







**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA  
INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS**

**Fotoelectrodos de Hematita Crecidos Sobre Cerámica de  
CuO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> a Diferentes Temperaturas de  
Depósito.**

**Tesis**

para obtener el grado de  
**Ingeniero en Física Aplicada.**

Presenta

**Carlos Alberto Martínez González**

Director de tesis:

**Dr. Olexandr Bondarchuk**

Codirector:

**Dr. Iván René Corrales Mendoza.**

Huajuapán de León, Oaxaca, Septiembre de 2023



## **Dedicatoria.**

*Este trabajo de tesis está dedicado a mis padres quienes me han brindado su apoyo y comprensión a lo largo de todo este proceso*

*También dedico esta tesis a mis abuelos, a los que aún siguen aquí y a los que ya se nos adelantaron.*

*En memoria de Carmen Carrillo Hernández y Raymundo Martínez Carballido.*



## **Agradecimientos.**

A lo desconocido, aquello que algunos llaman Dios, vida, destino o casualidad, por permitirnos desvelar poco a poco los secretos de las reglas que rigen nuestra existencia y la de este universo.

A la curiosidad, por motivarnos a responder preguntas y a buscar preguntas que responder, siendo el motor de la búsqueda de conocimiento que nos permite progresar como especie en un intento de no pasar sin dejar huella en nuestra corta existencia en este universo.

A mis padres, Judith González Carrillo y Jesús Gerardo Martínez Avendaño, por darme la vida y todo aquello que he necesitado para llegar hasta este momento de mi vida. Por jamás rendirse conmigo a pesar de las faltas o decepciones que pude hacerles pasar. A mis hermanos, Jesús y Emmanuel, por su apoyo.

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca, por ser fuente de luz en la oscuridad de mi ignorancia y pilar fundamental en mi formación académica. También por prestar las instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

A mi director de tesis, Dr. Olexandr Bondarchuck, por permitirme ser parte de su equipo de trabajo y guiarme durante el desarrollo de esta tesis.

A mi codirector, Dr. Iván René Corrales Mendoza, por acompañar mi formación durante gran parte de la carrera, guiarme durante el desarrollo de este proyecto y lidiar con mi desidia y flojera. Por ser ejemplo de trabajo, compromiso y dedicación.

A mis sinodales, Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez, Dra. María Yesica Espinosa Cerón y Dr. Maxwell Gustavo Jiménez Escamilla, por su tiempo empleado en la revisión de este trabajo y sus comentarios para mejorarlo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo a través de los proyectos #280373 y #154625-Y para la adquisición de los equipos utilizados para el desarrollo de esta tesis.

A mis amigos y compañeros, por su apoyo y compañía no solo durante la elaboración de esta tesis, sino durante los años de carrera, especialmente a Juanisabel, formar parte de mi vida, por brindarme su apoyo y cariño durante tantos años. A Andrés, por su amistad y ser mi compañero de sufrimiento durante tantos años, a Rogelio y Gabriela, por su amistad y apoyo y a todos aquellos que con su presencia, apoyo y consejo formaron parte de mi camino y me ayudaron a nunca rendirme.





## Índice General.

Dedicatoria.....	v
Agradecimientos.....	vii
Índice General.....	ix
Índice de Tablas.....	xi
Índice de Figuras.....	xiii
Resumen.....	xvii
Abstract.....	xix
<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Planteamiento del Problema.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Justificación.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Hipótesis.....</b>	<b>5</b>
<b>1.4. Objetivos.....</b>	<b>5</b>
<b>1.5. Metas.....</b>	<b>5</b>
<b>2. Marco Teórico.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Fotoelectroquímica.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2. Fotoelectrodos.....</b>	<b>9</b>
<b>2.3. Hematita.....</b>	<b>12</b>
<b>2.4. Depósito por Vapores Químicos.....</b>	<b>15</b>
<b>2.5. Métodos de Caracterización.....</b>	<b>20</b>
<i>Difracción de Rayos X.....</i>	<i>20</i>
<i>Microscopía de Barrido con Electrones.....</i>	<i>21</i>
<i>Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X.....</i>	<i>24</i>
<i>Voltamperometría Cíclica.....</i>	<i>26</i>
<i>Espectroscopia Raman.....</i>	<i>30</i>

<i>Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X</i> .....	35
<b>3. Metodología</b> .....	41
<b>3.1. Elaboración de Sustratos Cerámicos</b> .....	41
<b>3.2. Descripción del Sistema de Depósito</b> .....	41
<b>3.3. Procedimiento de un Depósito Estándar</b> .....	44
<b>3.4. Depósitos Preliminares</b> .....	46
<b>3.5. Variaciones de Tiempo y Temperatura en Depósitos de Hematita</b> .....	52
<b>3.6. Caracterización</b> .....	54
<b>4. Resultados</b> .....	57
<b>4.1. Estructura</b> .....	57
<b>4.2. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X y Espectroscopía Raman</b> .....	58
<b>4.3. Morfología</b> .....	62
<b>4.4. Características Fotoelectroquímicas</b> .....	67
<b>5. Conclusiones</b> .....	71
<b>6. Trabajos a Futuro</b> .....	73
<b>7. Bibliografía</b> .....	75

## **Índice de Tablas.**

Tabla 1. Fuentes de láser comunes en espectroscopía Raman. ....	34
Tabla 2. Concentración media de átomos de Sn, C, Fe y Sb, calculada de los datos de EDS de ocho diferentes puntos sobre la superficie del fotoelectrodo.....	66



## Índice de Figuras.

Figura 1. Secuencia de eventos durante el CVD: 1) Difusión de reactivos a través de la capa límite. 2) Absorción de reactivos en el sustrato. 3) Reacción química. 4) Desorción de las especies absorbidas. 5) Eliminación de subproductos.....	16
Figura 2. Esquematización de la difracción de Rayos X.....	21
Figura 3. Componentes conceptuales de SEM. ....	22
Figura 4. Representación esquemática de una celda electroquímica para experimentos de voltamperometría.....	28
Figura 5. Sustratos a base de óxido de estaño. El polvo, después de ser prensado, tiene un color blanquecino (superior) mientras que después de ser sinterizados obtienen un color azulado.....	41
Figura 6. Reactor de CVD presente en la Universidad Tecnológica de la Mixteca. ....	42
Figura 7. A) Lámparas infrarrojas encargadas de la activación térmica de los sustratos. B) Chiller industrial CW-3000 encargado de la refrigeración de las lámparas. C) Sistema de potencia que alimenta las lámparas infrarrojas. D) Controladores de temperatura de las bandas calefactoras de evaporación de polvos precursores.....	42
Figura 8. A) Flujómetro con válvula marca Cole Parmer modelo PMR1-010277, 03216-20 B) Baratrón MKS modelo 626A13TDE. C) Compresor marca Marietta libre de aceite de 1 HP y 50 L D) Controlador de presión MKS series 600.....	43
Figura 9. A) Bomba mecánica Leybold modelo TRIVAC D 16-65 BCS, produce el vacío dentro del reactor. B) Horno Barnstead/Thermolyne modelo 47900 utilizado para el tratamiento térmico posterior al depósito de hierro sobre los sustratos. ....	44
Figura 10. Crisol de acero inoxidable con polvo precursor.....	44
Figura 11. Portasustratos con sustratos cerámicos dentro del tubo interior del reactor de CVD. ....	45
Figura 12. Sustratos cerámicos después de un depósito de hierro.....	46
Figura 13. Depósito S67, fue utilizada la cuña 1, misma que sería utilizada de manera continua hasta el depósito P10. La densidad de fotocorriente obtenida fue de 4.42 mA/cm <sup>2</sup> . ....	47
Figura 14. Depósito P4, se puede observar una zona más oscura en la parte central de los sustratos. ....	48

Figura 15. Evolución del crisol utilizado durante los depósitos preliminares, se presentan en orden cronológico. A) Crisol cilíndrico de acero inoxidable con cavidad plana. B) Crisol cilíndrico de acero inoxidable con cavidad cilíndrica. C) Crisol cilíndrico de aluminio. D) Crisol de acero inoxidable de dos cavidades. ....	48
Figura 16. Rendijas colocadas en la entrada del gas de arrastre hacia el reactor. ....	49
Figura 17. A) Cono de Nylamid para reducir la variación del diámetro de la tubería del gas de arrastre al reactor. B) Rendija colocada antes de la salida del reactor. ....	49
Figura 18. La cuña 2 presentaba un borde largo anterior a las muestras facilitando el calentamiento del gas precursor. A) Muestra P13, presentó un depósito homogéneo pero delgado debido al tiempo corto de depósito (12 min) pero la inhomogeneidad resurge para tiempos mayores (30 min) como se ve en B), muestra P15. En ambos casos no se obtuvo una fotocorriente relevante (3.37 y 3.89 mA respectivamente). ....	50
Figura 19. Muestra P32, fue utilizada la cuña 3. La cuña 3 tenía espacio para 3 sustratos, se elaboró con un ángulo de $\sim 10^\circ$ respecto al plano horizontal. ....	50
Figura 20. Depósito de hierro sobre vidrio. Se pueden apreciar zonas con geometría de “lenguas” de diferentes tonalidades, presumiblemente debido a variaciones en el grosor del depósito de hierro sobre la superficie. ....	50
Figura 21. Depósito sobre vidrio. La longitud del vidrio comprendía desde el crisol con el polvo precursor, pasando por la zona de depósito, hasta cerca del final del reactor. ....	51
Figura 22. Material precursor precipitado inmediatamente después de su calefactor. ....	51
Figura 23. Cuña 4. Con una inclinación de $8^\circ$ , una longitud de 5 cm y una separación de 2 mm entre cada uno de sus 3 cavidades de 1.2 cm de radio. ....	52
Figura 24. Elaboración de fotoánodos de hematita. A) Se colocó un contacto de plata y se le soldó un cable aislado. B) Se recubrió la conexión de plata y el cable soldado con una capa de parafina. C) Fotoánodo listo para pruebas de voltamperometría cíclica. ....	53
Figura 25. A) Potenciostato Autolab PGSTAT204. B) Celda electrolítica. ....	54
Figura 26. Los datos de XRD para el fotoelectrodo crecido sobre el sustrato $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ a $450^\circ\text{C}$ durante de 25 minutos. Las líneas azul y verde muestran las posiciones de picos correspondientes a $\text{SnO}_2$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ respectivamente. ....	57

Figura 27. Espectroscopía Raman para sustrato de CuO-Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SnO <sub>2</sub> sin recubrimiento (curva 1) y para los fotoelectrodos crecidos por 25 minutos a diferentes temperaturas de sustrato: 360°C (curva 2), 380°C (curva 3), 400°C (curva 4) y 450°C (curva 5). .....	58
Figura 28. Espectro XPS recabado de las superficies de los fotoelectrodos con recubrimiento de hematita crecidos por 25 minutos a diferentes temperaturas de sustrato: 360 (curva 1), 380 (curva 2) y 400°C (curva 3).....	59
Figura 29. Espectro XPS de las señales de A) Fe2p, B) Sn3d y C), D) O1s, registradas sobre las superficies de electrodos con recubrimiento de hematita crecido por 25 minutos a diferentes temperaturas de sustrato: 360°C (curva 1), 380°C (curva 2), 400°C (curva 3) y 450°C (curva 4). La deconvolución de la señal O1s (curva 1 en C) es presentada en D)....	60
Figura 30. Micrografías SEM de A) cerámica CuO-Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SnO <sub>2</sub> desnuda y B) sustrato con recubrimiento de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositado a 380°C por 25 min; C) - F) datos de EDS para fotoelectrodos de hematita crecidos a 380°C por 25 min. ....	63
Figura 31. Micrografías FESEM de A) sustratos cerámicos desnudos de CuO-Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SnO <sub>2</sub> y B) - D) cerámicas con recubrimiento de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositado a 380°C por 25 min; E) - G) micrografías de EDX, del área mostrada en H), de las cerámicas con recubrimiento de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	64
Figura 32. Datos recogidos de EDS en la sección transversal del fotoelectrodo de hematita crecido a 380°C por 25 min. El área analizada por EDS B), se muestra en A) en el recuadro verde. Los cambios de intensidad en las señales de Fe y C en C) se registraron a lo largo de la línea amarilla que cruza la capa fotocatalítica activa mostrada en C).....	65
Figura 33. Densidad de fotocorriente registrada a 1.23 V vs RHE, bajo iluminación constante de LED azul para fotoánodos de hematita crecidos a A) diferentes tiempos de depósito precursor y B) diferentes temperaturas del sustrato cerámico. Las imágenes del recuadro muestran los fotoelectrodos crecidos a diferentes temperaturas de sustrato durante 25 min. ....	68
Figura 34. Voltamperometría cíclica (velocidad de barrido 2,5 mV s <sup>-1</sup> ; electrolito 1 M de NaOH) para un fotoelectrodo de hematita crecido a 380°C durante 25 min bajo: A) pulsos de luz LED azul (curva 1), condiciones de oscuridad (curva 2), y luz azul permanentemente encendida (curva 3); B) bajo radiación AM1.5G (curva 1) y condiciones de oscuridad (curva	

2). Las curvas se registraron al aumentar el potencial (curvas 1 y 3) y al disminuirlo (curva 2)..... 69



## **Resumen.**

La escasez de combustibles fósiles y su destructiva huella medioambiental además del cambio climático nos han llevado a la urgente necesidad de desarrollo de energías alternas y limpias para suplir la demanda energética mundial. Una solución a la intermitencia en la disponibilidad de la energía solar es el almacenamiento de esta durante periodos de baja demanda energética y/o alta disponibilidad solar para su posterior aprovechamiento. El presente trabajo de tesis propone la elaboración de fotoelectrodos de hematita mediante depósitos de hierro sobre sustratos cerámicos de  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  haciendo uso de la técnica de MOCVD. Dichos fotoelectrodos son capaces de aprovechar la luz solar para realizar la fotoelectrólisis de agua, almacenando la energía solar en forma de hidrogeno para su posterior uso. Principalmente se estudió la influencia de la temperatura de depósito sobre la respuesta fotocatalítica de los fotoelectrodos elaborados, obteniendo una máxima respuesta en fotocorriente de la muestra crecida a  $380^\circ\text{C}$  durante 25 minutos. Se logró una densidad de fotocorriente de  $8.743 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.23\text{V}$  vs RHE bajo iluminación constante de LED azul M455L2. Finalmente, se presenta la información referente a la estructura cristalina de las muestras (obtenida mediante XRD), la respuesta fotocatalítica de las muestras (medida usando la técnica de voltamperometría cíclica), la morfología del material (observada usando SEM) y la composición química de los fotoelectrodos recabada por EDS.



## **Abstract.**

The scarcity of fossil fuels and their destructive environmental footprint, climate change, have led us to the urgent need to develop alternative and clean energies to meet the world's energy demand. A solution to the intermittent availability of solar energy is to store it during periods of low energy demand and/or high solar availability for later use. This thesis work proposes the elaboration of hematite photoelectrodes by means of iron deposits on porous ceramic substrates based on tin oxide using the MOCVD technique. Said photoelectrodes can take advantage of sunlight for photoelectrolysis of water, storing solar energy in the form of hydrogen for its later use. Mainly, the influence of the storage temperature on the photocatalytic response of the elaborated photoelectrodes was analyzed, obtaining a maximum response in photocurrent for the sample grown at 380°C for 25 minutes. A photocurrent density of 8.743 mA/cm<sup>2</sup> was reached at 1.23V vs RHE under constant illumination from an M455L2 blue light LED. Finally, the information of the crystalline structure of the samples (obtained by XRD), the photocatalytic response of the samples (measured using the cyclic voltammetry technique), the morphology of the material (observed using a scanning electron microscope) and the chemical composition of the photoelectrodes (obtained by energy dispersive spectroscopy) are presented.



## 1. Introducción.

Uno de los principales desafíos que enfrenta la humanidad en el siglo XXI es el suministro mundial de energía para los estándares de vida deseados. Basados en la tasa de consumo de combustible actual, se estima que las reservas de carbón durarán entre 150 a 400 años, entre 40 a 80 años las reservas de aceite y entre 60 a 160 años las reservas de gas natural. Sin embargo, los efectos de la disminución de las reservas se harán presentes en un tiempo mucho más próximo. Una consecuencia mucho más seria, asociada con la quema de combustibles fósiles, es el impacto medioambiental. En este sentido, la mayor preocupación la representa la emisión de gases de efecto invernadero, particularmente el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), y su contribución al calentamiento global [1]. De ahí la importancia de desarrollar nuevas fuentes de energía limpia con la capacidad de satisfacer la demanda energética global.

La descomposición fotoelectroquímica del agua, bajo radiación solar, se ha posicionado como una prometedora y elegante alternativa ecoamigable para generar energía renovable, en comparación con el uso de combustibles fósiles, en la búsqueda de satisfacer las necesidades energéticas de la humanidad [2 - 7]. Esta tecnología se basa en la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno, en presencia de materiales fotocatalíticos bajo la incidencia de luz solar, transformando y almacenando la energía solar en energía química encapsulada en las moléculas de  $\text{H}_2$ . Sin embargo, todavía no han sido encontrados los materiales fotocatalíticos capaces de realizar esta transformación de energía con un aprovechamiento mínimo del 10% de la energía solar incidente y que sean económicamente viables para su implementación en la fabricación de los fotoelectrodos comerciales de gran área. Con el propósito de hacer viable la tecnología de fotoelectrólisis de agua, muchos grupos de investigación han dedicado sus esfuerzos en la búsqueda de un material fotocatalítico de bajo costo para fotoelectrodos que sea fácil de producir y con buenas propiedades fotoelectroquímicas que sirva para la obtención de hidrógeno [8 - 13].

Uno de los materiales fotocatalíticos que tienen potencial para cumplir este propósito es el óxido de hierro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), llamado también hematita, pues presenta un ancho de banda de  $\sim 2$  eV, siendo capaz de absorber hasta el 40% de la radiación solar incidente [14 - 16]. Además, la hematita, posee una buena estabilidad en medios acuosos corrosivos, no

representa toxicidad alguna y su abundancia en la Tierra lo convierte en un material de bajo costo [17]. Conforme a las estimaciones teóricas realizadas por Wang et al. [18], los fotoelectrodos de hematita son capaces de alcanzar un valor de densidad de fotocorriente de  $4 \text{ mA/cm}^2$  (para interfaces planas de una capa) o hasta  $12 \text{ mA/cm}^2$  (en interfaces nanoestructuradas) a  $1.23 \text{ V}$  medido contra el electrodo de referencia RHE (Electrodo Reversible de Hidrógeno, por sus siglas en inglés), bajo una iluminación solar de AM 1.5G mostrando una eficiencia de 15% en la transformación de la energía solar a energía química almacenada en hidrógeno (Solar-to-Hydrogen Conversion Efficiency o STH por su siglas en inglés). Sin embargo, en la práctica estos valores todavía no han sido alcanzados. Gracias al trabajo de diversos grupos de investigación, se han realizado importantes avances, como los reportados por Mao et al., quienes, haciendo uso de hematita depositada sobre un sustrato de oro para la elaboración de fotoelectrodos, alcanzaron un valor de densidad de fotocorriente de  $8 \text{ mA/cm}^2$ , a  $0.6 \text{ V}$  medido contra el electrodo de referencia Ag/AgCl, bajo un sol de iluminación (AM 1.5G) [19]; el grupo de Grätzel [20] obtuvo fotoelectrodos de hematita, con Co-Pi como catalizador, que muestran  $2.2 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.23 \text{ V}$  vs RHE, bajo la iluminación de AM 1.5G; Choi et al. reportaron obtener  $6 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.23 \text{ V}$  vs RHE, también bajo radiación de AM 1.5G, en fotoelectrodos de hematita modificado [21]; Perakiatkhajohn et al. [22] obtuvieron fotoelectrodos de hematita, modificado con partículas de Ag y Co-Pi como catalizador, que mostraron  $4.68 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.23 \text{ V}$  vs RHE, bajo radiación AM 1.5G. Sin embargo, a pesar de estos logros, todavía no han sido desarrollados fotoelectrodos de hematita capaces de realizar la generación de hidrógeno a escala comercial. Para ello se requiere una eficiencia STH del fotoelectrodo de 10% o más. Sin embargo, los grandes beneficios que tiene la solución de esta tarea alientan a diversos grupos de investigadores a continuar su trabajo en esta dirección.

