiempos se obtienen estructuras más largas, mientras que los diámetros parecen estar más influenciados por el  $t_{a2}$  (ver figura 26). Esto se encuentra respaldado por los reportes previamente obtenidos dentro del grupo de trabajo.

La estructura de las membranas fue observada por medios de DRX, donde se observa que la fase anatasa fue inducida selectivamente por los tratamientos térmicos utilizados (ver figura 32), al igual que la microscopía Raman (ver figura 31), donde en ninguno de los casos se observaron fases diferentes a la anatasa. El tratamiento de los difractogramas permitió conocer el tamaño de cristalita; usando la ecuación de Debye-Scherrer, siendo de 23 nm. De igual manera, se observó un crecimiento preferencial en el plano (0 0 4) a través del pico característico que aparece a 37.8 ° (2 $\theta$ ), el cual ha sido reportado como uno de los más activos para procesos de fotocatalíticos, confirmando la idoneidad para su empleo en aplicaciones basadas en este fenómeno.

La composición fue comprobada por medio de EDX donde, se puede observar que se obtiene la estequiometría del TiO<sub>2</sub>. Algunas trazas no cuantificadas fueron identificadas por medio de XPS, donde se aprecia la inserción de F en la estructura del material, lo cual tiende a incrementar con el  $t_{a1}$ . Igualmente, esto es apreciable en la coloración de las membranas, las cuales incrementan su color amarillento a mayores  $t_{a1}$ . Otros autores han reportado observaciones similares al dopar de manera expresa el material con la intención de modificar sus propiedades ópticas [98], para verificar estas variaciones se utilizó Reflectancia Difusa, cuyos resultados reflejan un pequeño corrimiento al rojo en el borde de absorción del material, derivando en una mejora de aprovechamiento de los fotones de menor energía. Acompañado del F, se comprobó la presencia de N en las

membranas y en mayor abundancia a  $t_{a1} = 1$  h, el cual también se ha utilizado para la modulación de estas propiedades.

Finalmente, la factibilidad de uso de las MNTs-TiO<sub>2</sub> como fotoánodos para las celdas de combustible microfluídicas se evaluó por medios electroquímicos. La respuesta electroquímica, a través de VC, y VL demostró que la técnica de transferencia a otros sustratos es factible mediante la adhesión con Nafión, acompañado de una aparente pérdida de capacitancia observada a polarizaciones más catódicas al OCP. La colección de electrones fotogenerados mediante iluminación UV en el sustrato colector fue observada en las VC y VL, además de la capacidad de foto-oxidar moléculas orgánicas mediante la duplicación de corriente en las CA. Y por último, la homogeneidad y la preservación del efecto foto y electrocatalítico se confirmaron con SECM (ver figura 39).

Por tanto, las membranas son idóneas para transferirlas y usarlas con diferentes sustratos como ITO vidrio y PET y sugieren a las MNTs-TiO<sub>2</sub> como un prometedor fotocatalizador en dispositivos que podrían beneficiarse de la interacción sinérgica de la estimulación de la luz y la modificación electrocatalítica, confiriéndole al sistema ventajas adicionales de flexibilidad y transparencia. Sin embargo, es necesario mejorar la interacción entre el soporte conductor y la membrana de nanotubos.

## ***Perspectivas.***

1. Mejorar la respuesta electroquímica del electrodo de trabajo compuesto por las MNTs-TiO<sub>2</sub> / sustrato conductor realizando modificaciones en el contacto eléctrico (Aumentar el área de transferencia electrónica).
2. Estudiar la interacción de las membranas flexibles y transferibles de NTs-TiO<sub>2</sub> con diferentes materiales electrocatalíticos de interés (flores de Pt, nanocubos Pd/Co, etc).
3. Determinar la interacción de nuestro fotoánodo modificado con electrocatalizadores ante diferentes combustibles y condiciones, mediante el uso de espectroscopia electroquímica diferencial de masas o la de infrarrojo in-situ, que nos permitiría conocer los productos de reacción bajo las condiciones de oscuridad o iluminación.
4. Cuantificar de manera diferencial los aportes de las reacciones electroquímicas y aquellas foto-estimuladas para conocer el grado de contribución particular, lo cual permitiría producir materiales desarrollados con características específicas para la aplicación definida.
5. Evaluar el comportamiento electroquímico de las interfaces de electrodo-electrólito mediante la técnica de Impedancia electroquímica lo cual sería útil en la interpretación de los fenómenos que ocurren durante la electrocatálisis.
6. Aplicar los fotoelectrodos modificados con electrocatalizadores en un prototipo de celda de combustible bajo condiciones de iluminación solar y oscuridad.

## Referencias

- [1] Polo AS. Pt-Ru-TiO<sub>2</sub> photoelectrocatalysts for methanol oxidation. *Journal of Power Sources* 2011;196(2):872-6.
- [2] Donaldson L. Solar energy fuelled up: *Energy. Materials Today* 2011;14 (3):67-.
- [3] Mekhilef S, Saidur R, Safari A. A review on solar energy use in industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011;15 (4) 1777-90.
- [4] Mul G, Schacht C, Swaaij WPMv, Moulijn JA. Functioning devices for solar to fuel conversion. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2011
- [5] Pasqualetti MJ, Haag S. A solar economy in the American Southwest: Critical next steps. *Energy Policy* 2011;39 (2):887-93.
- [6] Barbir F. *PEM Fuel Cells Theory and Practice*. London, UK: Elsevier; 2005.
- [7] Larminie J, Dicks A. *Fuel Cells Systems Explained*. second edition ed. Chichester, England 2003.
- [8] Saha MS, Li R, Sun X. Composite of Pt-Ru supported SnO<sub>2</sub> nanowires grown on carbon paper for electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochemistry Communications* 2007;9:2229-34.
- [9] Frelink T, Visscher W, van Veen JAR. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1995;382:65-72.
- [10] Gao H, Liao S, Zeng J, Xie Y. Platinum decorated Ru/C: Effects of decorated platinum on catalyst structure and performance for the methanol oxidation reaction. *Journal of Power Sources* 2011;196:54-61.
- [11] Huang S-Y, Yeh C-T. Promotion of the electrocatalytic activity of a bimetallic platinum-ruthenium catalyst by repetitive redox treatments for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 2011;195:2638-43.
- [12] Zhang H, Zhou W, Du Y, Yang P, Wang C, Xu J. Enhanced electrocatalytic performance for methanol oxidation on Pt-TiO<sub>2</sub>/ITO electrode under UV illumination. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35:13290-7.
- [13] Hwang KS, Yang M, Zhu J, Grunes J, Somorjai GA. The molecular mechanism of the poisoning of platinum and rhodium catalyzed ethylene hydrogenation by carbon monoxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2003;204-205:499-507.