En la Universidad de Tecnológica de la Mixteca (UTM) también se desarrollan fotoelectrodos de hematita, crecidos sobre un sustrato cerámico conductor y poroso [17, 23] La estrategia a seguir en la búsqueda de la producción de fotoánodos de hematita, crecidos sobre un sustrato cerámico, es la conocida como “anfitrión-huésped”. En esta estrategia un material tridimensional poroso conductor (“anfitrión”) sirve como base sobre la que se depositan capas delgadas del material fotoactivo (“huésped”). Para la producción de estos fotoánodos, el  $\text{SnO}_2$  fue elegido como material “huésped” debido a ser de bajo costo y a

trabajos anteriores, que reportan un aumento en la fotocorriente como resultado del dopaje de hematita con Sn [24 - 26].

Recientemente fue reportado, por los investigadores de la UTM, un fotoelectrodo de hematita formado sobre un sustrato cerámico de  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  que mostró una densidad de fotocorriente de  $4.79 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.23 \text{ V vs RHE}$  bajo luz LED azul ( $455 \text{ nm}$ ,  $198 \text{ mW/cm}^2$ ),  $0.41 \text{ mA/cm}^2$  bajo la luz solar real en México, y  $0.38 \text{ mA/cm}^2$  bajo la iluminación de 1 sol estándar (AM 1.5G) [23]. Tomando en cuenta que estos fotoelectrodos muestran valores altos de fotocorriente y no fueron modificados con ningún catalizador o dopantes, su desarrollo posterior puede dar buenos resultados y es interesante desde el punto visto de la ciencia básica y aplicada. Este trabajo de tesis será orientado a mejorar el método de fabricación de estos fotoelectrodos.

### **1.1.Planteamiento del Problema.**

Recientemente se han reportado fotoelectrodos de hematita, crecidos sobre sustratos cerámicos de  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ , que muestran un valor relativamente alto de fotocorriente a un voltaje de  $1.23 \text{ V vs RHE}$ :  $4.79 \text{ mA/cm}^2$  bajo la luz de LED azul ( $455 \text{ nm}$ ,  $198 \text{ mW/cm}^2$ );  $0.41 \text{ mA/cm}^2$  bajo la luz solar real en México, y  $0.38 \text{ mA/cm}^2$  bajo la iluminación de 1 sol estándar (AM1.5G) [23]. En el trabajo antes mencionado, el depósito del precursor fue realizado a una temperatura de  $380^\circ\text{C}$  variando el tiempo del crecimiento de película en el intervalo 10-90 min. Fue encontrado que el valor de fotocorriente es más alto si el depósito dura 60 min y disminuye a tiempos de depósito mayores o menores. Sin embargo, la influencia de diferentes temperaturas de depósito del precursor en la respuesta fotoeléctrica del fotoelectrodo no fue investigada. Por lo que hace falta realizar más investigación en esta dirección con la finalidad de mejorar el rendimiento fotocatalítico de este tipo de fotoelectrodos a través del mejoramiento del método y/o condiciones de obtención de los recubrimientos de hematita y la formación del fotoelectrodo en sí.

En este trabajo se planea completar el estudio de los fotoelectrodos reportados en [23], con el propósito de investigar cómo influye la temperatura de depósito de los recubrimientos del precursor de hematita a la respuesta fotocatalítica de los fotoelectrodos. Se planea variar la temperatura de depósito en el rango de  $365^\circ\text{C}$  hasta  $400^\circ\text{C}$  buscando mejorar el valor de fotocorriente que muestran los fotoelectrodos crecidos sobre sustratos

cerámicos ya reportados en [23], incrementando su eficiencia de conversión de energía solar y, por lo tanto, contribuir al desarrollo de fotoelectrodos económicamente rentables.

## **1.2. Justificación.**

Los problemas actuales derivados de la reducción en las reservas de combustibles fósiles y sobre todo de la contaminación que produce el uso de estos con el afán de cubrir la creciente demanda energética de la población mundial ha generado la necesidad de encontrar y desarrollar nuevas fuentes alternativas de energías limpias y renovables a bajos costos que logren cubrir dicha demanda. Una buena opción es la elaboración y estudio de nuevos materiales fotocatalíticos a base de hematita que puedan ser aplicables en las celdas fotocatalíticas como fotoelectrodos para generar hidrógeno a partir de agua [3, 4]. Con este propósito, en este trabajo de tesis se planea continuar el desarrollo de los fotoelectrodos de hematita que crecidos en la UTM por la técnica MOCVD sobre sustratos cerámicos CuO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> [17, 23].

Uno de los posibles caminos para mejorar las propiedades fotoeléctricas de los fotoelectrodos reportados en [23] consiste en la búsqueda de la temperatura de depósito del precursor que sea más favorable para las reacciones en la superficie del sustrato, la formación del recubrimiento más uniforme y con mejor adhesión con la cerámica CuO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub>. Como es sabido, el precursor (2,4-pentanodionato de hierro (III), C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>FeO<sub>6</sub>) se empieza descomponer a 365°C [27], lo que indica el límite inferior del cambio de la temperatura en esta investigación.

Usando diferentes temperaturas del sustrato durante el crecimiento de los recubrimientos de hematita, también se puede obtener cambios en la morfología superficial que a su vez pudieran influir al desempeño fotocatalítico del fotoelectrodo.

El trabajo presente sigue la tendencia moderna en la ciencia de materiales apuntada a la búsqueda y desarrollo de tecnologías de conversión de energía solar en hidrógeno, siendo de gran ayuda en la obtención de energía limpia y reduciendo la huella de carbono de la actividad humana.



### **1.3.Hipótesis.**

La respuesta fotocatalítica de los fotoánodos de hematita, crecidos por la técnica MOCVD, sobre cerámicas a base de  $\text{SnO}_2$  depende de la temperatura de depósito del precursor de hematita.

### **1.4.Objetivos.**

#### **Objetivo General.**

Preparar y caracterizar los fotoelectrodos de hematita crecidos a diferentes temperaturas de depósito sobre sustratos formados desde cerámica a base de  $\text{SnO}_2$ .

#### **Objetivos particulares.**

- Obtener los fotoelectrodos con diferentes temperaturas del depósito del precursor de hematita sobre sustratos cerámicos  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ .
- Caracterizar los fotoelectrodos obtenidos.
- Estudiar la variación de la fotocorriente del fotoelectrodo respecto de la temperatura del depósito del precursor de hematita.

### **1.5. Metas.**

- Crecer el recubrimiento del precursor de hematita sobre sustrato conductivo y poroso preparado desde cerámica de  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  por la técnica MOCVD a diferentes temperaturas de depósito.
- Formar la estructura de hematita en la superficie del fotoelectrodo aplicando un tratamiento térmico en aire a  $550^\circ\text{C}$ .
- Registrar los valores de la fotocorriente en los fotoelectrodos obtenidos aplicando la voltamperometría cíclica.
- Investigar la morfología de los fotoelectrodos con la microscopia electrónica de barrido.
- Determinar la temperatura del depósito del precursor de hematita que resulta en mejor desempeño fotocatalítico del fotoelectrodo.



## 2. Marco Teórico.

### 2.1. Fotoelectroquímica.

La energía solar es la fuente de energía limpia que tiene el potencial de satisfacer todas nuestras necesidades energéticas. Una de las posibilidades más atractivas de la asimilación de energía solar es su almacenamiento en la forma de combustible químico, pues estos combinan las ventajas de una alta densidad de energía almacenada y la facilidad de su transporte. La energía de un fotón, en el rango visible del espectro electromagnético, se halla entre 1.65 y 2.76 eV (aproximadamente, 160 – 267 kJ/mol), siendo energía más que suficiente para muchas síntesis químicas. Algunos candidatos para el almacenamiento de esta energía son el dióxido carbono y el agua. Un cálculo burdo muestra que tan solo es necesario  $\sim 3.5 \times 10^{13}$  L de agua para almacenar la energía mundial anual ( $4.7 \times 10^{20}$  J) en forma de hidrógeno. Esta cantidad de agua representa tan solo el 0.01% de las precipitaciones anuales mundiales, o el 0.000002% del agua presente en los océanos [1].

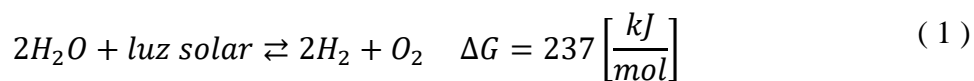
A pesar de la gran variedad de rutas a seguir para almacenar la energía solar en forma de hidrógeno, como por ejemplo conversión térmica, métodos fotobiológicos, fotosíntesis molecular artificial, etc., la descomposición fotoelectroquímica del agua presenta algunas remarcables ventajas, siendo una de las principales la producción en electrodos separados de hidrógeno y oxígeno evitando riesgos de seguridad, facilitando y economizando su posterior separación. Otra ventaja importante es que el proceso se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, haciendo prescindibles grandes estructuras o instalaciones que limitarían su implementación únicamente a regiones soleadas. Un sistema para fotoelectrólisis de agua puede ser construido enteramente de materiales inorgánicos obteniendo así una ventaja más al ser químicamente robusto y de alta durabilidad comparado con sistemas orgánicos o biológicos [1].

La producción de hidrógeno por la vía fotoelectroquímica ofrece dos potenciales ventajas sobre el camino fotovoltaico + electrólisis. La primera ventaja radica en el hecho que los electrolizadores comerciales requieren celdas de voltaje de  $\sim 1.9$  V para alcanzar su densidad corriente de operación óptima de  $\sim 1$  A/cm<sup>2</sup>. Ya que el potencial requerido para la electrólisis del agua es de 1.23 V, esto fija un límite superior de 65% (1.23/1.9) en la eficiencia total de la conversión de energía [28]. En contraste, la densidad de corriente en un

fotocátodo semiconductor sumergido en agua es mucho menor ( $10 - 20 \text{ mA/cm}^2$ ) y el potencial requerido también es mucho menor. La segunda ventaja es que el sistema fotoelectroquímico puede ser construido como un único dispositivo. Esto requiere menores componentes y puede derivar en costos significativamente menores [1].

El componente clave para un sistema fotoelectroquímico es el fotocátodo semiconductor. Un fotocátodo ideal cumpliría con las siguientes características: buena absorción de luz, separación y transporte de cargas y que el hidrógeno u oxígeno evolucionen en su superficie. Más aún, debe de ser estable en solución acuosa y su costo de producción debe ser bajo. Sin embargo, hasta la fecha, no se ha encontrado un material que se acerque a cumplir con todas estas requerimientos. Es este fotocátodo semiconductor el cual convierte los fotones incidentes en pares electrón-hueco. Estos electrones y huecos son separados debido a la acción de un campo eléctrico dentro del semiconductor. Los electrones fotogenerados son desplazados en dirección del contacto trasero y son transportados al contraelectrodo metálico mediante un cable externo. En el metal, los electrones reducen el agua para formar hidrógeno gaseoso. Los huecos fotogenerados son desplazados en dirección de la interfaz semiconductor/electrolito, donde oxidarán el agua para formar oxígeno gaseoso [1].

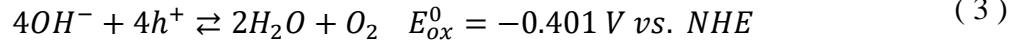
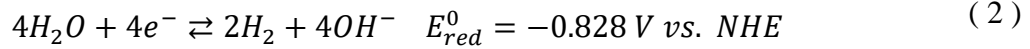
La reacción de descomposición del agua se puede escribir de la siguiente manera:



La energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) es mayor que cero, lo que nos indica que la reacción de descomposición del agua es cuesta arriba termodinámicamente hablando, haciendo posible el almacenamiento de la energía solar.

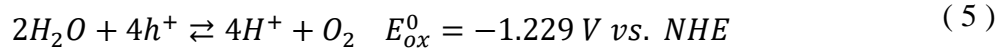
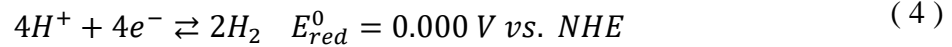
La semirreacción de reducción del hidrógeno es una sencilla transferencia de dos electrones, mientras que cuatro electrones se ven envueltos en la oxidación de agua para formar oxígeno [1].

Para un electrolito alcalino, las reacciones de oxidación y reducción podrían ser escritas como:



NHE es el Electrodo, de referencia, Normal de Hidrógeno (por sus siglas en inglés);  $E_{red}^0$  y  $E_{ox}^0$  son los potenciales estándar de reducción y oxidación respectivamente.

Para un medio ácido, las reacciones apropiadas pueden obtenerse de las ecuaciones anteriores sumando o restando la reacción de disociación del agua en protones y iones hidroxilos:



El cambio en la energía libre de Gibbs para la reacción total de la descomposición de agua está dado por la expresión:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (6)$$

con  $n$  el número de mol de electrones y  $F$  la constante de Faraday. A condiciones de temperatura (298 K) y concentración estándar (1 mol/L, 1 bar) el voltaje en la celda electroquímica  $\Delta E = -1.229 \text{ V}$  corresponde a un cambio en la energía libre de Gibbs de +237 kJ/mol  $H_2$ . Esto muestra que la reacción de descomposición del agua es “cuesta arriba” termodinámicamente hablando. Esto representa una destacable diferencia con respecto a las reacciones de fotocátalisis típicamente encontradas, en las cuales el cambio en la energía libre de Gibbs es negativo [1].

## 2.2. Fotoelectrodos.

Algunos requerimientos importantes a satisfacer por un electrodo semiconductor son la absorción eficiente de la luz visible y ser un buen transportador de carga. Los fotoelectrodos de semiconductores casi siempre son dopados para mejorar sus propiedades. Algunos dopantes pueden mejorar la absorción óptica del ancho de banda de los semiconductores [29], incrementar la baja longitud de difusión de los portadores [30, 31] o

mejorar la actividad catalítica en la superficie del semiconductor [32]. Otros dopantes afectan negativamente las propiedades del semiconductor, por ejemplo, creando centros de recombinación [33, 34].

Además de dopar con donadores o aceptores, también se pueden formar defectos. Estos defectos pueden tener una influencia similar en las propiedades ópticas, eléctricas o catalíticas que los dopantes donadores o aceptores. La concentración de dopantes en óxidos metálicos usualmente se limita al 1–2% máximo, lo que corresponde a una concentración de  $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Concentraciones mayores usualmente no son efectivas, inclusive pueden conducir a la segregación de la fase dopante. Si la conductividad del fotoelectrodo de óxido metálico después de su dopaje resulta demasiado baja, podría ser más efectivo recurrir a tratamientos térmicos que incrementar la concentración del dopante [1].

Una de las principales características de los semiconductores es la presencia de un campo eléctrico intrínseco o carga espacial. En dispositivos de conversión de energía solar, este campo es el responsable de la eficiente separación de los huecos y electrones fotogenerados, de esta manera impidiendo la recombinación. Este campo está presente cerca de la superficie o en la interfaz de un semiconductor y está formado por la transferencia de carga desde dentro del semiconductor hacia su interfaz. La formación de esta carga espacial se explica por el contacto del semiconductor con un electrolito, un metal u otro semiconductor [35, 36]. Cuando ambos materiales tienen niveles de Fermi diferentes, algunas cargas se transfieren entre ellos hasta que se logra alcanzar el equilibrio. En semiconductores de óxidos metálicos, un campo eléctrico intrínseco se puede formar en la superficie sin entrar en contacto con otro sólido, pues al ser expuesto al aire, algunas moléculas de agua presentes pueden ser absorbidas en su superficie [1].

Cuando el semiconductor es sumergido en una solución acuosa, dependiendo del pH de la solución, la absorción específica de protones y/o especies hidróxidos afectan la distribución de carga en la interfaz semiconductor/electrolito, y por lo tanto la distribución del potencial. La fotocorrosión de un electrodo sucede cuando los huecos generados no oxidan el agua sino al propio semiconductor. Es difícil de predecir y usualmente se deben probar los nuevos materiales bajo las condiciones de operación [1].

El aspecto más crítico en el diseño de un dispositivo fotoelectroquímico para descomposición de agua es la correcta elección de los materiales a usar en el fotoánodo y/o fotocátodo. Los requerimientos más importantes para ser un material candidato para elaborar un fotoelectrodo son:

- Buena absorción de la luz en el espectro visible.
- Alta estabilidad química en oscuridad y bajo iluminación.
- Las posiciones de los bordes de banda deben alcanzar los potenciales de reducción y oxidación del agua.
- Transporte eficiente de carga en el semiconductor.
- Bajos sobrepotenciales para la reducción/oxidación del agua.
- Bajo costo.

El ancho de banda debe ser al menos de 1.9 eV, lo cual corresponde a una absorción inicial de 650 nm. Debajo de los 400 nm, la intensidad de la luz solar cae rápidamente, imponiendo un límite superior de 3.1 eV en el ancho de banda. Por lo tanto, el valor óptimo del ancho de banda debe estar entre 1.9 y 3.1 eV, lo que se encuentra en el rango visible del espectro solar [1]. Murphy et al. sugieren un ancho de banda óptimo de 2.03 eV, lo que conduce a una eficiencia en la conversión de energía solar a hidrógeno, del 16.8% [37].

El requerimiento de la estabilidad química limita el uso de muchos materiales fotoactivos. La mayoría de semiconductores no óxidos se disuelven o forman una pequeña capa de óxido que impide la transferencia de carga en la interfaz semiconductor/electrolito. Los semiconductores a base de óxido son más estables, sin embargo, muchos son propensos a la descomposición anódica o catódica. La tendencia general es que la estabilidad contra la fotocorrosión aumenta con el aumento del ancho de banda. A pesar de que estos conflictos con el requerimiento de la absorción de la luz visible, un pequeño ancho de banda y una buena estabilidad química no son necesariamente mutuamente exclusivos [1].

Pocos semiconductores cumplen con el tercer requerimiento, el cual indica que los bordes de banda deben alcanzar los potenciales de reducción y oxidación del agua. El cuarto requerimiento, referente al eficiente transporte de carga, es fácilmente cumplido en algunos materiales ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ) mientras que en otros es una de las principales causas de bajas

eficiencias totales de conversión energética siendo el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  un ejemplo de este último caso. Para semiconductores de tipo n, el quinto requerimiento implica que la transferencia de huecos a través de la interfaz semiconductor/electrolito sea lo suficientemente rápida para competir con la reacción de descomposición anódica. Mas generalmente, la transferencia interfacial de carga debe ser lo suficientemente rápida para evitar la acumulación de portadores en la superficie pues esto conduciría en una disminución del campo eléctrico y un incremento en la recombinación de pares electrón-hueco. Para mejorar la cinética de la transferencia de carga, se pueden añadir especies catalizadoras. Hasta este momento, ningún material cumple con todos estos requerimientos [1, 4, 6, 9, 16].

Los electrodos con estructuras nanométricas pueden ser usados para superar algunas de las limitaciones intrínsecas del material y de los problemas antes mencionados. La ventaja más obvia de una nanoestructura es el incremento del área superficial. Este incremento mejora en gran medida la cinética de la transferencia de carga total en la interfaz semiconductor/electrolito. Una segunda ventaja es la reducción de la longitud del camino de difusión para los portadores de carga fotogenerados evitando problemas de acumulación de carga [1].

Si el transporte de los portadores mayoritarios es un problema, se puede emplear una estructura conductora cubierta por una delgada capa del material semiconductor. De esta manera, ambos, los portadores de carga minoritarios y los mayoritarios se benefician de la corta distancia que deben recorrer antes de alcanzar el electrolito y la estructura conductora, respectivamente. Esto es conocido como una estructura “huésped-anfitrión” en la cual, una película nanométrica del material fotoactivo se “hospeda” en una nanoestructura base del material “anfitrión” conductor [38].

### **2.3. Hematita.**

Mientras se han encontrado sistemas con alta eficiencia de conversión solar a hidrógeno usando materiales semiconductores de los grupos III-V, con anchos de banda optimizados y niveles de energía que alcanzan los potenciales redox de hidrógeno y oxígeno, su costo y estabilidad han presentado una gran desventaja [39]. En contraste, muchos semiconductores de óxidos metálicos ofrecen una estabilidad conveniente al ambiente químicamente hostil del agua, oxígeno y luz, inherente a la descomposición



fotoelectroquímica del agua. Además de una buena absorción lumínica y estabilidad, un material semiconductor usado para la descomposición fotoelectroquímica del agua debe elaborarse con materias primas abundantes y fáciles de obtener para ser relevante para la conversión de energía a escala global. El óxido de hierro (III) es un material prometedor para satisfacer estos requerimientos. Presenta un potencial de convertir el 16.8% de la energía solar en hidrógeno [37] por lo que ha sido extensamente estudiado para su aplicación en la descomposición solar del agua [1].

El hierro es un metal fácilmente oxidable. Los iones de hierro en un óxido de hierro pueden existir en diferentes estados de oxidación (+2 y +3 principalmente) separados por pequeñas diferencias de energía. Los óxidos de hierro son abundantemente encontrados en la naturaleza y también son sencillos de elaborar en un laboratorio, es posible encontrarlos en cualquier parte. Son mejor conocidos por representar una molestia pues es ese polvo rojizo, producto de la corrosión de hierro en presencia de oxígeno y humedad. Sin embargo, sus características cromáticas también implican su habilidad de absorción de la radiación solar. Su abundancia, su capacidad de absorción solar y su no toxicidad convierten al óxido de hierro en un material candidato muy atractivo para su uso en la conversión de energía solar. El óxido de hierro (III) o hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) es la forma de óxido de hierro más frecuentemente empleada para la producción de hidrógeno solar.

Para el óxido de hierro en su forma completamente oxidada, cada átomo de hierro está en un estado de oxidación +3 y se encuentran dos iones  $\text{O}^{2-}$  por cada tres iones  $\text{Fe}^{+3}$ . Incluso considerando esta estequiometría, existen muchos tipos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , incluyendo estructuras amorfas. Las formas  $\alpha$  (hematita) y la  $\gamma$  (maghemita) son las dos estructuras cristalinas más comúnmente encontradas en la naturaleza, sin embargo, todos los óxidos de hierro se convierten en hematita, al ser su forma termodinámicamente más estable, después de tratamiento térmico [1].

La hematita es la forma más común de óxido de hierro. Ha sido de gran uso histórico como polvo para pulir, presenta una dureza de 6.5 en la escala de Mohs, es estable química y térmicamente (su temperatura de descomposición es de  $1,566^\circ\text{C}$ ); aunado a esto, su habilidad de absorber la luz lo ha hecho una opción atractiva para pigmentos, pinturas e inclusive cosméticos. Presenta la misma estructura cristalina que el corindón,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la cual

es trigonal con un espacio de grupo R3c con parámetro de red  $a=5.0356 \text{ \AA}$ ,  $c=13.7489 \text{ \AA}$ , y seis unidades de fórmula por celda unitaria [40]

La densa (hexagonal cerrada) estructura del oxígeno, combinada con las posiciones intersticiales del hierro, llevan a una compacta estructura ( $5.26 \text{ g/cm}^3$ ) presentando una alta polarizabilidad y un alto índice de refracción [41]. Esta estructura a capas también genera un complejo comportamiento cuando interactúa con fotones y electrones. La absorción de fotones por parte de la hematita comienza en la región del espectro del infrarrojo cercano. Esta débil absorción inicial es debida a los estados de transición d-d entre los niveles energéticos de los electrones de  $d^5$  ion  $\text{Fe}^{+3}$ , los cuales están separados por un campo intrínseco del cristal [42]. Presenta dos bandas de absorción en la región espectral centradas alrededor de  $\lambda=860$  y  $640 \text{ nm}$ . Mientras que la fotoexcitación de la hematita en estas longitudes de onda se ha mostrado que incrementan su conductividad [43], no se ha observado una fotocorriente sostenida en ningún sistema fotoelectroquímico.

La eficiencia de la conversión de energía es uno de los mayores indicadores de desempeño de una celda fotoelectroquímica. Asumiendo que todos los huecos y electrones fotogenerados son usados para la reacción de descomposición del agua, la eficiencia total de conversión de energía ( $\eta$ ) está dada por:

$$\eta = \frac{P_{electrical}^{out} - P_{electrical}^{in}}{P_{light}} = \frac{j_{photo}(V_{redox} - V_{bias})}{P_{light}} \quad (7)$$

Con  $P_{light}$  la potencia de la luz incidente,  $P_{electrical}$  (in) la potencia eléctrica suministrada y (out) de salida,  $j_{photo}$  la densidad de fotocorriente generada,  $V_{bias}$  la diferencia de potencial entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo, y  $V_{redox}=1.23 \text{ V}$  (a temperatura ambiente) el potencial redox. Se requiere una fotocorriente de  $\sim 8 \text{ mA/cm}^2$  para alcanzar el 10% de eficiencia y ser así económicamente viable la implementación de las celdas fotoelectroquímicas [1].

Recientemente, Bondarchuk et al., reportaron alcanzar una densidad de fotocorriente de  $4.79 \text{ mA/cm}^2$ , en fotoelectrodos de hematita crecidos sobre un sustrato cerámico poroso de  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  mediante la técnica de MOCVD, a  $1.23 \text{ V vs. RHE}$  bajo luz azul ( $455 \text{ nm}$ ,  $198 \text{ mW/cm}^2$ ) o  $0.38 \text{ mA/cm}^2$  bajo condiciones del simulador solar a AM1.5G.

Obteniendo así una eficiencia en la conversión de energía de 6.59% para una longitud de onda de 455 nm. Concluyendo también que el grosor del recubrimiento de hematita sobre los sustratos porosos no depende en gran medida del tiempo de depósito sino que la profundidad a la que penetra el precursor sobre el sustrato está determinada por la morfología del sustrato cerámico (su porosidad y tamaño de grano) y que las variaciones en el desempeño fotoelectroquímico de sus muestras crecidas a diferentes tiempos de depósito se relaciona con variaciones en el grosor del recubrimiento de hematita sobre granos individuales [23].

#### **2.4. Depósito por Vapores Químicos.**

La técnica de Depósito por Vapores Químicos (CVD, por sus siglas en inglés) se define como el depósito de un sólido, producto de una reacción química en fase gaseosa, sobre una superficie caliente. Pertenece a la clase de procesos de transferencia de vapor que son de naturaleza atomística, es decir, las especies depositadas son átomos o moléculas o una combinación de estos dos. Se ha convertido en un factor importante en la manufactura de semiconductores y otros componentes electrónicos [44].

El primer uso de esta técnica, como lo mencionan Powell, Oxley y Blocher [45], se remonta a la década de 1880 en la producción de lámparas incandescentes, buscando aumentar la resistencia de los filamentos mediante su recubrimiento con carbón o metal. Después de la Segunda Guerra Mundial, la popularidad del CVD se expandió rápidamente, pues los investigadores pronto notaron sus ventajas en la producción de recubrimientos en geometrías no regulares. Actualmente esta tecnología continúa evolucionando a una velocidad increíble. A pesar de que el entendimiento acerca de la teoría y los mecanismos de CVD han alcanzado grandes avances, este proceso sigue siendo considerado tanto ciencia como arte [44].

Las razones para el éxito de CVD son simples: es una tecnología flexible, versátil y sin muchas complicaciones, es posible hacer depósitos de casi cualquier tamaño y geometría. A diferencia de otras técnicas de depósito de películas delgadas, como la erosión catódica, CVD puede ser empleada también en la producción de fibras, monolitos, espumas y polvos. Presenta importantes ventajas que la convierten en la técnica preferida de trabajo en varios casos. El equipo de CVD no requiere normalmente ultra alto vacío y generalmente puede ser adaptado a muchas variaciones de procesos. No está restringida a un depósito sobre una sola

línea de trabajo, realizando depósitos sobre áreas, penetrando huecos y cubriendo otras configuraciones tridimensionales problemáticas con relativa facilidad. Presenta una tasa de depósito alta, logrando depósitos de grosor elevado, en ocasiones del orden de centímetros. Esta técnica es generalmente competitiva y, en algunos casos, más accesible económicamente que los procesos de depósito físico de vapores (PVD) como la erosión catódica, epitaxia de haz molecular o revestimiento de iones [44].

Sin embargo, la técnica de CVD no está exenta de desventajas, siendo quizá la más importante, que, en muchos casos, la temperatura óptima de trabajo supera los 600°C, temperaturas a las cuales muchos sustratos no son térmicamente estables. Afortunadamente el desarrollo de técnicas como CVD de fuentes metalorgánicas, entre otras, solucionan de manera parcial este inconveniente. Otra importante desventaja es el requerimiento de precursores químicos con una alta presión de vapor, los cuales son comúnmente peligrosos y en algunos casos tóxicos. Aunado a esto, muchos de los subproductos de la reacción son tóxicos o corrosivos y necesitan ser eliminados o neutralizados antes de ser liberados al medio ambiente, lo que encarece esta técnica [44].

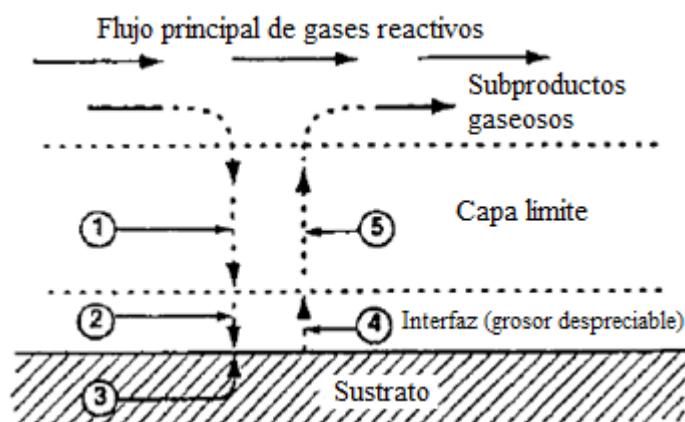


Figura 1. Secuencia de eventos durante el CVD: 1) Difusión de reactivos a través de la capa límite. 2) Absorción de reactivos en el sustrato. 3) Reacción química. 4) Desorción de las especies absorbidas. 5) Eliminación de subproductos [44].

Una reacción de CVD está gobernada por la termodinámica, esto incluye la fuerza motriz, la cual indica la dirección en la cual la reacción tendrá lugar, y por la cinética, que define el proceso de transporte y la velocidad a la cual sucede. Un análisis termodinámico indica qué productos se espera sean depositados sobre la superficie del sustrato a una temperatura dada.

La Figura 1 muestra la principal secuencia de fenómenos que toman lugar durante un depósito por CVD. Los gases reactivos entran al reactor por flujo forzado, se difunde por la capa límite, entran en contacto con la superficie del sustrato, la reacción de depósito sucede en la superficie del sustrato y, finalmente, los subproductos gaseosos de la reacción se difunden lejos de la superficie, a través de la capa límite [46]. El paso más lento determinará la velocidad del depósito [44].

Estas reacciones pueden ser activadas por diferentes métodos, dentro de los cuales los más importantes son:

- Activación Térmica: Típicamente se da a altas temperaturas, por encima de los 900 °C, pero esta temperatura puede ser disminuida considerablemente si se hace uso de precursores metalorgánicos.
- Activación por Plasma: Usualmente se da a temperaturas más bajas, entre 300 °C y 500 °C.
- Activación por Fotones: Se hace uso de radiación ultravioleta de longitud de onda corta. Puede darse por activación directa o por activación de un intermediario.

La diferencia entre estos procesos es el método de suministrar la energía requerida para que la reacción de CVD tenga lugar. El CVD por activación térmica (CVD térmico) requiere temperaturas altas, comúnmente entre 800°C y 2000°C, las cuales son alcanzadas mediante el calentamiento por resistencias, inducción de alta frecuencia, radiación de calor o alguna combinación de ellos. El CVD térmico puede ser dividido en dos sistemas conocidos como reactor de pared caliente y reactor de pared fría [44].

Un reactor de pared caliente es, esencialmente, un mobiliario isotérmico que es calentado usualmente mediante elementos resistivos. El sustrato es colocado en el interior del reactor, la temperatura es elevada hasta el nivel deseado y los gases reactivos son introducidos; es fácil tener un buen control de la temperatura, pero el material es depositado en toda la superficie, incluyendo las paredes del reactor, requiriendo de una constante limpieza. En cambio, en un reactor de pared fría, el sustrato sobre el cual se realizará el depósito es calentado directamente mediante inducción o radiación de calor mientras el resto del reactor se mantiene a una temperatura menor. Debido a que la mayoría de las reacciones de CVD son endotérmicas, el depósito del material se ve favorecido en superficies de mayor

temperatura, en este caso el sustrato, lo que mantiene las paredes del reactor limpias de cualquier depósito [44].

Una reacción de CVD puede suceder en uno de dos sistemas básicos: en un reactor abierto o en un reactor cerrado, también conocidos como de tubo abierto o cerrado. El sistema de reactor cerrado, también conocido como transporte químico, fue el primer tipo en ser usado en la purificación de metales. Es un proceso híbrido que combina el transporte en fase gaseosa con la difusión en estado sólido. Como el nombre lo indica, los químicos son primero colocados en un contenedor que se cierra herméticamente. Una diferencia de temperatura es aplicada, lo que provee de la energía necesaria para que tenga lugar la reacción. Al contrario de un reactor cerrado, el reactor abierto es aquel en el cual los reactivos son introducidos continuamente y fluyen a través del reactor [44].

Los reactivos deben de ser transportados y medidos de manera controlada dentro del reactor; para reactivos en fase gaseosa, esto no presenta ningún problema pues es logrado a través de controladores de presión o de flujo. En el caso de reactivos en fase líquida, estos deben ser calentados hasta su temperatura de evaporación y transportados hasta la cámara de reacción por medio de un gas de arrastre, el cual puede ser un gas inerte como argón u otro reactivo en fase gaseosa. Los reactivos en fase sólida presentan el mismo problema que aquellos en fase líquida, salvo por la temperatura de evaporación mayor, en algunos casos muy elevada. Ya que el CVD usualmente no requiere de bajas presiones, como la erosión catódica, MBE u otros procesos de PVD, el sistema de vacío es mucho más barato y simple. Una bomba mecánica generalmente satisface los requerimientos necesarios para un reactor de CVD [44].

Varias de las desventajas presentes en este método de elaboración de películas delgadas son posibles de eliminar al momento de escoger los reactivos a utilizar. El uso de precursores metalorgánicos es una alternativa conveniente en la elaboración de películas delgadas por CVD.

El Depósito por Vapores Químicos de Fuentes Metalorgánicas (MOCVD, por sus siglas en inglés) es un área especializada de CVD de desarrollo relativamente reciente. Su primer uso reportado fue en la década de 1960 para el depósito de fosfuro de indio [47].

Desde entonces, la técnica ha tenido un gran crecimiento, es usada a gran escala, principalmente en aplicaciones de semiconductores y optoelectrónica.

Los compuestos metalorgánicos son aquellos en los que un átomo de algún elemento está enlazado a uno o más átomos de carbono de un grupo orgánico de algún hidrocarburo. La mayoría de los metales pueden ser depositados por MOCVD y en algunos casos el proceso es una importante operación industrial. Los metales más comúnmente depositados por MOCVD son aquellos que no son de transición, principalmente metales de los grupos IIa, IIb, IIIb, IVb, Vb, y VIb. El término metalorgánico es usado de manera no rigurosa pues son incluidos compuestos de elementos como silicio, fósforo, arsénico, selenio y telurio, que no son considerados metales [44].

Los carbonilos metálicos forman un grande e importante grupo de compuestos los cuales son usados ampliamente en la industria química, particularmente en la preparación de catalizadores heterogéneos y como precursores en CVD y MOCVD. Son compuestos relativamente simples ya que constan solo de dos componentes: el grupo funcional carbonilo (un átomo de carbono ligado doblemente a un átomo de oxígeno) y un metal de transición del grupo d. El grupo funcional alquilo es también de gran uso en MOCVD. Son producidos haciendo reaccionar un hidrocarburo alifático o haluro de alquilo con un metal. Estos alquilos son líquidos volátiles no polares. Otro grupo comúnmente usado en MOCVD son los compuestos alicíclicos, en los cuales la cadena de carbonos forma un anillo. También los compuestos arilos, aquellos que son formados por hidrocarburos aromáticos, son de gran uso en MOCVD. Los acetilacetatos metálicos, también conocidos como pentadionatos, son producidos al reaccionar un acetilacetato y un metal; son estables en aire y solventes en disolventes orgánicos. Los compuestos antes mencionados forman tan solo una pequeña parte del total de compuestos precursores disponibles [44].

La mayoría de los compuestos usados en MOCVD son monómeros. Su presión de vapor se relaciona directamente con su masa molecular, a menor masa molecular, mayor volatilidad. Para ser útil como precursor de CVD, un compuesto metal-orgánico debe ser estable a temperatura ambiente, facilitando su almacenamiento y transporte, además de descomponerse fácilmente, a temperaturas menores de 500 °C pues la mayoría de las

reacciones de MOCVD ocurren en un rango de temperatura de 300 – 800 °C y a presiones que varían desde 760 hasta 1 Torr [44].