- [14] Jarvi TD, Sriramulu S, Stuve EM. Reactivity and extent of poisoning during methanol electro-oxidation on platinum (100) and (111): A comparative study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1998;134:145-53.
- [15] Ponrouch A, Garbarino S, Guay D. Effect of the nanostructure on the CO poisoning rate of platinum. *Electrochemistry Communications* 2009;11:834-7.
- [16] CW X, PK S. Novel Pt/CeO<sub>2</sub>/C catalysts for electrooxidation of alcohols in alkaline media. *Chemical Communications* 2004:2238-9.
- [17] DB K, HJ C, YK L, HH K, HI L. Preparation of Pt/NiO-C electrocatalyst and heat-treatment effect on its electrocatalytic performance for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35:313-20.
- [18] Chen QW, Xu DS, Wu ZY, Liu ZF. Free-standing TiO<sub>2</sub> nanotube arrays made by anodic oxidation and ultrasonic splitting. *Nanotechnology* 2008;19:365708 (5pp).
- [19] T I, Z S, N F, SI Y, K. Y. Substoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications* 2005;7.
- [20] Trasatti S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1972;39:163–84.
- [21] Brülle T, Denisenko A, Sternschulte H, Stimming U. Catalytic activity of platinum nanoparticles on highly boron-doped and 100-oriented epitaxial diamond towards HER and HOR. *Phys Chem* 2011;13:12883–91.
- [22] Prabhuram J, Zhao TS, Wong CW, Guo JW. Synthesis and physical/electrochemical characterization of Pt/C nanocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* 2004;134:1–6.
- [23] Alonso-Vante N. *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*. Buenos Aires, 2003.
- [24] Lamy\* C, Coutanceau C. Chapter 1: Electrocatalysis of Alcohol Oxidation Reactions at Platinum Group Metals. In: *Catalysts for Alcohol-Fuelled Direct Oxidation Fuel Cells* 2012.
- [25] Aricò AS, Baglio V, Antonucci V. Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives. In: *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*; 2009.
- [26] Aricò AS, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells* 1 2001;2:133-61.

- [27] Christensen PA, Hamnett A, Troughton GL. *An International Journal Devoted to all Aspects of Electrode Kinetics, Interfacial Structure Properties of Electrolytes, Colloid and Biological Electrochemistry* The role of morphology in the methanol electro-oxidation reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1993;362 (1):207-18.
- [28] Gonzalez ER, Mota-Lima A. *Catalysts for Methanol Oxidation*. In: Corti RH, Gonzalez RE (eds) *Direct Alcohol Fuel Cells: Materials, Performance, Durability and Applications* 2014.
- [29] Macak JM, Taveira LV, Schmuki P. Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized Titania nanotubes by Ti anodization. *Journal of Electroceramics* 2006;16:29–34.
- [30] Henry CR, Chapon C, Giorgio S, Goyhenex C. *Size Effects in Heterogeneous Catalysis Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films: Towards an Understanding of Microscopic Processes in Catalysis*. . Dordrecht 1997.
- [31] Hayden BE, Pletcher D, Rendall ME, Suchsland J-P. CO Oxidation on Gold in Acidic Environments: Particle Size and Substrate Effects. *The Journal of Physical Chemistry C* 1 2007;11 (45):17044-51.
- [32] Finklea HO. *Semiconductor electrode concepts and terminology*. *Studies in Physical and Theoretical Chemistry* (1988)
- [33] Xu CW, Shen PK. Novel Pt/CeO<sub>2</sub>/C catalysts for electrooxidation of alcohols in alkaline media. *Chemical Communications* 2004:2238-9.
- [34] Ruiz-Camacho B, Santoyo HHR, Medina-Flores JM, Álvarez-Martínez O. Platinum deposited on TiO<sub>2</sub>-C and SnO<sub>2</sub>-C composites for methanoloxidation and oxygen reduction. *Electrochimica Acta* 2014;120:344-9.
- [35] Neumann-Spallart M. Aspects of Photocatalysis on Semiconductors: Photoelectrocatalysis. *Chimia* 2007;61:806-9.
- [36] Carp O, Huisman CL, Reller A. *Progress in Solid State Chemistry* (2004) 32 33-177.
- [37] Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. *Catalysis Today* (2009) 147:1–59.
- [38] Konstantinou IK, Sakkas VA, Albanis TA. *Water Research* (2002) 36:2733-42.
- [39] Gaya UI, Abdullah AH. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2008;9:1–12.
- [40] Chen X, Mao SS. *Chemical Reviews* 2007; 107:2891-959.
- [41] Fox MA, Dulay MT. *Chemical Reviews* 1993;93 341-57.

- [42] Daghrir R, Drogui P, Robert D. *Industrial and Engineering Chemical Research* 2013;52
- [43] Hernández-Alonso MD, Fresno F, Suárez S, Coronado JM. *Energy and Environmental Science* 2009 2:1231-57.
- [44] Fresno F. *Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> nanocristalino dopado con Sn* 2006.
- [45] Kamat PV. *Chemical Reviews* 1993;93:267-300.
- [46] Mills A, Hunte SL. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 108 1-35.
- [47] Linsebigler A, Lu G, Jr JTY. *Chemistry Reviews* 1995;95:735-58.
- [48] Macwan DP, Dave PN, Chaturvedi S. *Journal of Material Science* 46 2011:3669-86.
- [49] Theo WY, Scott JA, Amal R. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2012 3 629-39.
- [50] Kubacka A, Fernández-García M, Colón G. *Chemical Reviews*. 2012;112:1555-614.
- [51] Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. *Surface Science Reports* 2008;63:515-82.
- [52] Asahi HR, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. *Science* 2001;13:269-71.
- [53] Herrmann M, Duchamp C, Karkmaz M, Lachheb H, Puzenat E, Guillard C. *Journal of Hazardous Materials* 2007;146:624–9
- [54] Bahnemann D, Monig J, Chapman R. *J Phys Chem* 1987;91:3782.
- [55] Driessen M, Grassian V. *J Phys Chem* 1998;102:1418.
- [56] Park H, Choi W. *J Phys Chem* 2003;107:3885.
- [57] Mahapatro A, Ghosh S. *Appl Phys Lett* 2002;80:4840.
- [58] Raskó J, Kecskés T, Kiss J. *Journal of Catalysis* 2004;224:261.
- [59] wei J, Iglesia E. *J Phys ChemB* 2004;108:4094.
- [60] Keller V, Bernhardt P, Garin F. *Journal of Catalysis* 2003;215:129.
- [61] Yamakata A, Ishibashi T, Onishi H. *J Phys Chem* 2001;105:7258.
- [62] Albu SP, Ghicov A, Macak JM, Hahn R, Schmuki P. *Self-organized, freestanding TiO<sub>2</sub> nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications. Nano Letters* 2007;7:1286–9.
- [63] Rustom A, Saffrich R, Markovic I, Walther P, Gerdes HH. *Nanotubular highways for intercellular organelle transport. Science* 2004;303 1007–10.



- [64] Lin J, Chen JF, Chen XF. Facile fabrication of free-standing TiO<sub>2</sub> nanotube membranes with both ends open via self-detaching anodization. *Electrochemistry Communications* 2010;12 1062–5.
- [65] Liu G, Wangn K, Hoivik N, Jakobsen H. Progress on free-standing and flow-through TiO<sub>2</sub> nanotube membranes. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2012;98 24-38.
- [66] Singh S, Festin M, Barden WRT, Xi L, Francis JT, Kruse P. Universal method for the fabrication of detachable ultrathin films of several transition metal oxides. *ACS Nano* 2008;2:363–73.
- [67] Shin Y, Lee S. A free standing membrane of highly ordered anodic ZrO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Nanotechnology* 2009;20 105301 (5pp).
- [68] Kant K, Losic D. A Simple Approach for Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Through-Hole Morphology. *Physica Status Solidi (RRL)—Rapid Research Letters* 2009;3:139-41.
- [69] Wang J, Lin Z. Freestanding TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization. *Chemistry of Materials* 2008;20 1257–61.
- [70] Paulose M, Prakasam HE, Varghese OK, Peng L, Popat KC, Mor GK, et al. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays of 1000mm length by anodization of titanium foil: phenol red diffusion. *Journal of Physical Chemistry C* 2007;111 14992–7.
- [71] Fang D, Huang KL, Liu SQ, Luo ZP, Qing XX, Zhang QG. High-density NiTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubes synthesized through sol-gel method using wellordered TiO<sub>2</sub> membranes as template, *Journal of Alloys and Compounds*. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;498:37–41.
- [72] Lin CJ, Yu YH, Liou YH. Free-standing TiO<sub>2</sub> nanotube array films sensitized with CdS as highly active solar light-driven photocatalysts. *Applied Catalysis B* 2009;93 119–25.
- [73] Chen QW, Xu DS. Large-Scale, noncurling, and free-standing crystallized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for Dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* 2009;113 6310–4.
- [74] Zhong QS, Wang DW, Li F, Lu GQ, Cheng HM. Preparation of freestanding transparent titania nanotube array membranes. *Chinese Journal of Materials Research* 2009;23 118–22.
- [75] Grimes CA, Mor GK. *TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays. Synthesis, properties, and applications*. London: Springer.

- [76] Shankar K, Mor GK, Grimes CA. Highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube-arrays up to 220mm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology* 2007;18 065707 (11pp).
- [77] Guan DS, Fang HT, Lu HF, Sun T, Li F, Liu M. Preparation and doping of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube array. *Progress in Chemistry* 2008;20:1868–79.
- [78] Albu SP, Ghicov A, Macak JM, Hahn R, Schmuki P. Self-organized, freestanding TiO<sub>2</sub> nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications. *Nano Letters* 2007;7 1286–9.
- [79] Kaneco S, Chen YS, Crittenden JC. Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: impact of current density and solution conditions. *Scripta Materialia* 2007;56 373–6.
- [80] Park H, Kim W, Jeong H, Lee J, Kim H, Choi W. Fabrication of dyesensitized solar cells by transplanting highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2011;95 184–9.
- [81] Lei BX, Liao JY, Zhang R, Wang J, Su CY, Kuang DB. Ordered crystalline TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on transparent FTO glass for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* 2010;114:15228–33.
- [82] Ju J, Shi Y, Wu D. TiO<sub>2</sub> nanotube supported PdNi catalyst for methanol electro-oxidation. *Powder Technology* 2012;230:252-6.
- [83] Frelink T, Visscher W, Veen JARv. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1995;382(1-2):65-72.
- [84] Gao H. Platinum decorated Ru/C: Effects of decorated platinum on catalyst structure and performance for the methanol oxidation reaction. *Journal of Power Sources* 2011;196(1):54-61.
- [85] Jankulovska M, Berger T, Wong SS, Gómez R, Lana-Villarreal T. *ChemPhysChem* 2012;13:3008-17.
- [86] Jia R, Dai D, Lian S, Han X, Song H. Facile synthesis and enhanced magnetic, photocatalytic properties of one-dimensional Ag@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>. *Appl Surf Sci* 2017;392:268.
- [87] Ju J, Shi Y, Wu D. *Powder Technology* 2012;230:252-6.
- [88] Li W, Corradini D, Body M, Legein C, Salanne M, Ma J, et al. *Chemistry of Materials* 2015; 27:5014-9.

- [89] Mor GK, Varghese OK, Maggie Paulose, Shankar K, Grimes CA. A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2006;90:2011-75.
- [90] Real JAD. Síntesis y caracterización de la actividad foto/electrocatalítica de electrodos de ánodos Pt /TiO<sub>2</sub> nanotubos y Ni/TiO<sub>2</sub> nanotubos en celdas de combustible microfluídicas de metanol: CIDETEQ; 2016.
- [91] Wang D, Liu L. Continuous Fabrication of Free-Standing TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Membranes with Controllable Morphology for Depositing Interdigitated Heterojunctions. *Chem Mater* 2010;22:6656–64.
- [92] Hardcastle FD. Raman Spectroscopy of Titania (TiO<sub>2</sub>) Nanotubular Water-Splitting Catalysts. *Journal of the Arkansas Academy of Science* 2011;65:43-8.
- [93] Tanaka K, Capule MFV, Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters* 1991;187:73-6.
- [94] Acevedo-Pena. P, Gonzalez F, Gonzalez G, Gonzalez I. The effect of anatase crystal orientation on the photoelectrochemical performance of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014;16 (47):26213-20.
- [95] Wang M, Ioccozi J, Sun L, Lin C, Lin Z. *Energy Environ Sci* 2014;7:2183.
- [96] Monllor-Satoca D, Lana-Villarreal T, Gómez R. *Langmuir* 2011;27:15312-21.
- [97] Fabregat-Santiago F. High Carrier Density and Capacitance in TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Induced by Electrochemical Doping. *Journal of the American Chemical Society* 2008;130(34):11312-6.

# *Productos científicos*



## Evaluation of flexible and transferable TiO<sub>2</sub> nanotube membranes as electrocatalyst support for methanol photoelectrooxidation.

Received 00th January 20xx,  
Accepted 00th January 20xx

G. C. Dubed-Bandomo,<sup>a</sup> J. A. Díaz-Real,<sup>a</sup> J. Galindo-de-la-Rosa,<sup>a</sup> E. Ortiz-Ortega<sup>b</sup> and L. G. Arriaga<sup>a</sup>

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

**TiO<sub>2</sub> nanotube membranes (TNM) are promising photoelectrocatalytic nanostructures. In the present work, surface homogeneity and electro-hole pair generation were assessed by scanning electrochemical microscopy on Pt-Ru supported TNM towards methanol photo-electrooxidation, suggesting the suitability of use in current technologies such as flexible sensors and microfluidic fuel cells.**

Among the various nanomaterials, TiO<sub>2</sub> nanotubes (NTs) are regarded as one of the most promising candidate for energy and environmental applications holding great potential due to its innocuity, low-cost, enhanced surface hydrophilicity and excellent physical and chemical stability [1-3]. Their high photocatalytic activity of NTs results from their specific surface area, crystallinity and porous structure [4,5]. Due to its bandgap, NTs require UV light irradiation to generate photo-induced charge carriers (electron-hole pairs) and such characteristic has been used in several fields such as alternative energy technologies, photocatalysis, solar cells, gas sensing<sup>9</sup> and photo-electrochemical cells [10-11]. However, a great challenge remains due to the nature of the synthesis process of NTs, since they are bound to the metallic Ti substrate and prevents from using the most efficient illumination configuration, substrate-electrode (S.E.) in photoelectrocatalytic applications.

With the current surface engineering development, cutting-edge morphologies in the nanometre scale can be tailored for specific applications. As support, TiO<sub>2</sub> has been used in the electrodes for microfluidic fuel cells to improve the performance of noble metal electrocatalyst like Pt and Pd, by modifying the electronic surface properties [6-8]. Such cells have evolved to the point of producing flexible assemblies, thus the possibility of incorporating a flexible TiO<sub>2</sub> membrane in

these systems represents a promising alternative to design next-gen devices that can be adapted to complicated topologies, such as in textiles, on-skin sensors and medical applications [9-12].