## 2.5. Métodos de Caracterización.

### *Difracción de Rayos X.*

Cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector de campo eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difracción. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre estos rayos, porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Resultado de la interferencia constructiva de los rayos dispersados se produce la difracción [48].

Cuando un haz de rayos X choca con la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada, y la que queda pasa a la tercera capa, y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son, a saber, 1) que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular [48].

En 1912, W. L. Bragg estudió la difracción de rayos X por medio de cristales. En este caso, un haz angosto de radiación choca con la superficie del cristal a un ángulo  $\theta$ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R, como se muestra en la Figura 2. Si la longitud de camino

$$AP + PC = n\lambda \quad (8)$$

donde  $n$  es un número entero, la radiación dispersada está en fase en OCD, y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Se observa en la Figura 2 que



$$AP = PC = d \operatorname{sen}\theta \quad (9)$$

con  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Por consiguiente, la condición para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo  $\theta$  es

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (10)$$

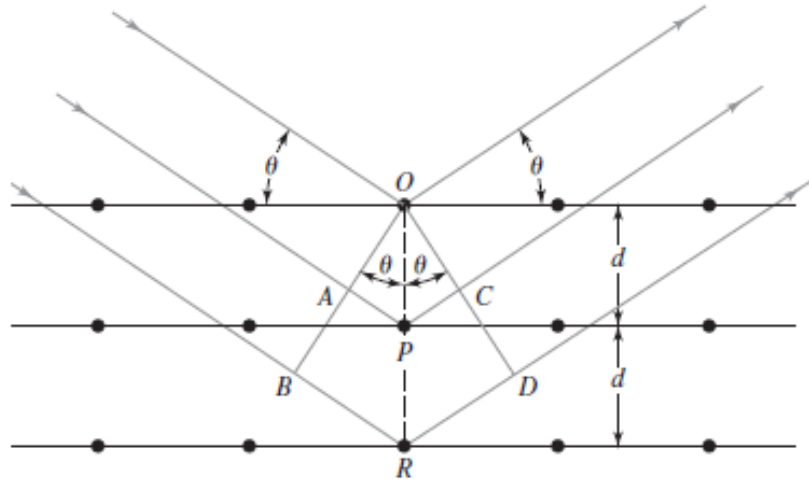


Figura 2. Esquematación de la difracción de Rayos X [48].

Esta es la ecuación de Bragg y es fundamental. Hay que señalar que los rayos X son difractados por el cristal solo si el ángulo de incidencia cumple con la condición:

$$\operatorname{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (11)$$

En todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas [48].

Para fines analíticos, los rayos X se obtienen de cuatro maneras: 1) por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía, 2) por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X, 3) al usar una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración produce una emisión de rayos X, y 4) a partir de una fuente de radiación sincrotrón [48].

### ***Microscopía de Barrido con Electrones.***

El objetivo de un microscopio es observar aquello que está más allá de la resolución del ojo humano (alrededor de  $100 \mu\text{m}$ ). Las técnicas de microscopía, diferentes al

microscopio óptico, usan métodos de escaneo diferentes a la luz visible (generalmente electrones) para obtener la señal de respuesta que brindará el contraste para producir la imagen del objeto de estudio. Para el propósito de una detallada caracterización de un material, el microscopio óptico ha sido sustituido por dos instrumentos de mayor resolución: el Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM, por sus siglas en inglés) y el Microscopio de Barrido con Electrones (SEM, por sus siglas en inglés). Debido a su razonable costo y a la gran cantidad de información que provee en corto tiempo, el SEM, de las dos anteriores mencionadas, ha sido la herramienta de mayor uso en el estudio de materiales. El SEM provee una imagen magnificada de la superficie del material, similar a lo que esperaríamos ver si fuese posible observarla con el ojo desnudo, facilitando la interpretación de sus observaciones. La resolución de este microscopio puede llegar hasta pocos nm, operando a magnificaciones desde 10X hasta 300kX. La condición de uso de este microscopio son las características específicas que una muestra debe poseer [49].

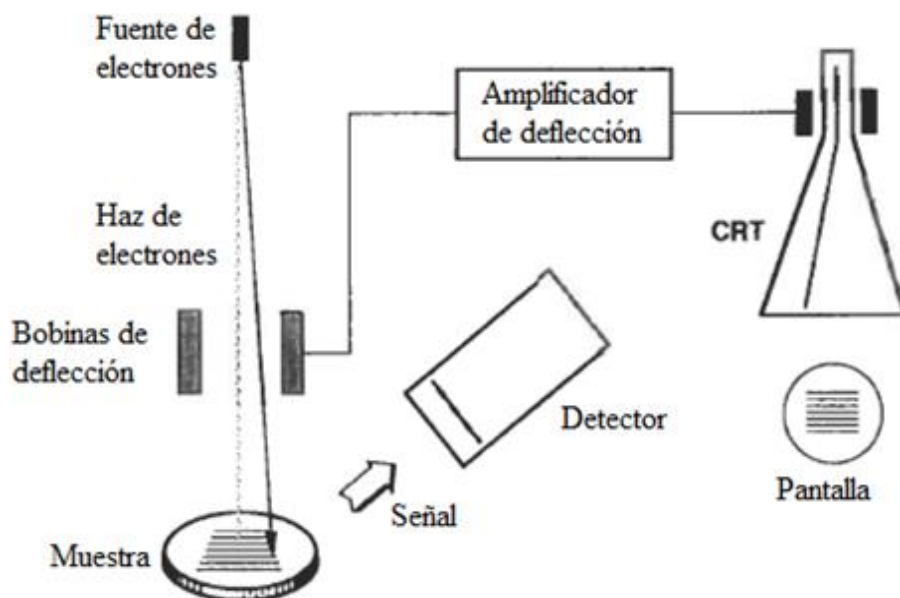


Figura 3. Componentes conceptuales de SEM [49].

El SEM está constituido principalmente (Figura 3) por una fuente de electrones (columna de electrones), lentes de enfoque magnético, una cámara de vacío con la consola electrónica que contiene el panel de control, la fuente de energía y los módulos de escaneo. Usualmente, un detector EDS de rayos X está unido a la columna. La función de la columna de electrones es proveer una fuente de electrones que emanen de un orificio tan pequeño

como sea posible. Las lentes sirven para reducir el tamaño del haz y enfocararlo en la muestra. Así, de un orificio inicial de diámetro de unos pocos  $\mu\text{m}$  se puede alcanzar un haz de 1 o 2 nm en la muestra [49].

Existen 3 principales tipos de fuentes de electrones: tungsteno termoiónico,  $\text{LaB}_6$  y emisión fría y caliente. En el primer caso, un filamento de tungsteno es calentado para permitir que emita electrones vía emisión termoiónica. Son requeridas temperaturas de hasta  $3000\text{ }^\circ\text{C}$  para producir una fuente lo suficientemente brillante. Estos filamentos son fáciles de trabajar, pero deben ser reemplazados frecuentemente debido a su evaporación. El material  $\text{LaB}_6$  puede ser operado a menores temperaturas que el tungsteno siendo también una fuente brillante. Sin embargo, los filamentos de  $\text{LaB}_6$  requieren un vacío mucho mayor que el tungsteno para alcanzar una buena estabilidad y aumentar su vida útil [49].

El haz de electrones atraviesa una serie de lentes magnéticas, cada una de estas tiene una apertura definida que limita la divergencia del haz. Las primeras lentes en ser atravesadas por el haz reciben el nombre de lentes condensadoras y operan como si fueran una sola lente. Aumentando la corriente a través de las lentes condensadoras es posible disminuir la longitud focal y aumentar la divergencia del haz. Posteriormente, la última combinación de lentes, las lentes finales realizan el último enfoque del haz hacia la superficie de la muestra [49].

La muestra está fija en una plataforma que provee movimiento en dirección horizontal (x y y), así como inclinación con respecto al eje del haz y rotación alrededor de un eje normal a la superficie de la muestra. También permite un movimiento en dirección z para ajustar la distancia entre la lente final y la superficie de la muestra. Esta distancia es conocida como distancia de trabajo. La distancia de trabajo y el tamaño de la apertura determinan el ángulo de convergencia [49].

El uso de SEM requiere un poco de cuidado en la preparación de las muestras. Debe ser compatible con el vacío, si la muestra es conductora, la mayor limitante es el tamaño, debiendo caber en la cámara de vacío. Si la muestra es no conductora, el método más simple es hacerle un recubrimiento (de alrededor de 10 nm de grosor) de carbón, oro o algún otro metal o conductor. Este método debe de realizarse con sumo cuidado, evitando así distorsiones producidas por un recubrimiento no uniforme o por la aglomeración del material de recubrimiento [49].

Mientras los electrones penetran la superficie de la muestra, diversas interacciones tienen lugar resultando en la emisión de fotones o electrones desde la superficie del material. Una fracción de estos electrones emitidos pueden ser recolectados por detectores que serán los encargados de brindar la señal para formar una imagen; cada punto que el haz de electrones impacte sobre la superficie de la muestra, será mapeada directamente en el punto correspondiente en la imagen generada [49].

### ***Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X.***

Los espectrómetros de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) brindan un análisis elemental de una muestra. Para ello se hace uso de un haz de electrones, el cual interactúa con la muestra para producir un número de señales detectables y útiles para el análisis. Los haces de electrones utilizados son aquellos presentes en SEM o TEM. El EDS se usa en conjunto con las capacidades de imagen de estos instrumentos. Su gran ventaja es la habilidad para realizar un rápido análisis multielemental, con un límite de detección mínimo de 200 ppm. Su mayor desventaja es su pobre resolución respecto a la energía, por lo que frecuentemente los picos se ven encimados; afectando negativamente la precisión del detector; aunado a esto, el detector debe permanecer enfriado por nitrógeno líquido para evitar su deterioro. Las principales ventajas del EDS son su velocidad de recolección de datos, la eficiencia del detector, la facilidad de uso, y la relativa facilidad de interacción con equipo ya existente [49].

Es posible obtener un espectro de casi cualquier muestra mientras esta pueda ser colocada en el portaobjetos del microscopio. El voltaje de aceleración debe ser determinado de acuerdo con la muestra que se está estudiando, ya que el volumen de generación de rayos X depende del rango de electrones en el material. Un sistema EDS es capaz de detectar una única capa de un recubrimiento metálico sobre un sustrato usando líneas  $K\alpha$  con voltajes de aceleración moderados entre 5 y 15 KeV [49].

Los electrones del haz pierden cantidades discretas de energía mediante colisiones inelásticas ionizando un átomo radiado, removiendo un electrón de las capas interiores. Para que el átomo ionizado regrese a su estado base, un electrón de mayor energía de las capas externas llena la vacancia en las capas interiores, y en el proceso, libera la energía igual a la

diferencia de energía potencial entre las dos capas. Este exceso de energía, única para cada transición atómica será emitida por el átomo como un fotón de rayos X o será absorbida por el mismo átomo y emitida como un electrón de Auger [49].

El corazón del espectrómetro de dispersión de energía es un diodo hecho de cristales de silicio con átomos de litio difundidos desde un extremo hacia dentro de la matriz. En el proceso de difusión, el núcleo central de silicio se convertirá en intrínseco, pero el extremo más alejado del litio permanecerá de tipo p mientras el extremo de litio será tipo n. El resultado es un diodo de tipo p-i-n. Cuando un fotón de rayos X entra en la región intrínseca del detector a través del extremo tipo p, existe una gran posibilidad que este ionice un átomo de silicio por medio del efecto fotoeléctrico. Esto resulta en rayos X o en un electrón Auger, que a su vez produce pares hueco-electrón en el Si(Li): un par por 3.8 eV de energía. Ambos portadores de carga se mueven libremente a través de la red y son atraídos hacia los contactos del detector bajo la acción del campo de polarización aplicado para producir una señal en la puerta de un transistor de efecto de campo especialmente diseñado, montado directamente detrás del cristal detector [49].

Los detectores son mantenidos en vacío a temperaturas de nitrógeno líquido para reducir el ruido electrónico e inhibir la difusión de litio cuando el voltaje de polarización se aplica. La sensibilidad del detector decae en el extremo de mayor energía (mayor de 20 KeV), donde el cristal de Si(Li), de un grosor típico de 3-5 mm, se vuelve transparente a los rayos X de alta energía. Esto puede no ser importante en un SEM operado a 30 KeV, ya que no se excitan rayos X de alta energía. Algunos detectores Si(Li) usan enfriamiento mecánico, llamado enfriamiento Peltier, en vez de nitrógeno líquido. Desafortunadamente, la temperatura alcanzada con los refrigeradores de Peltier no es tan baja como la obtenida con nitrógeno líquido, afectando negativamente en la resolución del detector [49].

Se han construido espectrómetros usando cristales de germanio. Los cristales de Ge pueden ser difundidos con litio, Ge(Li), o, han sido hechos de germanio intrínseco de alta pureza (H.P.Ge, por sus siglas en inglés). Los cristales de HPGe tiene la ventaja de poder calentarse hasta temperatura ambiente mientras no son usados ahorrando la molestia de mantenerlos llenos de nitrógeno líquido. Ge es mucho menos transparente a los electrones de alta energía que el silicio, debido a que el Ge ( $Z=32$ ) tiene un mayor poder de parada que el

Si ( $Z=14$ ), y debe ser capaz de detectar rayos X de altísima energía como los de oro  $K\alpha$ , a 69 KeV. Sin embargo, en el rango 1-10 KeV, el rango de uso más frecuente en análisis de EDS, es de mayor uso del detector de Si(Li) [49].

Otra gran ventaja de los espectrómetros de dispersión de energía es que pueden ser posicionados muy cerca de la muestra y presentan un gran ángulo sólido para la colección de los rayos X emitidos. El ángulo sólido de una configuración típica de EDS es de alrededor de 10 veces mayor que el de WDS. Con EDS, más fotones de rayos X serán colectados por electrón, así, sin importar que la muestra sea pequeña o que la corriente del haz sea baja puede ser usada, reduciendo el daño a la muestra. Los detectores usualmente son manufacturados con un área activa  $10 \text{ mm}^2$  o  $30 \text{ mm}^2$  de diámetro [49].

Una superficie altamente pulida es requerida para tener un análisis cuantitativo preciso, ya que una superficie rugosa causara una absorción indebida de la señal de rayos X generada, lo cual es difícil tomar en cuenta para el procedimiento de cuantificación [49].

### ***Voltamperometría Cíclica.***

La voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) es una popular y poderosa técnica electroquímica comúnmente empleada para investigar los procesos de reducción y oxidación de especies moleculares. Es invaluable en el estudio de reacciones químicas iniciadas por la transferencia de un electrón, incluyendo reacciones de catálisis. Mide la respuesta, en corriente eléctrica, de una muestra bajo la aplicación de un potencial eléctrico [50].

En un voltamperograma común, el eje x representa el potencial aplicado V; mientras que el eje y es la respuesta, la corriente resultante I. Cada grafica presenta una flecha indicando la dirección en que el potencial fue recorrido para recopilar los datos. Esta flecha indica el inicio y la dirección de barrido del potencial. Este rango de potencial es recorrido dos veces, primero en el sentido que indica la flecha, posteriormente en sentido contrario [50].

La ecuación de Nernst relaciona el potencial de una celda electroquímica (E) al potencial estándar de una especie ( $E^0$ ) y las actividades relativas del analito oxidado (Ox) y

reducido (Red) en el sistema en equilibrio. En la ecuación, F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases, n es el número de electrones y T es la temperatura.

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} = E^0 + 2.3026 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (12)$$

La ecuación de Nernst predice cómo un sistema responderá al cambio de concentración de especies en la solución o a un cambio en el potencial del electrodo [50].

La reversibilidad electroquímica hace referencia a la cinética de la transferencia de un electrón entre el electrodo y el analito. Cuando hay una barrera baja para la transferencia de electrón (reversibilidad electroquímica), el equilibrio de Nernst se alcanza inmediatamente ante cualquier cambio en el potencial aplicado. Frecuentemente, los procesos electroquímicos reversibles, donde la transferencia de electrones es rápida y el proceso sigue la ecuación de Nernst, se conocen como “Nernstianos” [50].

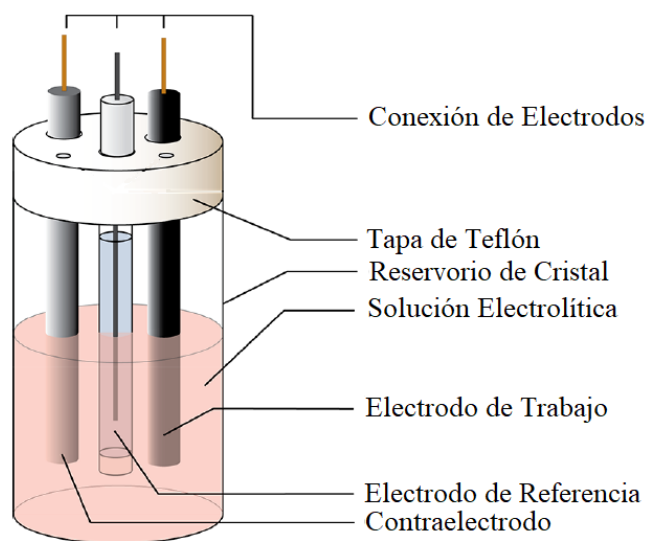
La velocidad de escaneo del experimento controla la velocidad a la cual el potencial aplicado varía. Velocidades de escaneo mayores conducen a una disminución en el tamaño de la capa de difusión; como consecuencia, se observan corrientes mayores. Para procesos de transferencia de electrones electroquímicamente reversibles que involucren especies redox de difusión libre, la ecuación (13) Randles-Sevcik describe como el pico de corriente  $i_p$  (A) incrementa linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo  $v$  ( $Vs^{-1}$ ), donde  $n$  es el número de electrones transferidos en el evento redox,  $A$  ( $cm^2$ ) es el área superficial del electrodo,  $D_0$  ( $cm^2s^{-1}$ ) es el coeficiente de difusión del analito oxidado y  $C^0$  ( $mol\ cm^{-3}$ ) es la concentración del analito

$$i_p = 0.446nFAC^0 \left( \frac{nFvD_0}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

La ecuación de Randles-Sevcik puede brindar información acerca de la difusión en la solución de un analito [50].

El recipiente usado para un experimento de voltamperometría cíclica se muestra en la Figura 4 y se conoce como celda fotoelectroquímica. Una celda fotoelectroquímica consiste

en un reservorio donde se mantiene un electrolito, la muestra a ser estudiada (electrodo de trabajo), un contraelectrodo, encargado de cerrar el circuito eléctrico, y un electrodo de referencia, que, como su nombre indica, se usa como referencia para medir la diferencia de potencial en los otros dos electrodos. La mayor diferencia entre una celda fotoelectroquímica y una celda electroquímica estándar es la presencia de una ventana ópticamente transparente por la cual la muestra pueda ser iluminada. Durante el experimento, la neutralidad eléctrica se mantiene mediante la migración de iones en la solución [50].