However, to the best of our knowledge, there are no reports the preparation of TNM modified with electrocatalytic materials; as a structured photocatalyst, to study its activity towards methanol electrooxidation. Therefore, in this work, we report the synthesis and characterization of TNMs that were assessed their photocatalytic activity towards methanol electrooxidation after being modified with PtRu electrocatalyst under UV light by scanning electrochemical microscopy (SECM) technique to verify electrical contact, homogeneity and photo-generated holes.

The preparation technique for the nanotubes was followed as reported by Grimes et al. [13] by electrochemical anodization and is detailed in ESI<sup>†</sup>. Briefly, a Ti sheet (99% purity, 0.127 mm thickness, Alfa-Aesar) and a stainless steel plate were immersed in a 0.1 M NH<sub>4</sub>F ethyleneglycol-based electrolyte with 2% w/w deionized water. The potential imposed between both electrodes was 60 V (E<sub>1</sub>) at different anodizing times (t<sub>a</sub>) from 0.5 to 4 h. The previously anodized sheets were sintered at 450 °C for 2 h and subsequently subjected to a second potential pulse of 160 V for 30 s (in identical conditions to the first anodization) in order to remove the nanotubes membrane.

The membranes obtained at different t<sub>a</sub> are semitransparent, were structurally free of cracks, mechanically resistant and flexible which favours their transfer onto a desired substrate. With increasing anodizing time the yellow coloration of the membrane becomes more intense, which is associated with a greater incorporation of fluorides, but still allows the passage of light with ease (Fig. 1a to c). In Fig. 1, the SEM images also show well-defined NTs-TiO<sub>2</sub> arrangements with a regular and ordered structure over the entire anodized area. These structures had an average outer diameter of 84 nm and the total length of the nanotubes varies depending on the applied anodizing time, obtaining nanotubes of 5, 13 and 31 μm in length for 0.5, 1 and 4 h respectively. The morphology at the lower face of the membrane varies with the increase of the anodizing time, the nanotubes are closed as the anodized layer is thicker, being partially open for t<sub>a</sub> = 1 h and almost totally closed at 4 h. This can be explained as a consequence of a thicker barrier layer which increases with t<sub>a</sub> as observed by several authors [14,15].

<sup>a</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Pedro Escobedo, Qro., C.P. 76703, México.  
E-mail: lgarriga@cideteq.mx

<sup>b</sup> Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado, Universidad Autónoma de Querétaro, Centro Universitario Cerro de las Campanas, Querétaro, Qro., C.P. 76010, México.

<sup>†</sup> Footnotes relating to the title and/or authors should appear here.

Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI: 10.1039/x0xx00000x

The EDS study (ESI) showed the presence of Ti and O elements from the anodic oxide, as well as possibly C from the electrolyte residues impregnated in the membrane, due to diffusion phenomena from the electrolyte to the amorphous

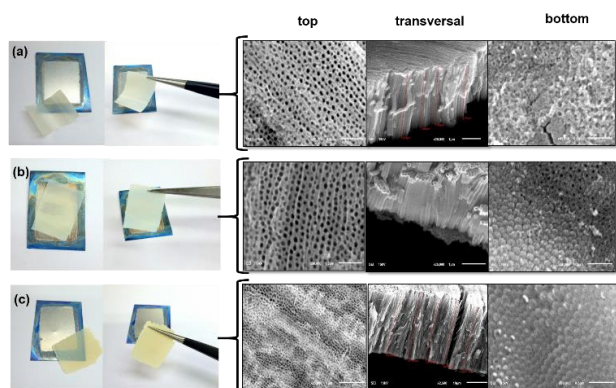


Figure 1. SEM images of the membranes with different anodizing times of 0.5, 1, 4 h respectively. At right show the top, transverse and bottom view of membrane, (a), (b) and (c), respectively.

layers of the nanotubes. The Raman spectroscopy (Fig. 2a) confirms the effect of the heat treatment on the crystallinity of the membranes. Here we observe that anatase occurs as the dominant phase, with characteristic bands at 635, 514, 396 and 197  $\text{cm}^{-1}$ , and a very intense and acute peak at 144  $\text{cm}^{-1}$ . Rutile phase peaks are not observed.

In the same way, the crystallinity was corroborated by XRD (Fig. 2b) where the diffractogram confirms that the crystalline phase present is anatase and also shows a very interesting preferential orientation for the crystalline plane (004) at  $2\theta =$

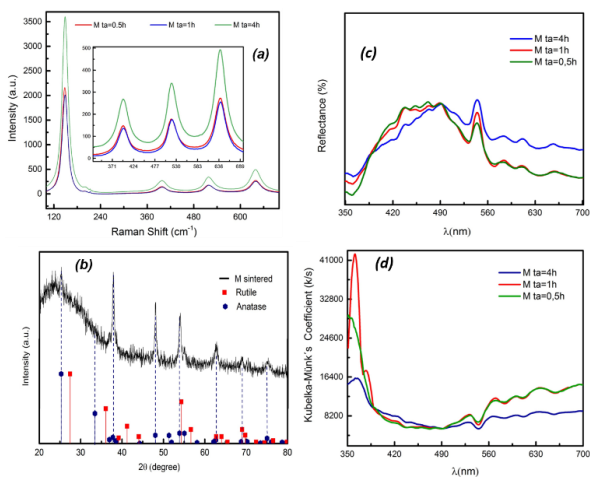


Figure 2 Physicochemical characterization of the membrane. (a) Raman spectroscopy, (b) XRD, (c) and (d) diffuse reflectance

37.8 °, which has been reported as an important photo-active plane [16]. The Fig. 2c shows the UV-visible diffuse reflectance spectrum of the membrane nanotubes. According to the results obtained for reflectance, the samples with different anodized times have a similar behavior, with an absorption edge at wavelengths around 400 nm, which is attributed to the electron transitions of the band of valence to the conduction band belonging to the  $\text{TiO}_2$ . This observation becomes clearer in the Kubelka Munk coefficient representation (Fig. 2d). It is

important to note that the TNM with  $t_a = 1\text{h}$  show a higher absorption in this region, while the one with  $t_a = 4\text{h}$  has a small absorption. However the membranes with shorter  $t_a$  exhibit an increased absorption in the visible region of the spectrum which might come from element uptake from the anodizing bath causing a dopant effect as described more detailed with XPS measurements [17].

XPS measurements were performed in order to study the surface composition and chemical states of the membranes and the acquired spectra are shown in Fig. 3. Regarding to the Ti positions, there is an interesting difference observed in the sample with  $t_a = 1.0\text{h}$ , since the Ti 2p3 and Ti 2p1 peaks are

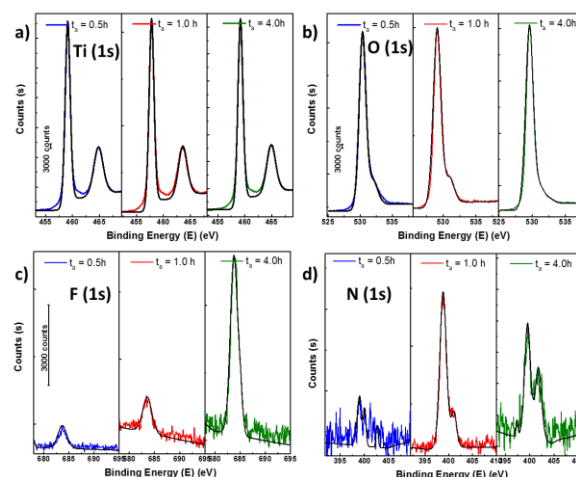


Figure 3: XPS spectra of NTs for a) Ti (2p), b) O (1s), c) F (1s) and d) N (1s)

shifted to 457.8 and 463.6 eV compared to the 459.1 and 464.8 eV where are typically expected [18]. The O(1s) peak in Fig. 3b is asymmetric for all the conditions, thus is deconvoluted in two contributions at 530.4 and 531.5 eV, and attributed to lattice oxygen and hydroxyl groups/water. However, the samples anodized for 1 and 4 h differ at the binding energies where these peaks were found at 529.1 and 530.6 eV, and 529.6 and 531.3 eV, respectively. Furthermore, the spectra for F(1s) is shown in Fig. 3c, where for all the samples the peak is centered at 683.7 eV and is ascribed to the formation of metal fluorides ( $\text{Ti-F}$ ) [19]. It is also clear the higher intensity for sample  $t_a = 4.0\text{h}$  which also showed a more yellowish color (Fig. 1a) due to a higher F concentration. Finally, in Fig. 3d the N(1s) signals can be observed at  $399.6 \pm 0.4\text{eV}$  and  $401.3 \pm 0.3\text{eV}$ , that have been previously addressed to molecularly chemisorbed  $\text{N}_2$  or Ti-N-O bonds [20,21].

The membranes were also evaluated electrochemically. In light of the previous observations in terms of embrittlement, morphology and light absorption, the TNM with  $t_a = 1.0\text{h}$  were preferred for the electrochemical and photoelectrochemical experiments. To study their electrochemical behavior and photocatalytic activity towards methanol electrooxidation, an electrochemical cell (Fig. 4a) equipped with a quartz window, a graphite and Ag|AgCl electrode were used as counter electrode and reference electrode, respectively. The evaluation was performed under darkness and UV light, illuminating with a 365 nm LED lamp with an effective irradiation power ( $I_0$ ) of 22.4  $\text{mW/cm}^2$  at the working electrode distance. The electrolyte was previously saturated with  $\text{N}_2$  in order to displace the dissolved  $\text{O}_2$ , because this molecule acts as a photo-generated electron



scavenger. The electrochemical behavior of sintered NTs electrodes was evaluated in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5M MeOH/0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The response of the membrane supported on a typical ITO glass is shown in the cyclic voltammogram (CV) (Fig. 4b) at a scanning rate of 50 mV/s.

The first impression is a different behavior compared to the classic electrochemical response of NTs supported on Ti foil [22]. The loss of the capacitance at lower potential values is sharply decreased which might be attributed to the ohmic contact between the membranes and the ITO substrate [23, 24]. As observed in the SEM images, the bottom of the tubes are open, which might produce a faster electronic collection by introducing a reduced charge transfer resistance to this system thanks to the lack of a secondary anodic layer of TiO<sub>2</sub> [25, 26]. However, the potential scan shows the typical signal for the photogenerated charge carriers under the UV irradiation where an increase of current density is observed. Thus, an electron charge transfer to the ITO is possible in spite of the loss of capacitance for these electrodes, suggesting that these membranes can be used for electrochemical applications [27].

If the polarization decreases to potentials lower than -0.4 V vs NHE, the evolution of H<sub>2</sub> takes place ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ), with its corresponding oxidation wave after reversing the scan direction. The linear sweep voltammograms shown in Fig. 4c denote a similar behavior to those observed in the CV. Here, a potential shoulder is developed at near 0.27 V vs NHE that might be attributed to possible trap states as observed by other authors [28]. It is also observed in the CVs a potential shift and

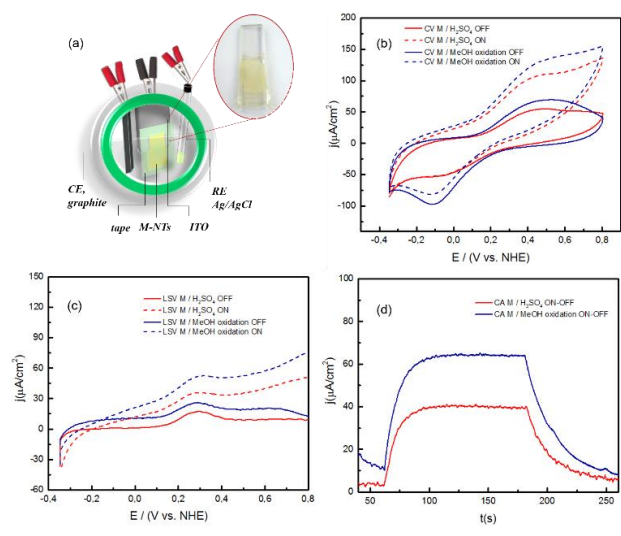


Figure 4 (a) Scheme of the electrochemical cell, (b) cyclic voltamperometries, (c) and line sweep voltamperometries and (d) chronoamperometry, all in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5M MeOH / 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

widening of the signal, possibly due to the faster scan rate. Again, the photocurrent increase occurs with the UV light irradiation regardless of the presence of MeOH molecule. However, the well-known current-doubling effect is observed, with an onset potential of -0.3 V vs NHE. In the distant zone of the charge carrier separation potential (at more positive potentials) an increase of the photo-current is observed, with the maximum difference obtained being 42.76 mA / cm<sup>2</sup> for acid profile and 63.85 mA/cm<sup>2</sup> for the methanol oxidation.

Scanning electrochemical microscopy (SECM) (Fig. 5) has been demonstrated to be an effective technique of determining electron transfer kinetics at various interfaces. The TiO<sub>2</sub> membrane was evaluated by this technique, using a scanning instrument (Biologic, ac-SECM/SECM470) and a four electrode cell consisting in a graphite rod as auxiliary electrode, reference electrode of Ag|AgCl|3M KCl, a 25 μm diameter platinum ultramicroelectrode (UME) and a graphite electrode as working electrode using a 0.5 M methanol in 0.5 M