*Figura 4. Representación esquemática de una celda electroquímica para experimentos de voltamperometría [50].*

Un buen solvente para preparar la solución electrolítica debe de cumplir con estas características: ser líquido a la temperatura que se realiza el experimento, capacidad de disolver completamente el analito y grandes concentraciones del electrolito de soporte, estabilidad frente a la oxidación o reducción en el rango de potencial que se usará en el experimento, no reaccionar con el analito o con el electrolito de soporte y facilidad para ser purificado. El rango de potencial en el que es estable el solvente se conoce como “ventana de solvente” [50].

Un electrolito de soporte debe de cumplir las siguientes características: alta solubilidad en el solvente elegido, ser química y electroquímicamente inerte bajo las condiciones del experimento y facilidad de ser purificado. Para incrementar la conductividad de la solución, es necesario una alta concentración del electrolito de soporte. Mientras la transferencia de electrones ocurre en los electrodos, el electrolito migrará para balancear la



carga y completar el circuito eléctrico. La conductividad de la solución depende de las concentraciones de la sal disuelta. Sin el electrolito, la solución sería resistiva a la transferencia de carga. La alta concentración del electrolito también limita la migración del analito pues su alta concentración asegura que, estadísticamente, sea más probable que el electrolito migre hacia la superficie del electrodo para el balance de carga [50].

Para la medición, se hace uso de una configuración de tres electrodos (figura 4), común para experimentos electroquímicos, incluyendo la voltamperometría cíclica. Estos tres electrodos son: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia. Mientras la corriente fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, el electrodo de referencia se usa para medir de manera precisa el potencial relativo aplicado a una reacción de referencia estable [50].

Es en el electrodo de trabajo donde se produce la reacción electroquímica de interés. El potencial aplicado al electrodo de trabajo es función del potencial del electrodo de referencia. El electrodo de trabajo se compone de material inerte ante reacciones redox en el rango del potencial de interés. Es de especial importancia que la superficie del electrodo este extremadamente limpia y que su superficie de área sea bien definida [50].

El electrodo de referencia debe tener un equilibrio estable de potencial. Es usado como punto de referencia contra el cual el potencial de otro electrodo puede ser medido en una celda electroquímica. El potencial aplicado típicamente se reporta como “vs” una referencia específica. Comúnmente, los potenciales reportados son referidos “vs” la pareja de ferroceno a 0 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ; el ferroceno se incluye en todas las mediciones como un estándar interno [50].

Cuando el potencial es aplicado al electrodo de trabajo de manera que la reducción (u oxidación) del analito suceda, la corriente comienza a fluir. El propósito del contraelectrodo es cerrar el circuito eléctrico. La corriente sucede mientras los electrones fluyen entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Para asegurar que la cinética de reacción que ocurre en el contraelectrodo no inhiba la que sucede en el electrodo de trabajo, el área superficial del contraelectrodo debe ser mayor que el área superficial del electrodo de trabajo. Cuando sucede una reducción en el electrodo de trabajo, una oxidación tiene lugar en el

contraelectrodo. Por lo tanto, el contraelectrodo se debe escoger a manera de que sea lo más inerte posible [50].

### ***Espectroscopia Raman.***

La espectroscopia Raman es principalmente una herramienta de caracterización estructural. Se basa en la incidencia de radiación de alta frecuencia (normalmente luz visible, pero también ultravioleta e infrarrojo cercano) sobre una muestra de interés. De la interacción de esta radiación con las nubes de electrones que forman los enlaces químicos se obtiene el espectro Raman. Aunque tanto la absorción infrarroja como la espectroscopia Raman miden los modos vibracionales de los materiales, los fenómenos físicos detrás de cada una de estas técnicas son diferentes pues los modos vibracionales que se excitan varían; ambas espectroscopias deben considerarse complementarias. Sin embargo, ambas técnicas de caracterización son sensibles a los detalles de la disposición atómica y los enlaces químicos. La espectroscopia Raman es más sensible a la longitud, fuerza y disposición de los enlaces de un material que a su composición química, en cristales responde más a los defectos y desorden que a las impurezas, traza e imperfecciones químicas relacionadas [49].

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre  $90^\circ$ , con ayuda de un espectrómetro apropiado. La radiación Raman difundida se encuentra en las regiones visible y del infrarrojo cercano, para las cuales ya hay detectores muy sensibles. Las intensidades de las líneas Raman son, cuando mucho, un 0.001% de la intensidad de la fuente [49].

Una molécula en el nivel vibracional fundamental ( $\nu = 0$ ) puede absorber un fotón de energía  $h\nu_{\text{ex}}$  y volver a emitir un fotón de energía  $h(\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}})$ . Cuando la radiación difundida es de frecuencia más baja que la radiación de excitación se denomina difusión de Stokes. Las moléculas en un estado vibracionalmente excitado ( $\nu = 1$ ) pueden difundir también radiación de manera inelástica y producir una señal Raman de energía  $h(\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}})$ . La radiación difundida de una frecuencia más alta que la radiación de la fuente se llama difusión anti-Stokes. Asimismo, la dispersión elástica también se presenta con emisión de un fotón de la

misma energía que el fotón de excitación  $h\nu_{ex}$ . La radiación difundida de la misma frecuencia que la fuente recibe el nombre de difusión Rayleigh [49].

En los espectros Raman, la abscisa corresponde al desplazamiento del número de onda ( $\Delta\nu$ ), que se define como la diferencia en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) entre la radiación observada y la de la fuente. En un espectrograma Raman, la difusión Rayleigh generalmente será el pico con mayor amplitud, teniendo a lado izquierdo los picos correspondientes a la difusión Stokes y a la derecha los correspondientes a la difusión anti-Stokes. Las líneas anti-Stokes son apreciablemente menos intensas que las correspondientes líneas Stokes, por ello generalmente sólo se usa la parte Stokes de un espectro. Sin embargo, en algunas muestras, la fluorescencia podría interferir de manera importante en la observación del desplazamiento Stokes, pero no en el anti-Stokes. Por tanto, en muestras fluorescentes, las señales anti-Stokes a veces son más útiles a pesar de su menor intensidad [49].

En la espectroscopía Raman, la excitación espectral se realiza de ordinario con radiación cuya longitud de onda está muy alejada de la de las bandas de absorción del analito. La magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación, se observan desplazamientos Raman idénticos sin importar con que laser se realice la excitación [49].

Cuando un haz de radiación con una frecuencia  $\nu_{ex}$  incide sobre una solución de un analito, el campo eléctrico de la radiación interactúa con la nube electrónica de la muestra induciendo un momento dipolar  $m$  en el enlace

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t)$$

donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad que se denomina polarizabilidad del enlace. Esta constante es una medida de la deformabilidad del enlace cuando se encuentra en un campo eléctrico. Las reglas de selección de la difusión Raman requieren que la polarizabilidad varíe durante la vibración [49].

Para un enlace determinado, el desplazamiento de energía observado en un experimento Raman debería ser idéntico a la energía de sus bandas de absorción en el infrarrojo, siempre que los modos de vibración sean activos tanto en el infrarrojo como en la difusión Raman. Sin embargo, las intensidades de las bandas correspondientes son a menudo muy distintas. Además, ciertos picos que se observan en uno de los espectros pueden estar ausentes en el otro [49].

No es sorprendente encontrar diferencias entre un espectro Raman y uno infrarrojo considerando que los mecanismos básicos, aunque dependen de los mismos modos vibracionales, surgen de procesos que son diferentes desde el punto de vista mecánico. Los espectros Raman tienden a mostrar menos amontonamiento de bandas que los espectros infrarrojos. Como consecuencia, es menos probable el traslape de picos en las mezclas, y las medidas cuantitativas son más sencillas. La absorción en el infrarrojo requiere que haya un cambio en el momento dipolar o en la distribución de carga durante la vibración. Sólo así la radiación de la misma frecuencia puede interactuar con la molécula e impulsarla a un estado vibracional excitado. Por el contrario, la difusión necesita una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula, seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En esta forma distorsionada, la molécula está temporalmente polarizada, es decir produce de manera momentánea un dipolo inducido que desaparece cuando hay relajación y reemisión. Debido a esta diferencia fundamental en el mecanismo, la actividad Raman de un modo vibracional determinado puede diferir marcadamente de su actividad en el infrarrojo. Por ejemplo, una molécula homonuclear no tiene momento dipolar ni en la posición de equilibrio, ni cuando la vibración de tensión hace que cambie la distancia entre los dos núcleos. Por consiguiente, no puede haber absorción de la radiación infrarroja con frecuencia igual a la de vibración. Por otra parte, la polarizabilidad del enlace entre los dos átomos de estas moléculas varía periódicamente en fase con las vibraciones de tensión y llega al máximo cuando la separación es máxima, y al mínimo cuando el acercamiento es el mayor posible. Por ello se obtiene un desplazamiento Raman cuya frecuencia corresponde a la del modo vibracional [49].

En el modo simétrico no ocurre ningún cambio en el momento dipolar cuando, por ejemplo, dos átomos de oxígeno se alejan o se aproximan al átomo de carbono central y, por tanto, este modo de vibración es inactivo en el infrarrojo. Sin embargo, la polarizabilidad oscila en fase con la vibración porque la distorsión de los enlaces es más fácil cuando se alargan y más difícil cuando se acortan. Este modo de vibración se asocia con la actividad Raman. En cambio, el momento dipolar del, por ejemplo, dióxido de carbono fluctúa en fase con el modo de vibración asimétrico. Por tanto, se produce una banda de absorción en el infrarrojo en este modo de vibración. Por otra parte, como la polarizabilidad de uno de los enlaces aumenta al alargarse, la polarizabilidad del otro disminuye, lo cual no ocasiona

ningún cambio neto en la polarizabilidad molecular. Por consiguiente, la vibración de tensión asimétrica no tiene actividad Raman. Esto se conoce como principio de exclusión mutua [49].

Con frecuencia, parte de los espectros Raman e infrarrojo son complementarias, y cada una se asocia con un conjunto distinto de modos de vibración dentro de una molécula. En los casos de moléculas que no son simétricas respecto a su centro, muchos de los modos de vibración pueden ser activos tanto en Raman como en el infrarrojo. Muchas veces, los espectros Raman son más sencillos que los espectros infrarrojos porque es raro que haya sobretonos y bandas de combinación. La intensidad o potencia de una banda Raman normal depende de forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, la intensidad de la fuente y la concentración del grupo activo, además de otros factores [49].

Las mediciones Raman proporcionan una variable más que a veces es útil para determinar las estructuras moleculares, la relación de despolarización. Cuando se obtienen los espectros Raman mediante una radiación polarizada en un plano, como cuando se utiliza una fuente láser, se observa que la radiación dispersada está polarizada en distintas direcciones, lo cual depende del tipo de vibración responsable de la difusión. Parte de la radiación dispersada resultante está polarizada paralelamente al haz original, el resto del haz dispersado está polarizado perpendicularmente a la polarización del haz original. La relación de despolarización  $p$  se define como:

$$p = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

siendo  $I_{\perp}$  y  $I_{\parallel}$  las intensidades de la radiación dispersada polarizadas perpendicular y paralelamente a la polarización del haz incidente. La relación de despolarización depende de la simetría de las vibraciones causantes de la difusión. De acuerdo con la teoría de la difusión, la despolarización máxima para las vibraciones no simétricas es de  $6/7$ , y para las vibraciones simétricas la relación es siempre menor a este valor, por tanto, la razón de despolarización es útil para correlacionar las líneas Raman con los modos de vibración [49].

Como se mencionó anteriormente, los instrumentos para la espectroscopía Raman moderna constan de una fuente láser, un sistema para iluminar la muestra y un espectrómetro apropiado. Sin embargo, las características de funcionamiento de estos componentes son más rigurosos que para los espectrómetros moleculares debido a la inherente debilidad de la señal de difusión de Raman comparada con la señal producida por la difusión de Rayleigh [49].

Tabla 1. Fuentes de láser comunes en espectroscopía Raman.

Tipo de láser	Longitud de onda [nm]
Ion argón	488.0 o bien 514.5
Ion criptón	530.9 o bien 647.1
Helio-neón	632.8
De diodos	785 o bien 830
Nd-YAG	1064

Las fuentes utilizadas en la espectrometría Raman moderna son casi siempre rayos láser porque su alta intensidad es necesaria para producir difusión Raman lo suficientemente intensa como para poderse medir con una relación señal-ruido razonable. Como la intensidad de la dispersión Raman varía con la cuarta potencia de la frecuencia, las fuentes de ion argón y criptón, que emiten en la región azul y verde del espectro, tienen esta ventaja sobre las otras fuentes de la Tabla 1. Por ejemplo, la línea del ion argón a 488 nm proporciona líneas Raman que son casi tres veces más intensas que las que produce la fuente helio/neón, para la misma potencia de entrada. No obstante, estas fuentes de longitud de onda corta tienen la capacidad de ocasionar fluorescencia importante, así como fotodescomposición de la muestra [49].

Las dos últimas fuentes de la Tabla 1, que emiten radiación del infrarrojo cercano, se usan cada vez más como fuentes de excitación porque presentan dos ventajas importantes sobre los rayos láser de longitud de onda más corta. La primera es que pueden funcionar a potencias muy superiores (hasta 50 W), sin ocasionar fotodescomposición de la muestra. La segunda es que carecen de energía suficiente para poblar una cantidad importante de estados electrónicos energéticos capaces de producir fluorescencia en la mayoría de las moléculas. Por tanto, la fluorescencia es en general mucho menos intensa o inexistente con estos rayos láser. El rayo láser de Nd-YAG (siglas en inglés de granate de aluminio e itrio impurificado con iones de neodimio), que se usa en los espectrómetros Raman de transformada de Fourier es particularmente efectivo para eliminar la fluorescencia. Las dos líneas del láser de diodos en serie a 782 y 830 nm también reducen en gran medida la fluorescencia en la mayoría de los casos. La longitud de onda de excitación se debe escoger con todo cuidado en la espectrometría Raman. No sólo la fotodescomposición y la fluorescencia representan problemas, sino que las muestras con color y algunos solventes son capaces de absorber la radiación Raman incidente o dispersada. Por consiguiente, se requiere más de una fuente o varias fuentes de longitudes de onda múltiples [49].

La manipulación de las muestras en espectroscopía Raman es más sencilla que en espectroscopía en el infrarrojo porque se puede usar vidrio para las ventanas, las lentes y otros componentes ópticos, en lugar de los haluros cristalinos que resultan más frágiles y menos estables en la atmósfera. Además, la fuente láser se puede enfocar con facilidad sobre una zona pequeña de la muestra y la radiación emitida también se puede enfocar de manera eficaz sobre la rendija de entrada o salida de un espectrómetro. El resultado es que se pueden examinar muestras muy pequeñas [49].

A menudo, los espectros Raman de muestras sólidas se obtienen al llenar una pequeña cavidad o un capilar con la muestra finamente pulverizada. Por lo general, los polímeros se pueden examinar directamente sin tratamiento previo de la muestra. En algunos casos se utilizan pastillas de KBr similares a las que se usan en la espectroscopía en el infrarrojo; la mezcla con KBr tiene la aptitud de reducir la descomposición de la muestra producida por el calentamiento local. La técnica Raman es superior a la espectroscopía de infrarrojo para la investigación de sistemas inorgánicos, debido a que se pueden utilizar soluciones acuosas. Además, las energías de vibración de los enlaces metal-ligando se encuentran por lo general entre  $100$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ , una región del infrarrojo que es difícil de estudiar experimentalmente. Estas vibraciones son a menudo activas en Raman, y las líneas con valores en este intervalo se observan con facilidad. Los estudios Raman son fuentes de información potencialmente útiles respecto a la composición, estructura y estabilidad de los compuestos de coordinación. Por ejemplo, numerosos complejos de halógenos y halogenoides presentan espectros Raman y, por consiguiente, son susceptibles de investigarse mediante esta técnica. Los enlaces metal-oxígeno también son activos en Raman [49].

### ***Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X.***

La Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (X.P.S. por sus siglas en inglés) es una técnica que se basa en el análisis de los electrones emitidos por una muestra de interés, producto de la irradiación de la superficie de la muestra con radiación X monocromática. La señal resultante está formada mayoritariamente por haces de electrones, aunque también son emitidos fotones en este proceso. Las mediciones espectrométricas consisten en determinar la potencia de estos haces en función de la energía  $h\nu$  (siendo  $h$  la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia del electrón) o de la frecuencia de los electrones [49].

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X proporciona un medio para la identificación cualitativa de los elementos presentes en las superficies de sólidos, como metales, aleaciones, semiconductores y catalizadores heterogéneos. Es una herramienta poderosa para la identificación de todos los elementos de la tabla periódica, con excepción del hidrógeno y del helio. Permite determinar el estado de oxidación de un elemento y el tipo de las especies a las que está unido. También proporciona información valiosa sobre la estructura electrónica de las moléculas. Debido al poco poder de penetración de los electrones este método proporciona sólo información sobre una capa superficial del sólido, entre 2 a 5 nm de profundidad o unas pocas capas atómicas. El análisis cuantitativo por espectroscopía de electrones tiene aún aplicaciones limitadas [49].

En espectroscopía de electrones se registra la energía cinética de los electrones emitidos. Por consiguiente, el espectro es una gráfica de la cantidad de electrones emitidos o de la potencia del haz de electrones en función de la energía (o de la frecuencia o de la longitud de onda) de los electrones emitidos. En comparación con otros tipos de espectroscopías de electrones, proporciona información no sólo relacionada con la composición atómica de la muestra, sino también de la estructura y el estado de oxidación de los compuestos que están siendo estudiados [49].

Al incidir uno de los fotones de un haz monocromático de rayos X de energía conocida  $h\nu$  en un átomo, desplaza a un electrón  $e^-$  de su orbital de energía  $E_b$ . La energía cinética del electrón emitido  $E_k$  se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón  $E_b$  se puede calcular mediante la ecuación

$$E_b = h\nu - E_k - W$$

En la ecuación anterior,  $W$  es la función trabajo del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide. La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital que lo expulsa [49].

El alto conteo de fondo que se puede observar en un espectrograma ordinario se produce debido a la asociación de una cola a cada pico característico debida a los electrones expulsados que han perdido parte de su energía en colisiones inelásticas dentro de la muestra sólida. Estos electrones tienen menos energía cinética que sus equivalentes no dispersados y, por tanto, aparecerán a energías cinéticas más bajas o a energías de enlace más altas. Se podría apreciar más de un pico para un elemento dado [49].



Los espectrómetros de electrones se fabrican con componentes cuyas funciones son análogas a las que hay en los instrumentos espectroscópicos ópticos. Entre las partes están 1) una fuente, 2) un portamuestra, 3) un analizador, que tiene la misma función que un monocromador; 4) un detector y 5) un procesador de señales y un dispositivo de lectura. En general, los espectrómetros de electrones requieren sistemas de vacío complejos para reducir la presión en todos los componentes entre  $10^{-8}$  y  $10^{-10}$  torr [49].

Las fuentes de rayos X más sencillas para los espectrómetros XPS son tubos equipados con blancos de magnesio o aluminio que actúan como filtros adecuados. Las líneas  $K\alpha$  de estos dos elementos tienen unas anchuras de banda considerablemente más estrechas (de 0.8 a 0.9 eV) que las que se obtienen con blancos de número atómico superior. Las bandas estrechas son deseables porque proporcionan una mejor resolución. Las fuentes monocromáticas iluminan por lo regular un punto de pocos centímetros de diámetro [49].

Las muestras sólidas se colocan en una posición fija lo más cerca posible de la fuente de electrones. Con el propósito de evitar la atenuación del haz de electrones, el compartimento de muestra debe mantenerse al vacío, a una presión de  $10^{-5}$  torr o incluso menor. Sin embargo, se requieren a menudo vacíos mayores (de  $10^{-9}$  a  $10^{-10}$  torr) para evitar la contaminación de la superficie de la muestra por sustancias como oxígeno o agua, que pueden reaccionar o adsorberse en la superficie [49].

Los analizadores constan de la lente o lentes de recolección y el analizador de energía del electrón, el cual dispersa los electrones emitidos de acuerdo con su energía cinética. Por lo regular, el sistema de lentes facilita un ángulo amplio de recolección ( $\sim 30^\circ$ ) para lograr una alta efectividad. En algunos de los experimentos resueltos con ángulo, una abertura reduce los ángulos recolectados. Dichos experimentos se aplican en los estudios de perfil de profundidad. Por lo regular, los experimentos fotoelectrónicos se llevan a cabo en el modo de energía constante del analizador, en el cual los electrones son acelerados o retardados por el sistema de lentes a alguna energía definida por el usuario a medida que atraviesan el analizador, también conocida como energía de paso. A menudo, las energías de paso de 5 a 25 eV dan espectros de alta resolución, y las energías de paso de 100 a 200 eV se usan para el barrido de inspección. La intensidad de la señal disminuye cuando la energía de paso decrece [49].

Los espectrómetros de electrones más modernos se basan en los multiplicadores de electrones de canal de estado sólido, que consisten en tubos de vidrio que han sido dopados o contaminados con plomo o vanadio. Al aplicar a estos materiales un potencial de varios kilovoltios se produce una cascada o pulso de  $10^6$  a  $10^8$  electrones por cada electrón incidente. Estos pulsos se cuentan a continuación electrónicamente. Esta técnica proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de la materia, en particular de superficies de sólidos. Además, proporciona a menudo información estructural de gran utilidad [49].

Con una fuente  $K\alpha$  de magnesio o aluminio, todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio, emiten electrones internos que tienen energías de enlace características. Por lo regular, un espectro de inspección abarca un intervalo de energías cinéticas de 250 a 1500 eV, lo cual corresponde a energías de enlace de entre 0 y 1250 eV. Cada elemento de la tabla periódica tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en esta región. En muchos casos, los picos están bien resueltos y permiten identificaciones inequívocas, siempre y cuando el elemento esté presente en concentraciones superiores a 0.1%. Por lo regular, los problemas debidos al traslape espectral se pueden resolver investigando otras regiones del espectro. Con frecuencia, los picos que resultan de los electrones Auger se encuentran en los espectros por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X [49].

Las líneas Auger se identifican con rapidez comparando los espectros producidos por dos fuentes de rayos X, de ordinario magnesio y aluminio  $K\alpha$ . Las líneas Auger permanecen inalteradas en la escala de energía cinética, pero los picos de los fotoelectrones se desplazan. [49].

Cuando uno de los picos de un espectro de inspección se examina en condiciones de elevada resolución de energía, la posición del máximo depende en alguna medida del entorno químico del átomo que causa el pico. Es decir, las variaciones en la cantidad de electrones de valencia y los tipos de enlace que forman influyen en las energías de enlace de los electrones más internos [49].

Hay que señalar que, en cada caso, las energías de enlace aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Este desplazamiento químico se puede explicar si se supone que la atracción del núcleo hacia un electrón interno disminuye por la presencia de

electrones externos. Cuando uno de estos electrones es expulsado, aumenta la carga efectiva de los electrones internos, de modo que se incrementa la energía de enlace [49].

Los espectros obtenidos mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X proporcionan no sólo información cualitativa sobre los tipos de átomos presentes en un compuesto, sino también sobre el número relativo de cada tipo [49].

Fotoelectrones producidos en espectroscopía fotoelectrónica de rayos X son incapaces de pasar a través de más de 1 a 5 nm de un sólido. Por tanto, las aplicaciones más importantes de la espectroscopía de electrones son para la obtención de información sobre la superficie, por ejemplo, la identificación de los sitios activos y el envenenamiento de superficie catalíticas, la determinación de contaminantes en las superficies de los semiconductores, el análisis de la composición de la piel humana y el estudio de las capas superficiales de óxido en metales y aleaciones [49].

Una cualidad que se debe resaltar de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es su capacidad para distinguir entre los estados de oxidación de un elemento. La información que se obtiene con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X también debe estar presente en el borde de absorción de un espectro de absorción de rayos X de un compuesto. Sin embargo, la mayor parte de los espectrómetros de rayos X no tienen suficiente resolución como para obtener con facilidad esta información estructural [49].



### 3. Metodología.

#### 3.1. Elaboración de Sustratos Cerámicos.

Los sustratos cerámicos utilizados son como los que se muestran en la Figura 5. Se elaboraron en forma de discos de diámetro igual a 12 mm y espesor de 1 mm. Fueron preparados a partir de una mezcla de 98.8 mol% de  $\text{SnO}_2$ , 1 mol%  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  y 0.2 mol%  $\text{CuO}$ . La pureza de los óxidos utilizados no es menor a 99.5% y son adquiridos de Sigma-Aldrich. Los polvos se mezclan y muelen en un mortero de ágata por 45 minutos con agua destilada. Después de lograr una buena integración, se secan a  $120^\circ\text{C}$  por 2 horas dentro de una mufla de la marca Felisa; el polvo resultante es prensado para formar los discos aplicando una presión axial de aproximadamente 100 MPa usando una prensa hidráulica CARVER. Finalmente, los óxidos prensados son sinterizados en aire a  $1300^\circ\text{C}$  en un horno CTF 17/300; al llegar a  $1300^\circ\text{C}$  la temperatura de horno comienza a descender. Tanto la tasa de calentamiento y enfriamiento es de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

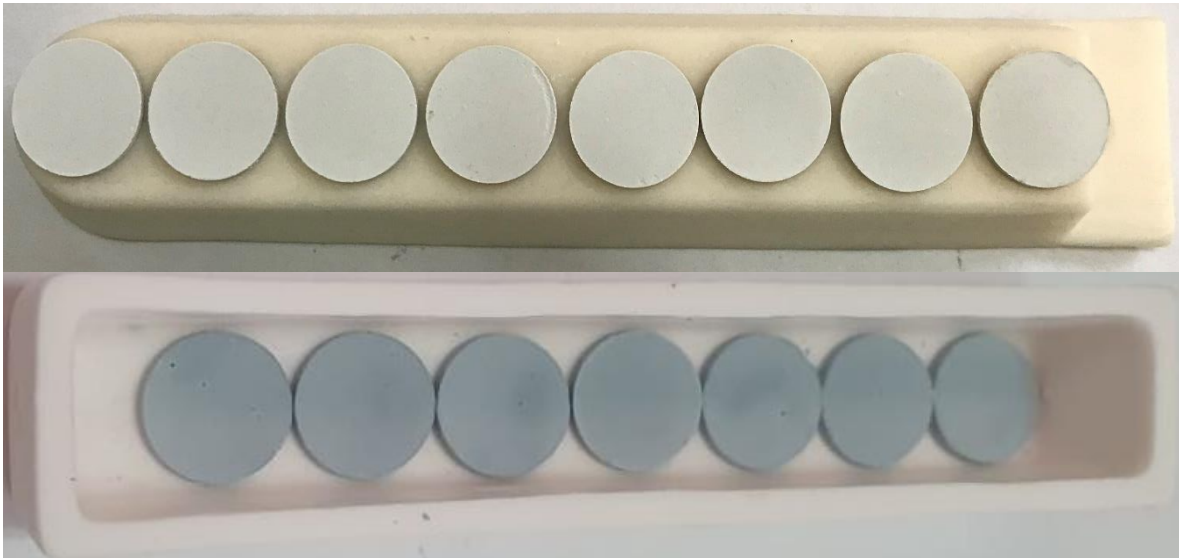


Figura 5. Sustratos a base de óxido de estaño. El polvo, después de ser prensado, tiene un color blanquecino (superior) mientras que después de ser sinterizados obtienen un color azulado.

#### 3.2. Descripción del Sistema de Depósito.

El sistema de depósito por CVD presente en la Universidad Tecnológica de la Mixteca (Figura 6) es un reactor de pared mixta cuya fuente térmica de activación de los sustratos son lámparas de luz infrarroja controladas por computadora mediante un software desarrollado en la universidad [51] y refrigeradas por circulación de agua gracias a un chiller industrial CW-3000 (Figura 7).

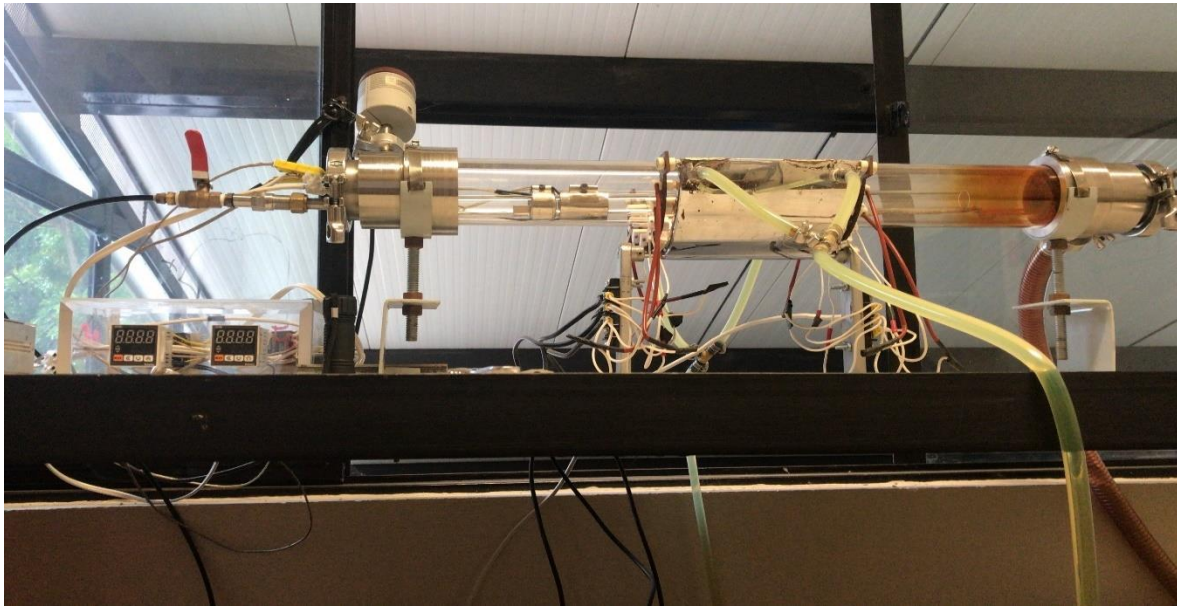


Figura 6. Reactor de CVD presente en la Universidad Tecnológica de la Mixteca.

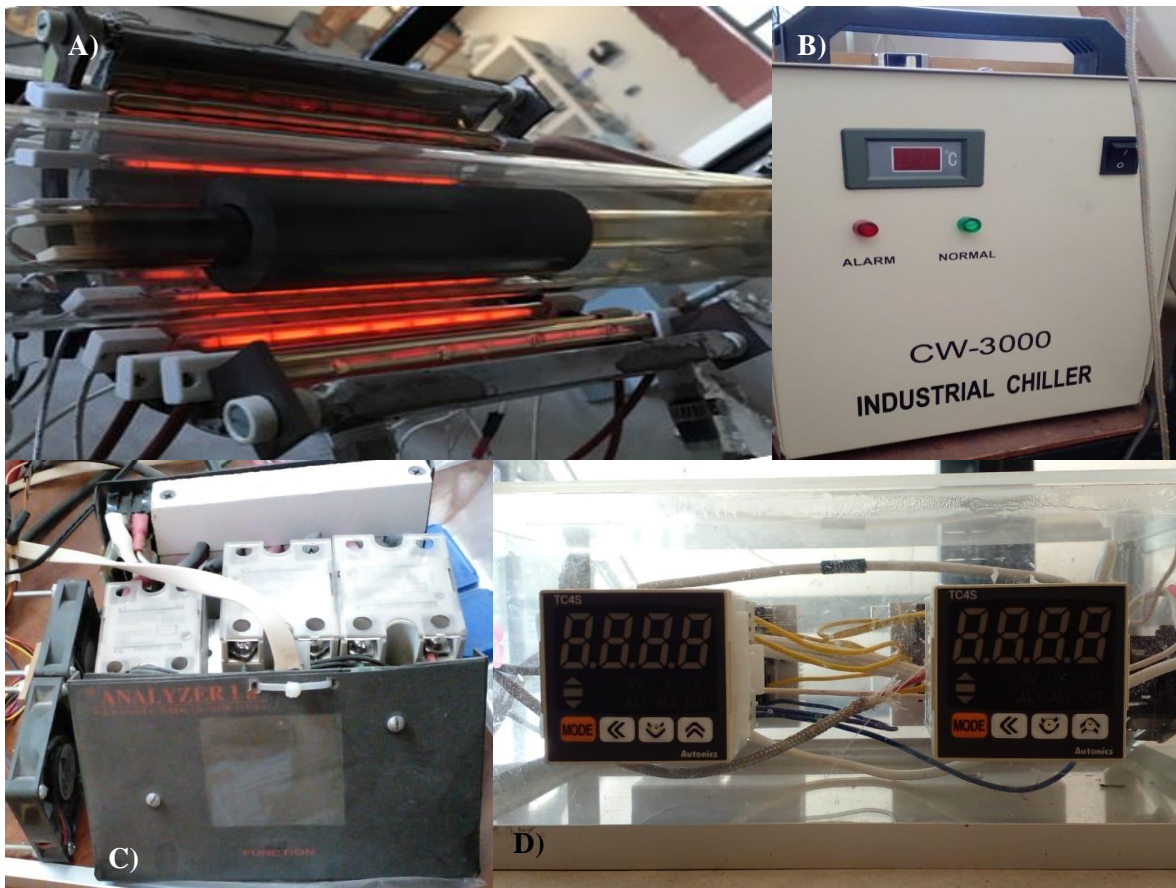


Figura 7. A) Lámparas infrarrojas encargadas de la activación térmica de los sustratos. B) Chiller industrial CW-3000 encargado de la refrigeración de las lámparas. C) Sistema de potencia que alimenta las lámparas infrarrojas. D) Controladores de temperatura de las bandas calefactoras de evaporación de polvos precursores.

El reactor está conformado por dos tubos de cuarzo concéntricos de diferentes diámetros. El tubo interno sirve como soporte del portasustrato y de los crisoles con los polvos precursores, los cuales son evaporados gracias a resistencias calefactoras tipo banda, accionadas mediante un controlador de temperatura marca Autonics modelo TC4S-14R; el tubo exterior sirve como pared externa del reactor aislándolo y permitiendo trabajar en vacío, realizado por una bomba mecánica marca Leybold modelo TRIVAC D 16-65 BCS.

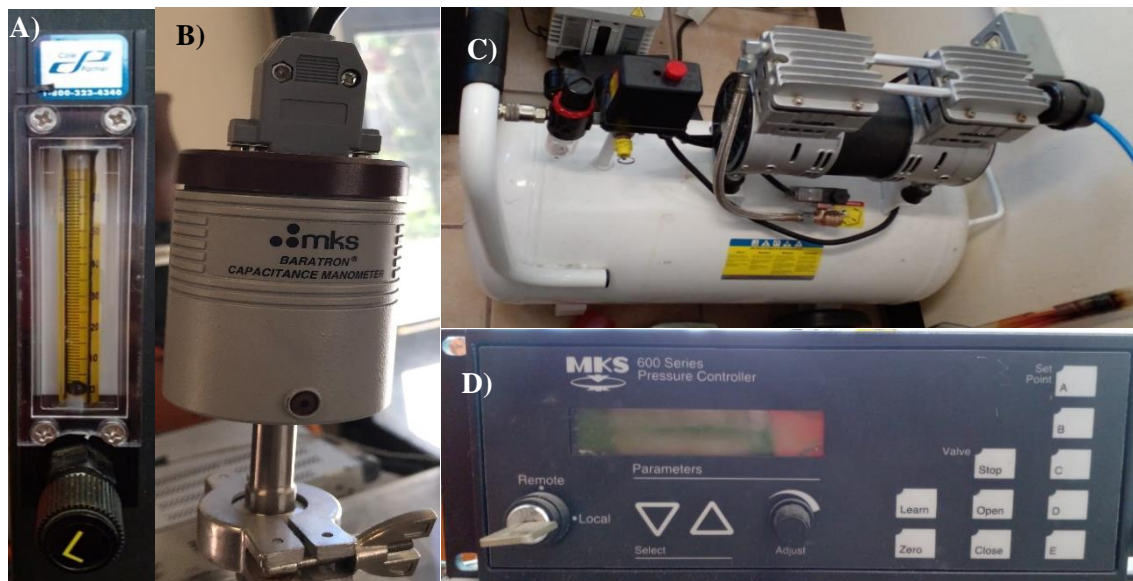


Figura 8. A) Flujoómetro con válvula marca Cole Parmer modelo PMR1-010277, 03216-20 B) Baratrón MKS modelo 626A13TDE. C) Compresor marca Marietta libre de aceite de 1 HP y 50 L D) Controlador de presión MKS series 600.

La presión del reactor es monitorizada mediante un baratrón marca MKS modelo 626A13TDE interconectado a un controlador de presión marca MKS perteneciente a la serie 600, que, a su vez, se encarga de la automatización de la válvula marca MKS modelo 253B-1411C conectada a la bomba de vacío. El gas de arrastre utilizado es aire suministrado por un compresor libre de aceite de 1 HP y 50 L marca Marietta; el flujo de este gas es controlado con un flujoómetro con válvula marca Cole Parmer modelo PMR1-010277, 03216-20 (Figura 8). Para el tratamiento térmico, posterior al depósito, se hace uso de un horno marca Barnstead/Thermolyne modelo 47900 (Figura 9).