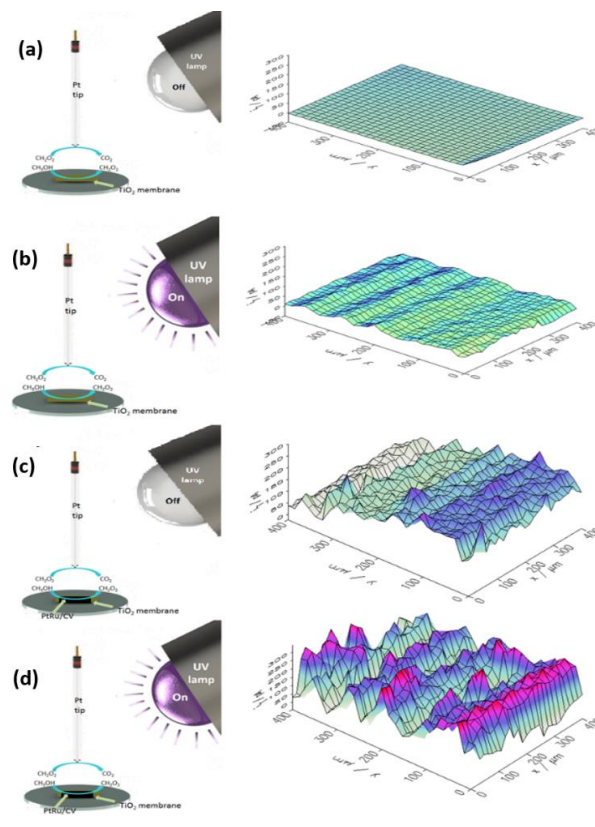


Figure 5. SECM experimental representation and SECM images obtained of the TiO<sub>2</sub> using 0.5 M methanol in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: (a) without ultraviolet light, (b) with ultraviolet light, (c) with deposited Pt-Ru nanoparticles and without ultraviolet light and (d) with deposited Pt-Ru nanoparticles and ultraviolet light on an area of 400x400 μm, 0.6 V of tip potential, 25 μm diameter Pt UME, with increments of 15 μm.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. 2 μL of Nafion were applied to the surface of working electrode to bind it onto the TiO<sub>2</sub> membrane. The membrane was modified with an ink consisting of Pt-Ru/XC-72 (Johnson Matthey, HiSPEC 5000) dispersed in a solution isopropyl alcohol-water (1:3 ratio), and 14 μL of nafion/mg by drop-cast deposition.

Substrate generation and tip collection (SG/TC) mode of SECM was used, applying a potential of 0.2 V in the membrane, where the oxidation of methanol starts and 0.6 V in the platinum electrode for the oxidation of the generated formic acid. Therefore, the evaluation of the TiO<sub>2</sub> membrane was performed with and without Pt-Ru nanoparticles and under ultraviolet light and darkness in SG/TC mode and the images obtained by means of the software MIRA, (Fig. 5). Figure 5a shows the evaluation of the TiO<sub>2</sub> membrane in the presence of 0.5 M methanol in acid medium and without applying ultraviolet light (UV), where a great change of current in the surface was not shown, because the membrane does not oxidize the methanol without UV light so that formic acid is not generated, and consequently not detected by

the Pt UME. When UV is irradiated, a slight increase in current of 25 pA (Fig. 5b) is observed due to the photo-generated charge carriers. When Pt-Ru nanoparticles are applied to the surface of the membrane in darkness (Fig. 5c), there is an increase in current across the analyzed surface area (400x400  $\mu\text{m}$ ) with zones (blue color) where a maximum current of 150 pA, increasing to 300 pA in some areas (pink) when UV is irradiated (Fig. 5d). Taking in consideration the x/y axis step for the tip (20  $\mu\text{m}$ ), a generalized homogeneity can be observed in terms of current density which is better observed in Fig. 5a and 5b. The illuminated Pt-Ru/MN show an interesting behaviour aroused from the interaction between the photocatalytic effect from the TMN and the Pt-Ru, where the current increases sharply in some areas while others do not present the same gain. The latter could be understood as electrocatalyst ink agglomeration or even obstruction by nafion in local excess, since the MNTs show a more regular response surface overriding an ohmic contact problem. More interestingly, this approach demonstrates indirectly the oxidizing action of photo-generated holes on MeOH by re-oxidizing the partial oxidized products, which can only be active when a recombination is overcome by effective electron collection on the TMN substrate due to the polarization.

In this work, the results helped confirming the suitability of transfer and use of the TMN to different substrates. The physicochemical characterization showed that crystallinity, morphology and composition are greatly determined by anodization processes. The electrochemical and SECM results revealed homogeneity, electric contact and the reproducibility of photoelectrochemical phenomena proper of Ti foil supported NT in TMNs. While these observations suggests the TMNs as a promising photocatalyst support in devices that might profit from synergistic interaction of light stimulation and electrocatalytic modification; further experimentation is required to understand and improve conductivity issues with the electron collecting substrate.

## Notes and references

1. Tao, J., et al., *J. Alloys Compd*, 2016 688: p. 605.
2. Jia, R., et al., *Facile synthesis and enhanced magnetic, photocatalytic properties of one-dimensional Ag@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>*. *Appl. Surf. Sci.*, 2017. 392: p. 268.
3. Xu, Z., et al., *J. Membr. Sci.*, 2016. 520: p. 282.
4. Wang, B., et al., *Powder Technol.* 2016. 302: p. 426.
5. Wang, M., et al., *Energy Environ. Sci.*, 2014. 7: p. 2183.
6. Zhang, H., et al., *Enhanced electrocatalytic performance for methanol oxidation on Pt-TiO<sub>2</sub>/ITO electrode under UV illumination*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(24): p. 13290-13297.
7. Ju, J., Y. Shi, and D. Wu, *TiO<sub>2</sub> nanotube supported PdNi catalyst for methanol electro-oxidation*. *Powder Technology*, 2012. 230: p. 252-256.
8. Xing, L., et al., *Pt modified TiO<sub>2</sub> nanotubes electrode: Preparation and electrocatalytic application for methanol oxidation*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(22): p. 12169-12173.
9. Zhang, J., et al., *Biomimic Hairy Skin Tactile Sensor Based on Ferromagnetic Microwires*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016.
10. Segev-Bar, M., et al., *Tunable Touch Sensor and Combined Sensing Platform: Toward Nanoparticle-based Electronic Skin*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. 5(12): p. 5531-5541.
11. Gulzar, U., et al., *Next-generation textiles: from embedded supercapacitors to lithium ion batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. 4(43): p. 16771-16800.
12. Xiang, Y., S. Lu, and S.P. Jiang, *Layer-by-layer self-assembly in the development of electrochemical energy conversion and storage devices from fuel cells to supercapacitors*. *Chemical Society Reviews*, 2012. 41(21): p. 7291-7321.
13. Grimes, C.A. and G.K. Mor, *TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays. Synthesis, properties, and applications*. Springer Dordrecht Heidelberg ed. e.-l. 978-1-4419-0068-5. Vol. 1. London: Springer.
14. Aïnouche, L., et al., *Interfacial Barrier Layer Properties of Three Generations of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays*. *Electrochimica Acta*, 2014. 133: p. 597-609.
15. Guan, D., P.J. Hymel, and Y. Wang, *Growth mechanism and morphology control of double-layer and bamboo-type TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by anodic oxidation*. *Electrochimica Acta*, 2012. 83: p. 420-429.
16. Acevedo-Pena, P., et al., *The effect of anatase crystal orientation on the photoelectrochemical performance of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. 16(47): p. 26213-26220.
17. Li, W., et al., *High Substitution Rate in TiO<sub>2</sub> Anatase Nanoparticles with Cationic Vacancies for Fast Lithium Storage*. *Chemistry of Materials*, 2015. 27(14): p. 5014-5019.
18. He, Z., et al., *Electrochemical behavior and photocatalytic performance of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays prepared by combining anodization with solvothermal process*. *Ceramics International*, 2013. 39(5): p. 5545-5552.
19. Monllor-Satoca, D., T. Lana-Villarreal, and R. Gómez, *Effect of Surface Fluorination on the Electrochemical and Photoelectrocatalytic Properties of Nanoporous Titanium Dioxide Electrodes*. *Langmuir*, 2011. 27(24): p. 15312-15321.
20. Yuan, B., et al., *Nitrogen doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with high photoelectrochemical activity for photocatalytic applications*. *Applied Surface Science*, 2013. 280(0): p. 523-529.
21. Vitiello, R.P., et al., *N-Doping of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes using heat treatment in ammonia*. *Electrochemistry Communications*, 2006. 8(4): p. 544-548.
22. Jankulovska, M., et al., *Trap States in TiO<sub>2</sub> Films Made of Nanowires, Nanotubes or Nanoparticles: An Electrochemical Study*. *ChemPhysChem*, 2012. 13(12): p. 3008-3017.
23. Abadias, G., A.S. Gago, and N. Alonso-Vante, *Structural and photoelectrochemical properties of Ti<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin films deposited by magnetron sputtering*. *Surface and Coatings Technology*, 2011. 205, Supplement 2: p. S265-S270.
24. Montero-Ocampo, C., et al., *In situ photoelectrochemical/photocatalytic study of a dye discoloration in a microreactor system using TiO<sub>2</sub> thin films*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012. 19(9): p. 3751-3762.
25. Park, H., et al., *Fabrication of dye-sensitized solar cells by transplanting highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011. 95(1): p. 184-189.
26. Chen, Q. and D. Xu, *Large-Scale, Noncurling, and Free-Standing Crystallized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. 113(15): p. 6310-6314.