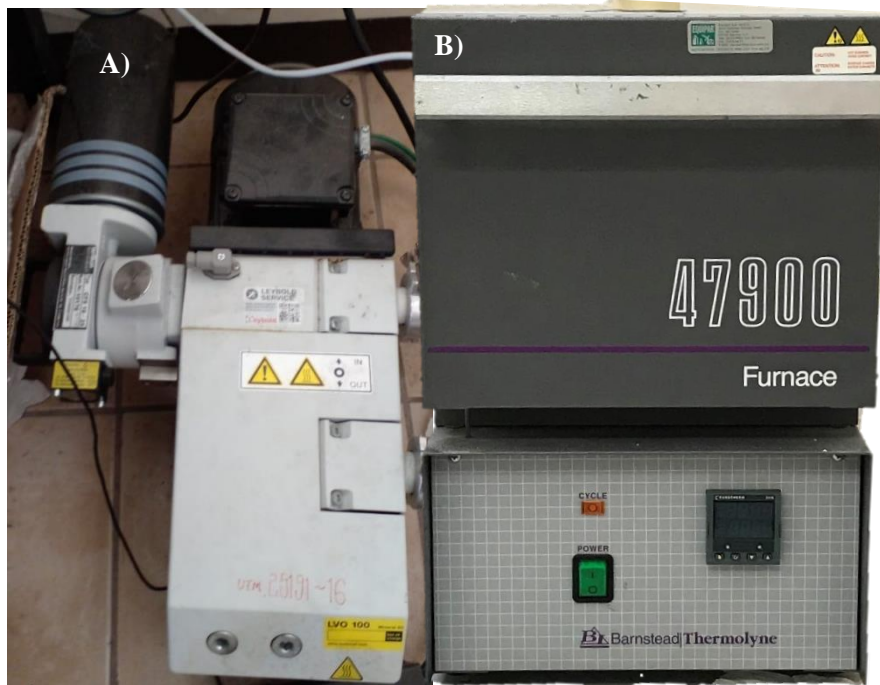


Figura 9. A) Bomba mecánica Leybold modelo TRIVAC D 16-65 BCS, produce el vacío dentro del reactor. B) Horno Barnstead/Thermolyne modelo 47900 utilizado para el tratamiento térmico posterior al depósito de hierro sobre los sustratos.

### 3.3. Procedimiento de un Depósito Estándar.

A continuación, se describe el procedimiento llevado a cabo durante un típico depósito. Primero se desarma el sistema, se extrae el tubo interior y se lava con alcohol etílico absoluto para retirar posibles contaminantes. Haciendo uso de una balanza analítica VELAB VE-204, se pesa la cantidad de polvo precursor a usar colocándolo en el crisol de acero inoxidable como se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Crisol de acero inoxidable con polvo precursor.



Los sustratos cerámicos se colocan en la cuña de grafito que sirve como portasustratos y susceptible (Figura 11). Una vez que el tubo interior se encuentra completamente seco, se procede a rearmar con él la tapa del reactor, colocando el tubo en la salida del gas de arrastre y ajustando las bandas calefactoras a la distancia deseada. Posteriormente, se introducen en el tubo interior el crisol y el portasustratos, colocándolos el primero dentro de la banda calefactora y el segundo a la distancia deseada con respecto del final del tubo. Con especial cuidado de no alterar la posición del crisol y el portasustratos, se introduce el tubo interior en el reactor y se ajusta la brida.



Figura 11. Portasustratos con sustratos cerámicos dentro del tubo interior del reactor de CVD.

Una vez sujeta la tapa del reactor, se procede a realizar las conexiones de los sensores y alimentación eléctrica de las bandas calefactoras y el suministro del gas de arrastre. Se prende la bomba de vacío y se programa el controlador para alcanzar la presión deseada. Se programa la temperatura del sustrato, se compila y corre el software que controla el sistema de potencia de las lámparas infrarrojas, sin olvidar encender el sistema de enfriamiento. Una vez que el sustrato alcanza la temperatura deseada, se espera 20 minutos para asegurar que se alcance el equilibrio térmico dentro del reactor y se comienza a elevar la temperatura de las bandas calefactoras del precursor. Ya que la temperatura de evaporación del precursor es alcanzada, se abre la llave de paso del gas de arrastre y se ajusta el flujo deseado con el flujómetro; en este momento se comienza a contar el tiempo de depósito.

Habiendo finalizado el tiempo de depósito, se procede a apagar el sistema en el orden inverso que se encendió: comenzando por apagar la banda calefactora; una vez que se haya reducido la temperatura de las bandas calefactoras en 20°C, se apagan las luces infrarrojas y la bomba de vacío. Se cierra la llave de paso del gas de arrastre cuando el reactor ha alcanzado

la presión atmosférica. El reactor permanecerá cerrado y el sistema de enfriamiento de las lámparas infrarrojas encendido hasta que el interior del reactor alcance una temperatura menor a los 90°C y sea seguro abrirlo y retirar las muestras producidas. En la Figura 12 se muestra el cambio de coloración en los sustratos tras el depósito de hierro. Una vez obtenidas las muestras, se someten a un tratamiento térmico a 550°C en presencia de aire durante 1 hora, con una tasa de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min.



Figura 12. Sustratos cerámicos después de un depósito de hierro.

### 3.4. Depósitos Preliminares.

El primer objetivo planteado en investigación fue reproducir los resultados obtenidos anteriormente por el grupo de trabajo reportados en [23] (densidad de fotocorriente de 4.79 mA/cm<sup>2</sup>) pues dichos resultados no lograban reproducirse tras realizarle mantenimiento al sistema y algunas modificaciones. Las condiciones de depósito que reprodujeran los resultados deseados serían el punto de partida del presente trabajo. A lo largo de 10 meses se realizaron experimentos variando todos los parámetros controlables: caudal de flujo del gas de arrastre, presión dentro del reactor, tasa de evaporación del precursor, distancia entre el precursor y el portasustratos, geometría del crisol del precursor, geometría de la cuña, presencia de grafito bajo los sustratos, temperatura del sustrato, presencia y geometría de rendijas al inicio y final del reactor y tiempo de depósito.

La colaboración con el equipo de investigación encabezado por el Dr. Bondarchuk comenzó en el experimento con nomenclatura S65. Este depósito tuvo una duración de 1 hora a 17.5 Torr de presión, la temperatura de sustrato fue de 380°C, la temperatura de evaporación del precursor se fijó en 159°C y se ajustó el caudal del gas de arrastre a 1.38

L/min, condiciones muy parecidas al depósito reportado en [23], sin embargo, la densidad de fotocorriente obtenida fue de tan solo  $4.16 \text{ mA/cm}^2$ . En este depósito se utilizó la cuña 1 (Figura 13).



*Figura 13. Depósito S67, fue utilizada la cuña 1, misma que sería utilizada de manera continua hasta el depósito P10. La densidad de fotocorriente obtenida fue de  $4.42 \text{ mA/cm}^2$ .*

Debido a lo anterior, en los depósitos comprendidos entre S65 a S90 se hicieron variaciones a las condiciones de depósito con el propósito de mejorar la fotocorriente medida. Se modificaron los tiempos de depósito buscando variar el grosor de la película depositada; las variaciones en la temperatura del sustrato tenían el propósito de mejorar la adherencia del depósito al sustrato y el caudal de flujo del gas de arrastre se redujo para conseguir mayor estabilidad en el. Estas variaciones se realizaron con el propósito de reproducir, o en su defecto mejorar, los resultados obtenidos en [23]. A pesar de que la muestra S68 obtuvo valores de fotocorriente prometedores ( $4.78 \text{ mA/cm}^2$ ), no fue posible reproducir este resultado en posteriores depósitos por lo que se concluyó que algún error humano fue el causante de esta anomalía.

A partir de este momento se instaló una válvula reguladora tipo mariposa en la bomba de vacío que nos permitió regular la presión de forma manual, pues se había visto que la presión comenzaba a fluctuar sin control. Con la presión siendo ahora un parámetro controlable, se tomó la decisión de trabajar a mayores presiones para tener mayor rango de control en futuros experimentos. Debido a esta variación, se decidió cambiar la nomenclatura de los experimentos siguientes, siendo el inmediato consecutivo el experimento P1, y se comenzó a buscar la tasa de evaporación similar a la de los depósitos anteriores. Sin embargo, pronto se encontró un nuevo problema en los depósitos, inhomogeneidad. A partir de la muestra P4 (Figura 14) los depósitos presentaban una sección de color más oscuro que el

resto de la muestra, posiblemente debido a variaciones en el grosor de la película depositada o a la contaminación con carbono proveniente del precursor metalorgánico.



Figura 14. Depósito P4, se puede observar una zona más oscura en la parte central de los sustratos.

Se hipotetizó que esta inhomogeneidad podría ser resultado de una mala evaporación del polvo precursor por lo que se construyó un crisol de aluminio de paredes más delgadas para facilitar la transferencia de calor de las bandas calefactoras al polvo, este crisol fue sustituido en experimentos posteriores por un crisol de acero inoxidable con una geometría parecida (Figura 15), pues se observó que el de aluminio reaccionaba levemente con el polvo precursor. Con estos cambios, se requirió ajustar la tasa de evaporación del precursor.

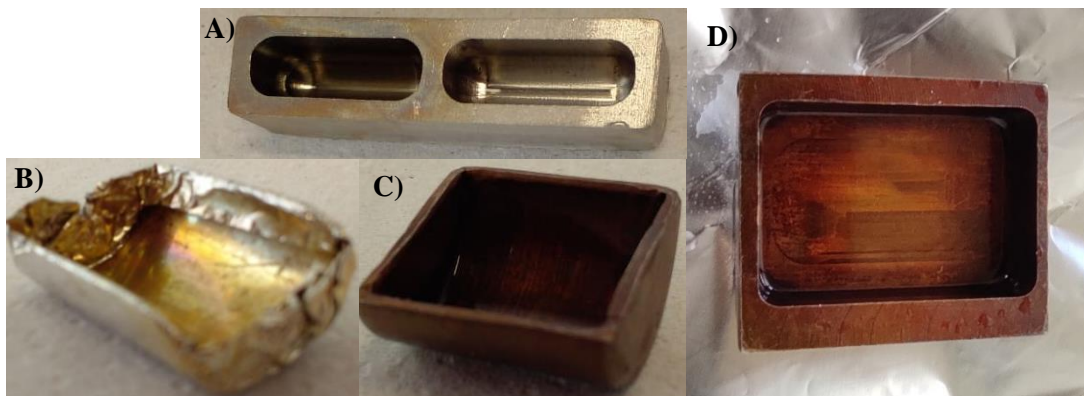


Figura 15. Evolución del crisol utilizado durante los depósitos preliminares, se presentan en orden cronológico. A) Crisol cilíndrico de acero inoxidable con cavidad plana. B) Crisol cilíndrico de acero inoxidable con cavidad cilíndrica. C) Crisol cilíndrico de aluminio. D) Crisol de acero inoxidable de dos cavidades.

Otra hipótesis de la inhomogeneidad presente en las muestras obtenidas fue que esta era consecuencia de la turbulencia del gas de arrastre; en un intento de asegurar un régimen no turbulento en el flujo del gas de arrastre se diseñaron rendijas que se colocaron a la entrada del reactor, se probaron diferentes geometrías (Figura 16) en busca de mejores fotocorrientes en los depósitos. Inclusive se probó con una rendija más a la salida del reactor (Figura 17B). Una más de las soluciones planteadas consistió en suavizar la variación de diámetro de la tubería del gas de arrastre mediante la inclusión de una pieza cilíndrica de Nylamid con una cavidad cónica (Figura 17A).

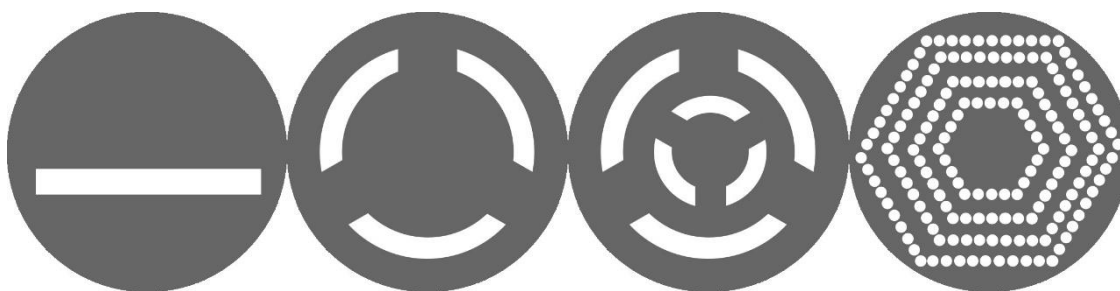


Figura 16. Rendijas colocadas en la entrada del gas de arrastre hacia el reactor.

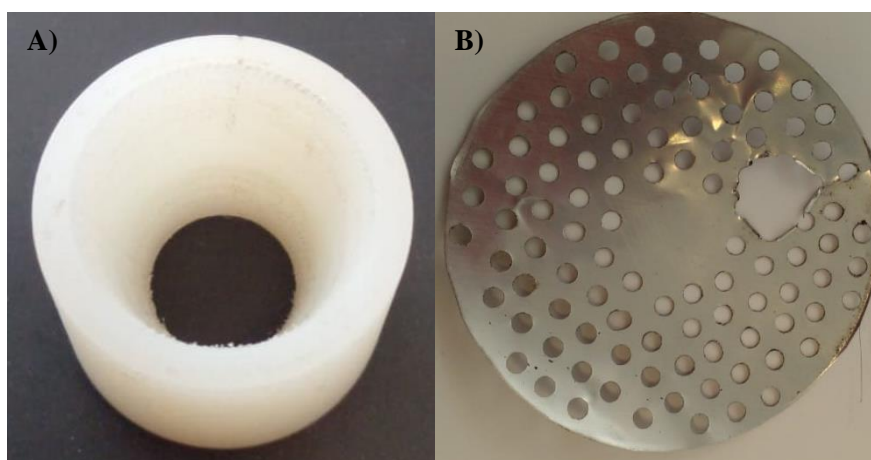


Figura 17. A) Cono de Nylamid para reducir la variación del diámetro de la tubería del gas de arrastre al reactor. B) Rendija colocada antes de la salida del reactor.

El sistema continuó mejorando mediante la automatización de la válvula reguladora instalada anteriormente en la bomba de vacío, facilitando mantener una presión estable durante todo el depósito. De los experimentos realizados con el crisol cilíndrico con cavidad cilíndrica de acero inoxidable se pudo observar que efectivamente la evaporación del precursor no sucedía en toda el área de su superficie, para corregir esta situación se optó por diseñar un crisol del acero inoxidable cilíndrico con cavidad plana; conllevando a un nuevo ajuste de la tasa de evaporación. También se probó con diferentes geometrías del

portasustrato (Figura 18) variando la inclinación que presentaba la cuña de grafito y el número de cavidades para sustratos que tenía (Figura 19). A pesar de que algunos de estos cambios presentaban condiciones de depósito que mejoraban la homogeneidad de las muestras obtenidas, en general no se lograba eliminar la sombra del flujo del gas de arrastre.

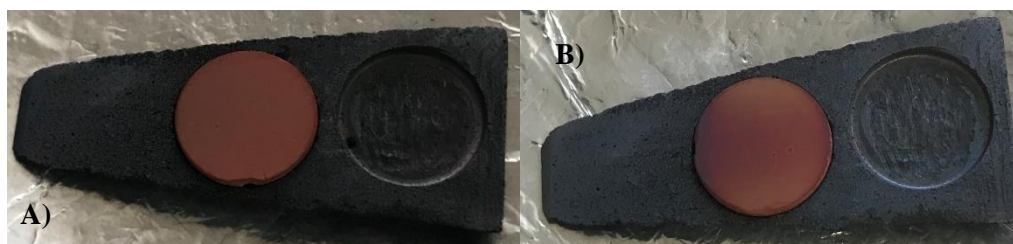


Figura 18. La cuña 2 presentaba un borde largo anterior a las muestras facilitando el calentamiento del gas precursor. A) Muestra P13, presentó un depósito homogéneo pero delgado debido al tiempo corto de depósito (12 min) pero la inhomogeneidad resurge para tiempos mayores (30 min) como se ve en B), muestra P15. En ambos casos no se obtuvo una fotocorriente relevante (3.37 y 3.89 mA respectivamente).



Figura 19. Muestra P32, fue utilizada la cuña 3. La cuña 3 tenía espacio para 3 sustratos, se elaboró con un ángulo de  $\sim 10^\circ$  respecto al plano horizontal.

Para observar de mejor manera el perfil del flujo del gas de arrastre se realizaron depósitos de hierro usando vidrios de diferentes longitudes (Figura 20 y Figura 21). Para estos depósitos se realizaron variaciones en la posición del calefactor respecto a la zona de depósito, la tasa de evaporación del precursor, la temperatura de depósito y la presión. Estos experimentos permitieron localizar la zona donde el depósito era más homogéneo. Se decidió regresar a trabajar a bajas presiones (20 Torr).



Figura 20. Depósito de hierro sobre vidrio. Se pueden apreciar zonas con geometría de "lenguas" de diferentes tonalidades, presumiblemente debido a variaciones en el grosor del depósito de hierro sobre la superficie



*Figura 21. Depósito sobre vidrio. La longitud del vidrio comprendía desde el crisol con el polvo precursor, pasando por la zona de depósito, hasta cerca del final del reactor.*

Bajo la sospecha que la causa de la inhomogeneidad en el depósito continuaba siendo el perfil del gas de arrastre, se realizaron ciertas modificaciones al equipo. Se aumentó el diámetro de la manguera de entrada del gas de arrastre para reducir variaciones en el recorrido del gas. También se ajustó la distancia entre el crisol con el polvo precursor y la cuña. Sin embargo, a pesar de ocasionalmente lograr un depósito homogéneo, la respuesta fotoquímica de la muestra no presentaba mejoras apreciables.

Durante estos depósitos, se comenzó a observar material precursor precipitado antes de la zona de depósito, posiblemente debido a la baja temperatura de las paredes del tubo interno del reactor, como se muestra en la Figura 22. Por ello se colocó un segundo calefactor



*Figura 22. Material precursor precipitado inmediatamente después de su calefactor.*

para prevenir la precipitación del material, intentando que llegara en mayor cantidad a la zona de depósito. Se continuó variando la tasa de evaporación del precursor y la temperatura de depósito.