27. Miraghaei, S., et al., *An Electrochemical Investigation on the Adhesion of As-Formed Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes Grown in Organic Solvents. Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011. 14(1): p. K8-K11.
28. Zhou, H. and Y. Zhang, *Electrochemically Self-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Supercapacitors. The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. 118(11): p. 5626-5636.

## *Supplementary Information*

### ***Synthesis of TiO<sub>2</sub> membrane nanotubes modified with nanostructured materials for use in microfluidic photoassisted cells***

G. C. Dubed-Bandomo,<sup>a</sup> J. A. Díaz-Real,<sup>a</sup> J. Galindo-de-la-Rosa,<sup>a</sup> E. Ortiz-Ortega<sup>b</sup> and L. G. Arriaga<sup>a\*</sup>

a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 76703 Querétaro, México.

\* E-mail: larriaga@cideteq.mx \*\*E-mail: noe.arjona@yahoo.com.mx

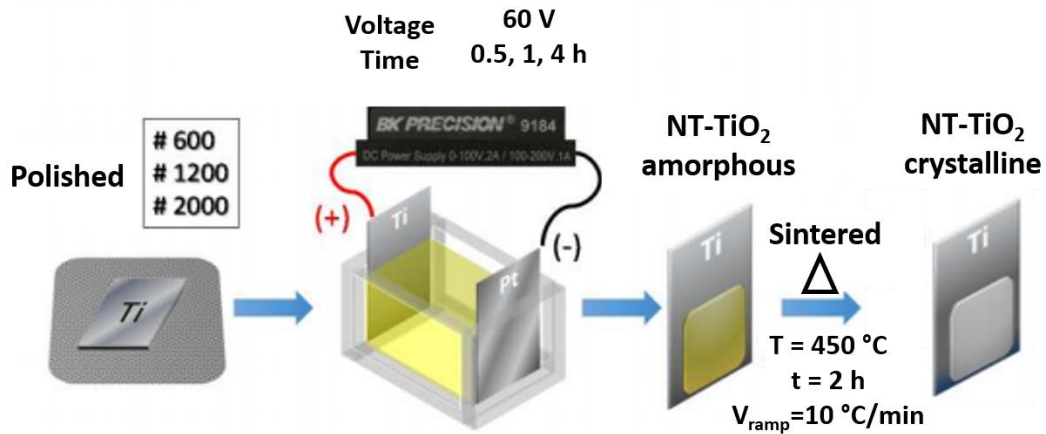
b División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010 Querétaro, México

#### **1. Preparation of TiO<sub>2</sub> nanotubes**

TiO<sub>2</sub> nanotubular films were synthesized from titanium films (99% purity, 0.127 mm thickness, Alfa-Aesar) by electrochemical anodization. The titanium sheets received a polishing pretreatment with # 120, # 240, # 600, # 600, # 1200, # 1500 and # 2000 grades, using water as a lubricating agent to promote uniform grinding. Subsequently it was sonicated for 15 minutes in ethanol, acetone and deionized water respectively and dried under N<sub>2</sub> gas.

Once cleaned, they were immersed in an acrylic cell in an electrolyte base in ethylene glycol for the anodizing process and a concentration of 0.1 M NH<sub>4</sub>F (96%, Alfa-Aesar) and 2% w / w deionized water. A steel sheet (316 steel) was used as a counter-electrode and placed at a distance of 2.5 cm from the working electrode. The potential imposed (E<sub>1</sub>) between both electrodes was 60 V at different anodizing times (t<sub>a</sub>) from 30 min to 4 h.

Once obtained, they were subjected to a heat treatment in a muffle for 2 h at 450 °C, with a temperature ramp of 10 ° C / min under an air atmosphere.



**S1.** General scheme of the synthesis of NT-TiO<sub>2</sub> by electrochemical anodization.

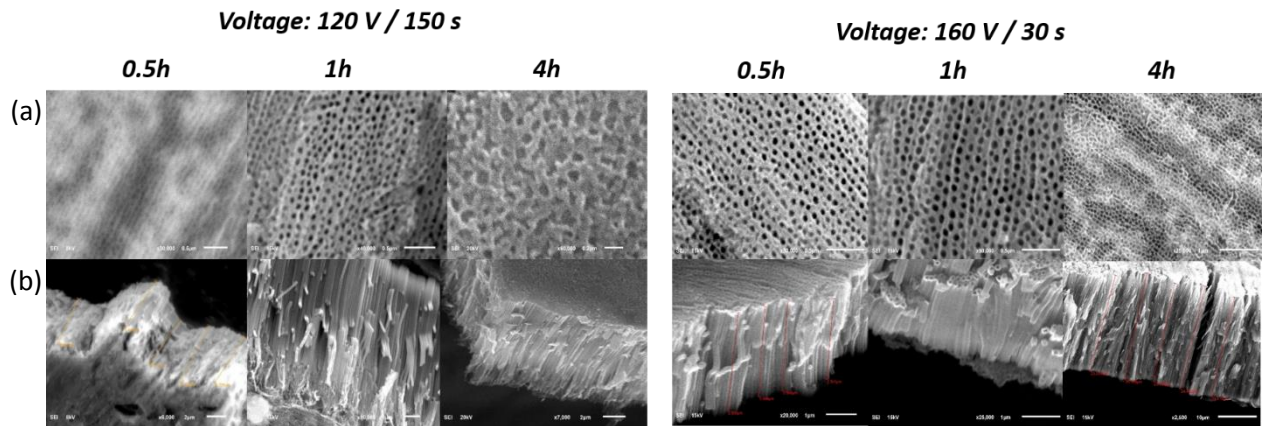
## 2. Obtaining membranes

The detachment of the membranes is achieved with the application of a second anodizing process ( $E_2$ ) after the heat treatment. The potential will have a direct relationship with the time of the second anodizing, this will help weaken the adhesion of nanotubes [1].

After anodizing at  $E_1 = 60$  V and sintering the sheets, the membranes were subjected to a second potential pulse until a slight detachment of the membrane layer began to be appreciated, in this moment the overpotential was stopped and stored for later detachment. A potential of 120 V for 150 s and 160 V for 30 s was imposed to all the anodized obtained in different times.

After embrittlement the layer of nanotubes are stored in ethanol and then in water for 15 min. In both cases ( $E_2 = 120$  and 160 V) with a slight mechanical stress it is possible to detach the membrane.

The SEM image shows the membranes corresponding to different times of anodizing at different  $E_2$ .



*S2. Morphological characterization of the membranes obtained at different anodizing times. Top and transverse view (a), (b) for  $t_a = 0.5, 1$  and  $4$  h respectively.*

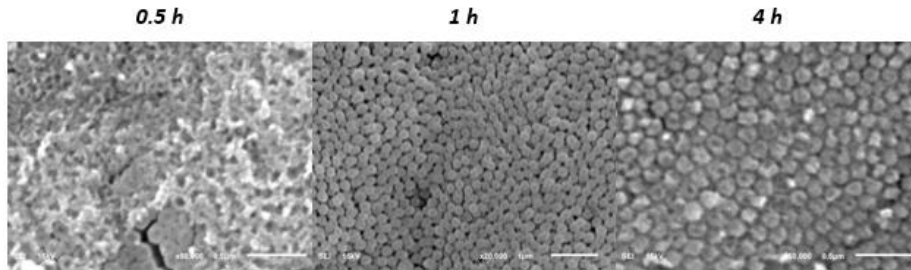
The images show (S2) a well-defined NT-TiO<sub>2</sub> arrangement with a regular and ordered structure over the entire anodized area for all times of anodization. The length of the nanotubes varied depending on the anodizing time applied but not significantly with E<sub>2</sub>, for that reason the nanotubes obtained was an average length of 5, 13 and 47 nm to 0.5, 1 and 4h. In different publications a stress effect has been observed in the matrices on the length of nanotubes as a consequence of the anodization conditions and the polishing finish. The cracked surface in some samples could be a consequence of the disordered growth of the nanotubes, once they are sufficiently long to produce an internal tension in the gaps of the matrix [2].

The dimensions obtained under different E<sub>2</sub> do not differ much from those of similar anodizing time, only the slightly higher diameter, which is associated to an increase of the diameter of the nanotubes with the increase of E<sub>2</sub>, due to an improvement of the electric field by a E<sub>2</sub>, also consider that the rate of separation of the substrate membrane increases with increasing E<sub>2</sub>. This allows us to confirm that the rest of the geometric parameters are independent of E<sub>2</sub>, but are dependent of E<sub>1</sub>, T, electrolyte concentration, pH, etc [2].

When comparing the results it is possible to assume that by subjecting the membrane for a longer time (samples produced with  $t_a = 4$ h) an obstruction of the upper part of the nanotubes occurs, which is associated to the precipitation of hydrated titanium oxides and consequently a depletion of the water present in the electrolyte, both conditions are direct consequences of an increase of the anodizing time, even if was exposure to a high electric field for a longer time. The presence of this layer of precipitates on the surface of the

nanostructures decreases the active area of the nanostructures, as well as their morphological quality, which results in the loss of the conductivity and therefore affects the functionality of the linked electrochemical processes [2]. In the case of  $t_a = 4$  h and  $E_2 = 120$  V this layer of precipitates covered the entire surface of the nanotubes.

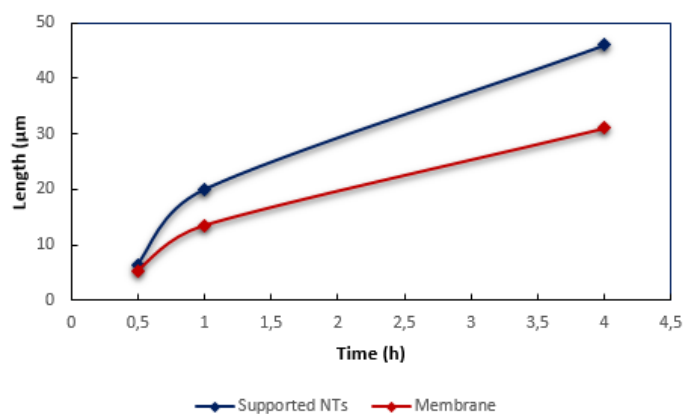
The lower part of the nanotubes is different from the top, the top is a nanoporous layer, while on the underside the nanotubes have a cylindrical and discrete structure and small gaps are observed between the nanotubes. The  $E_2$  also determines the morphology of the lower face of the nanotubes, SEM images show (S3) that the nanotubes are generally closed, however in the case of the membrane obtained at 0.5 h, certain morphological differences can be seen in the lower part in relation to those of 1 and 4 h, since some tubes are partially open.



**S3.** Bottom view of the membrane nanotubes in different anodization times using 160 V.

<i>Comparison of dimensions</i>	$t_a = 0.5$ h		$t_a = 1$ h		$t_a = 4$ h	
	<i>Length</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Diameter</i> (nm)	<i>Length</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Diameter</i> (nm)	<i>Length</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>Diameter</i> (nm)
<i>Supported NTs</i>	$6.35 \pm 0.23$	$70.3 \pm 8.0$	$19.9 \pm 0.53$	$76.7 \pm 6.5$	$46.07 \pm 3.7$	$79.6 \pm 9.7$
<i>Membranes</i>	$5.36 \pm 0.53$	$66.1 \pm 17$	$13.47 \pm 0.7$	$72.5 \pm 4.3$	$31 \pm 2.9$	$105 \pm 16$

**S4.** Comparison between the supported nanotubes in the titanium laminate and the membranes obtained under equal conditions and anodizing times.



**S5.** Graph of length of nanotubes vs time.

It can be seen in S5 how the the nanotubes and the membranes behavior is similar in terms of the length of the nanotubes obtained, the difference between the dimensions is given in the oxide layer that remains on the surface of the titanium sheet After releasing the nanotubes

### 3. *Membranes transference*

The transfer of these membranes was performed using ITO glass as a conductor substrate and nafion as an adhesive, with the objective of approximating the system to the methods used in the fuel cells to evaluate the catalytic inks by the technique of drop casting, being a method little explored in the literature to achieve the electrical interconnection between the membrane and the conductive support. (they are transferable to other substrates like ITO/PET)



**S6.** Working electrode: Membrane supported in ITO glass.

#### ***4. Electrocatalyst***

The deposition of the electrocatalyst was carried out by drop-cast technique using Nafion-based inks. The ink composition had a ratio of 120  $\mu\text{l}$  of isopropanol and 14  $\mu\text{l}$  of nafion per milligram of catalyst. The catalyst evaluated was PtRu in 40% Vulcan and was analyzed the oxidation of methanol and the response of the membrane in interaction with the catalytic material.

#### ***Reference***

1. Kant, K.; Losic, D., *A Simple Approach for Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Through-Hole Morphology. Physica Status Solidi (RRL)—Rapid Research Letters* **2009**, 3 (5), 139-141.
2. Liu, G.; Wang, K.; Hoivik, N.; Jakobsen, H., *Progress on free-standing and flow-through TiO<sub>2</sub>nanotube membranes. Solar Energy Materials & Solar Cells* **2012**, 98, 9824–38.