*Figura 23. Cuña 4. Con una inclinación de 8°, una longitud de 5 cm y una separación de 2 mm entre cada uno de sus 3 cavidades de 1.2 cm de radio.*

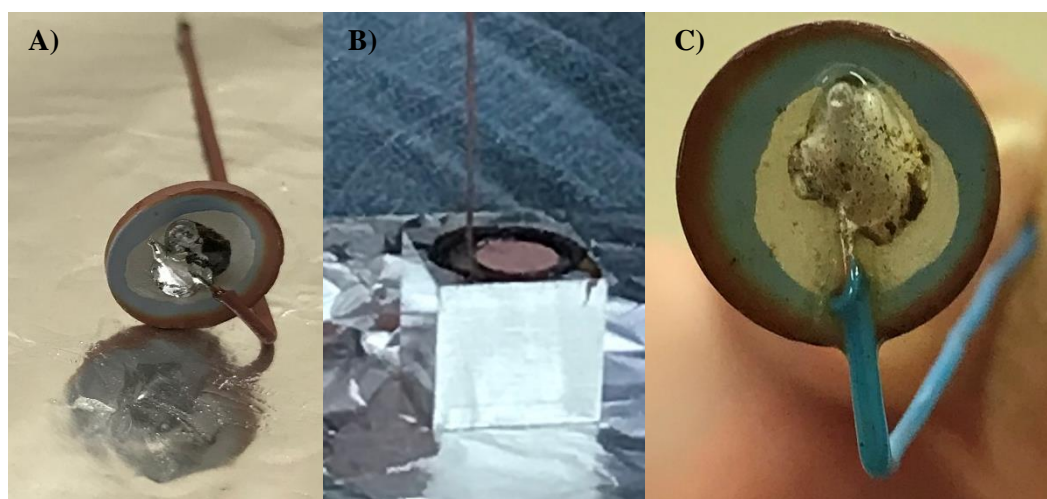
Debido a los experimentos con vidrios, se tomó la decisión de maquinar la cuña 4 (Figura 23) con un borde delantero más delgado. Se tomó la decisión de trabajar con el flujo que más estable se podía mantener en diferentes presiones y se comenzaron a realizar variaciones de la temperatura de depósito y la tasa de evaporación. Fue después de una segunda medición de fotocorriente realizada a la muestra P118, pues en la primera medición se presentó un error, que finalmente se obtuvieron resultados comparables a los presentados en [23]. Con la tasa de evaporación y el caudal del gas de arrastre fijos, se procedió a obtener el tiempo que producía muestras con mejores respuestas fotoelectroquímicas, fijando este valor en 25 minutos. Con estos parámetros definidos, se comenzaron a realizar variaciones en la temperatura de depósito, el trabajo principal de esta tesis.

### **3.5. Variaciones de Tiempo y Temperatura en Depósitos de Hematita.**

Después de los depósitos preliminares mencionados anteriormente, se lograron delimitar los parámetros a usar en el depósito de hierro sobre los sustratos cerámicos a base de dióxido de estaño. El precursor metalorgánico usado fue el 2,4-pentadionato de hierro (III) de la marca Sigma Aldrich. Fue utilizada una cantidad de 0.15 g de material precursor, colocada en el crisol cilíndrico de cavidad plana (Figura 15D). Se hizo uso de la cuña 4 (Figura 23) solo colocando sustratos cerámicos limpios en las dos primeras cavidades (las dos más bajas). El portasustratos se colocó dentro del tubo interior del reactor a una distancia de 19.8 cm del crisol con el polvo precursor para después armar el reactor.



El crisol y portasustratos elegidos, la cantidad y marca de precursor usada, la distancia desde el crisol al portasustratos y los siguientes parámetros a mencionar, se mantuvieron fijos para todos los depósitos realizados. La presión se mantuvo a ~17 Torr, la temperatura de evaporación del precursor se fijó en 131 °C y flujo del gas de arrastre fue de 1.3 L/min. Se realizaron depósitos donde se variaron la temperatura y el tiempo de depósito. Las temperaturas de depósito variaron de 360 °C a 450 °C y los tiempos de depósito de 10 min a 40 min, con intervalos de 5 min. Posterior al depósito, para asegurar la formación de hematita, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico a 550 °C durante 1 h, con una tasa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min.



*Figura 24. Elaboración de fotoánodos de hematita. A) Se colocó un contacto de plata y se le soldó un cable aislado. B) Se recubrió la conexión de plata y el cable soldado con una capa de parafina. C) Fotoánodo listo para pruebas de voltamperometría cíclica.*

Teniendo listos los sustratos con sus respectivos recubrimientos de hematita, se procedió a la fabricación de electrodos como se muestra en la Figura 24. Se les colocó, a cada muestra, un contacto de Ag en la cara opuesta al depósito mediante la aplicación de la pasta coloidal de plata de secado rápido 05002-AB de la marca SPI Supplies para después ser sometidas a un proceso secado rápido a 100 °C durante 2 h en el horno marca Felisa FE-291D. Finalmente, se soldó un cable de cobre aislado al contacto fabricado de plata y se recubrió toda esa cara de las muestras con parafina (Bemis, “M”) para asegurar su integridad durante las pruebas de voltamperometría.

### 3.6. Caracterización.

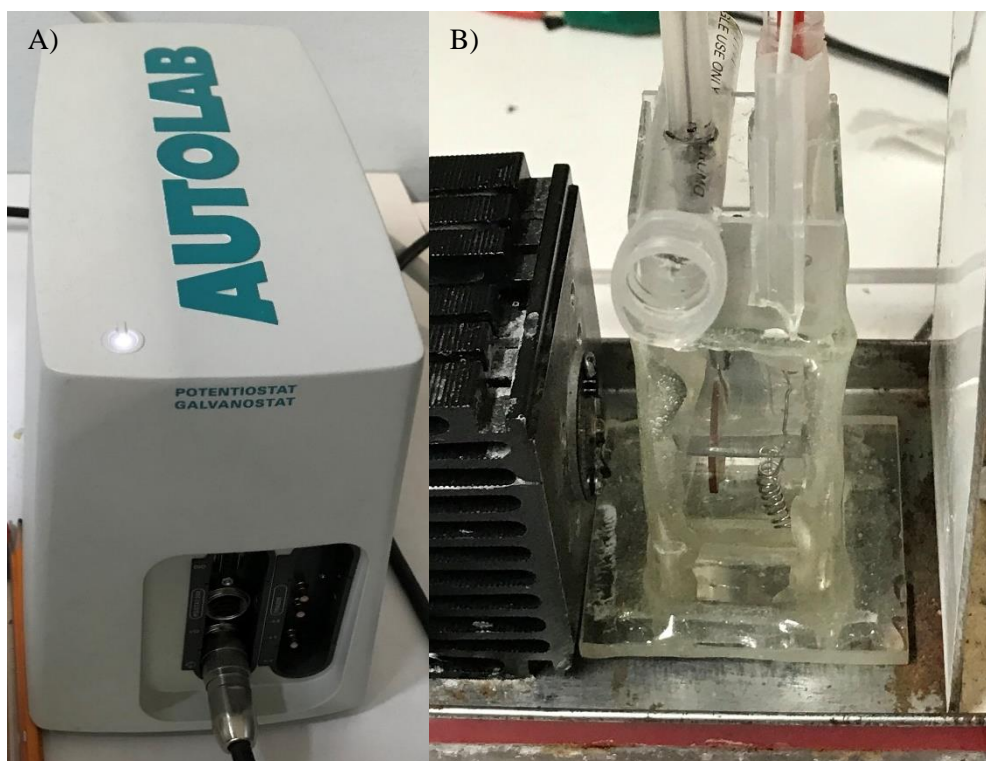


Figura 25. A) Potenciostato Autolab PGSTAT204. B) Celda electrolítica

Con los fotoelectrodos fabricados, las muestras estaban listas para evaluar sus respuestas fotocatalítica. Las pruebas de voltamperometría cíclica se realizaron usando el potenciostato Autolab PGSTAT204 (Figura 25 A) con una configuración de tres electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia). Como electrodo de referencia se usó un radiómetro REF201 con un sistema KCl saturado; un alambre de Pt fungió como contraelectrodo y como electrodo de trabajo se usaron los fotoánodos fabricados. El electrolito usado fue una solución 1 M de NaOH en agua desmineralizada (pH = 13.65).

Los potenciales, respecto al electrodo de hidrógeno reversible (RHE), se calcularon a partir de la ecuación de Nernst:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.0591 \times \text{pH} + 0.1976 \text{ V}$$

Las fotocorrientes se registraron bajo la radiación del simulador solar PICO G2V (AM1.5G) con un ancho de banda espectral de 350 nm – 1100 nm (79.1 mW/cm<sup>2</sup>) y bajo LED azul ( $\lambda = 455 \text{ nm}$ , 198 mW/cm<sup>2</sup>, Thorlabs M455L2). En la Figura 25 se muestra la celda fotoelectroquímica armada para realizar estas mediciones. Los valores indicados de densidad

de fotocorriente a 1.23 V se evaluaron bajo radiación LED y AM1.5G continua. La frecuencia de corte para los pulsos de luz se fijó en 0.03 Hz.

La morfología de los materiales obtenidos fue evaluada de los datos recabados por un Microscopio de Barrido con Electrones (SEM) y por la técnica de Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), realizada en un microscopio TESCAN Vega 3 con un detector EDS marca Bruker. También se hizo uso de un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo JEOL JSM-7900F con un detector de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) UltiMax. La Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) se realizó mediante el instrumento FEI Titan G2 80-300 con el software Jmicrovision. Los difractogramas de Rayos X (XRD) fueron obtenidos con un difractorómetro PANalytical Empyrean (radiación  $\text{CuK}\alpha$  con  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) operando a 45 kV y 40 mA con un detector de Pixel en geometría Bragg-Brentano. Los escaneos fueron realizados usando el modo de ángulo rasante con un ángulo de incidencia de  $0.1^\circ$ , en el rango  $2\theta$  de  $10$  a  $100^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.016^\circ$  y 10 s por paso en el modo continuo. Además, para el fotoelectrodo crecido durante 10 min, la obtención del difractograma se realizó en el modo de incidencia rasante con un ángulo de incidencia de  $0.1^\circ$ , en el rango de  $2\theta$  de  $20$  a  $90^\circ$  con un paso de barrido de  $0.02^\circ$  y 1 s por paso. La identificación de las fases cristalinas se realizó aplicando la Base de Datos Estructuras Cristalinas Inorgánicas (ICSD).

El análisis de la química de la superficie del fotoelectrodo fue realizado por la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) haciendo uso de un sistema Escalab 250Xi Thermo Scientific K-Alpha con una fuente de rayos X monocromática  $\text{AlK}\alpha$ . Antes de estos experimentos, las muestras fueron colocadas en la esclusa de carga y sometidas a un vacío cercano a  $1 \times 10^{-8}$  mbar por 12 h. La calibración de todas las señales fue realizada usando el pico  $\text{C}_{1s}$  en 284.8 eV, identificado como algún hidrocarburo remanente en la superficie de la muestra. Las señales de XPS fueron grabadas usando un tamaño de paso para la energía de 0.1 eV, una energía de paso de electrones de 20 eV y un tamaño de haz de 650  $\mu\text{m}$ . La presión en la cámara de análisis fue aproximadamente  $8 \times 10^{-9}$  mbar. La espectroscopia Raman se realizó con un microscopio Renishaw inVia Raman utilizando radiación láser de 532 nm con una potencia de 10 mW.



## 4. Resultados

En este capítulo se presenta los resultados del estudio de los fotoelectrodos de hematita que fueron crecidos por la técnica MOCVD sobre sustratos cerámicos de  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  a diferentes temperaturas (360, 375, 380, 385, 400 y 450°C) y diferentes tiempos de depósito (10, 15, 20, 25, 30 y 40 minutos) fueron estudiados. Los detalles de la metodología se pueden consultar en el capítulo precedente. Los resultados de los estudios realizados se presentan a continuación.

### 4.1. Estructura.

La estructura de los fotoelectrodos obtenidos fue examinada mediante difracción de rayos X de incidencia rasante (XRD). Fueron analizados los fotoelectrodos crecidos sobre sustratos de  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  a diferentes temperaturas (360, 380, 400 y 450 °C) con el tiempo de depósito del precursor de 25 min. Los datos de XRD muestran la presencia de la fase tetragonal de  $\text{SnO}_2$  (Ref. 98-006-3689) la cual proviene del sustrato. Sin embargo, las fases pertenecientes a Cu y Sb no son detectadas, probablemente debido a sus bajas concentraciones menores al límite de detección del difractómetro.

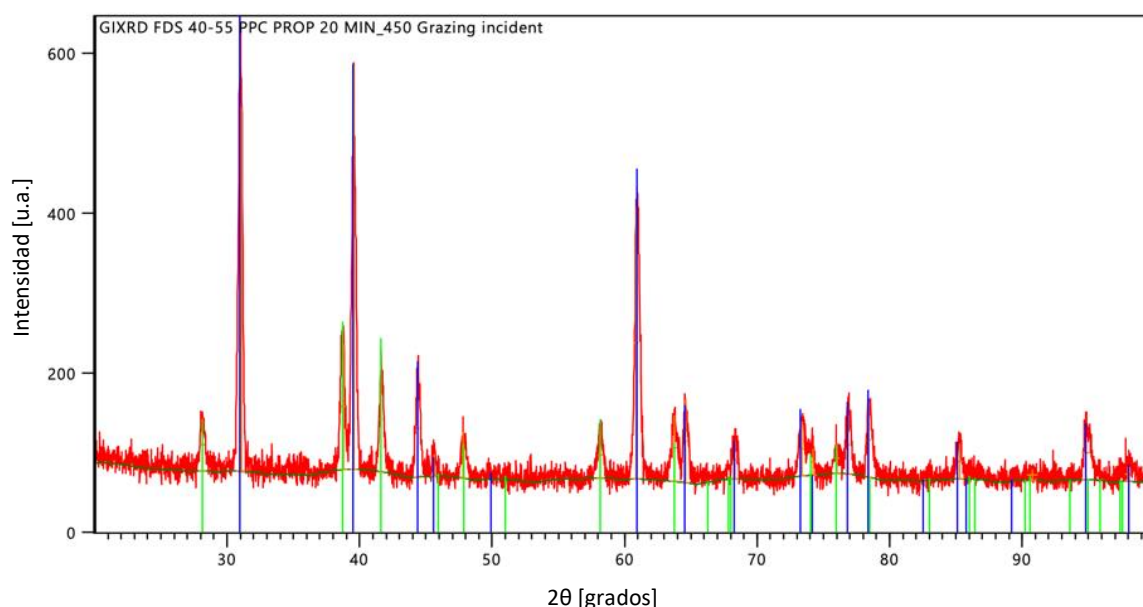


Figura 26. Los datos de XRD para el fotoelectrodo crecido sobre el sustrato  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  a 450°C durante de 25 minutos. Las líneas azul y verde muestran las posiciones de picos correspondientes a  $\text{SnO}_2$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  respectivamente.

La fase de hematita (Ref. 98-001-2729) se observa solo en el fotoelectrodo crecido a 450°C (Figura 26) mientras que no se detecta en los fotoelectrodos obtenidos a menores temperaturas de depósito. Esto sugiere que el recubrimiento de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido en el fotoelectrodo crecido a 450°C puede ser más grueso que en los fotoelectrodos obtenidos a menores temperaturas.

#### 4.2. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X y Espectroscopía Raman.

Para estudiar la superficie de los fotoelectrodos obtenidos y confirmar la presencia de hematita, se realizó espectroscopia Raman. En la Figura 27 se presentan las señales registradas para fotoelectrodos crecidos sobre sustratos a diferentes temperaturas (360, 380, 400 y 450°C) y para el sustrato desnudo CuO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub>. Los espectros Raman de estos fotoelectrodos tienen una forma similar y contienen picos con máximos en 219.5, 237.9, 286.5, 403.4, 493.3, 603 y 1306 cm<sup>-1</sup>, lo que indica la presencia de hematita [52 - 55].

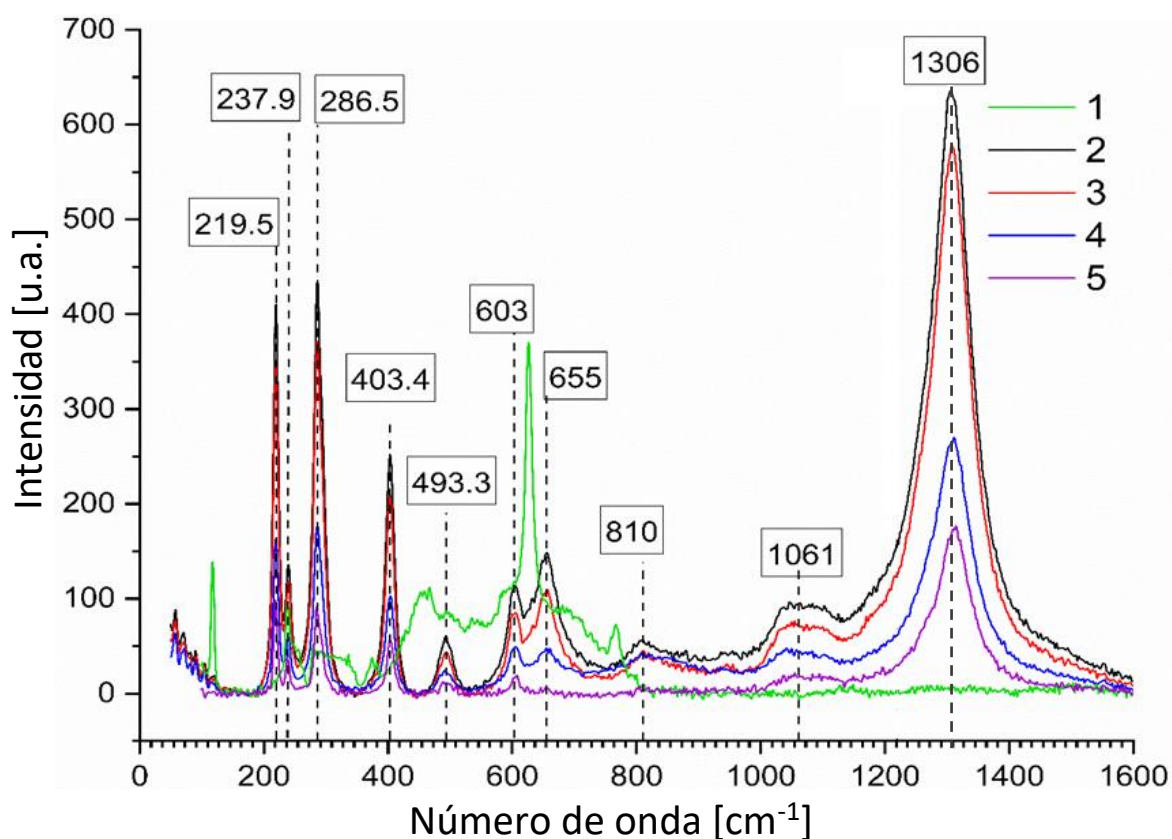


Figura 27. Espectroscopía Raman para sustrato de CuO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> sin recubrimiento (curva 1) y para los fotoelectrodos crecidos por 25 minutos a diferentes temperaturas de sustrato: 360°C (curva 2), 380°C (curva 3), 400°C (curva 4) y 450°C (curva 5).

Los espectros Raman (Figura 27) no muestran la existencia de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), que suele presentar picos aproximadamente a 300, 532 y 661  $\text{cm}^{-1}$  [52, 53]. Del mismo modo, los datos Raman no indican la presencia de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que suele caracterizarse por tres señales amplias en torno a 350, 500 y 700  $\text{cm}^{-1}$  [52, 53]. El pico cerca de 655  $\text{cm}^{-1}$  probablemente es causado por la dispersión inducida por defectos en las soluciones sólidas y corresponde al modo óptico longitudinal Eu Raman prohibido de la hematita, como ha sido anteriormente reportado [53 - 56]; la disminución de la intensidad de este pico podría deberse al aumento de la temperatura en los depósitos correspondientes. Las bandas anchas centradas en 810 y 1061  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a enlaces con el oxígeno adsorbido [57 - 59]. Así pues, los datos de la espectroscopia Raman confirman la presencia de hematita en el recubrimiento fotocatalítico para todos los fotoelectrodos crecidos a temperaturas de sustrato de 360, 380, 400 y 450°C.

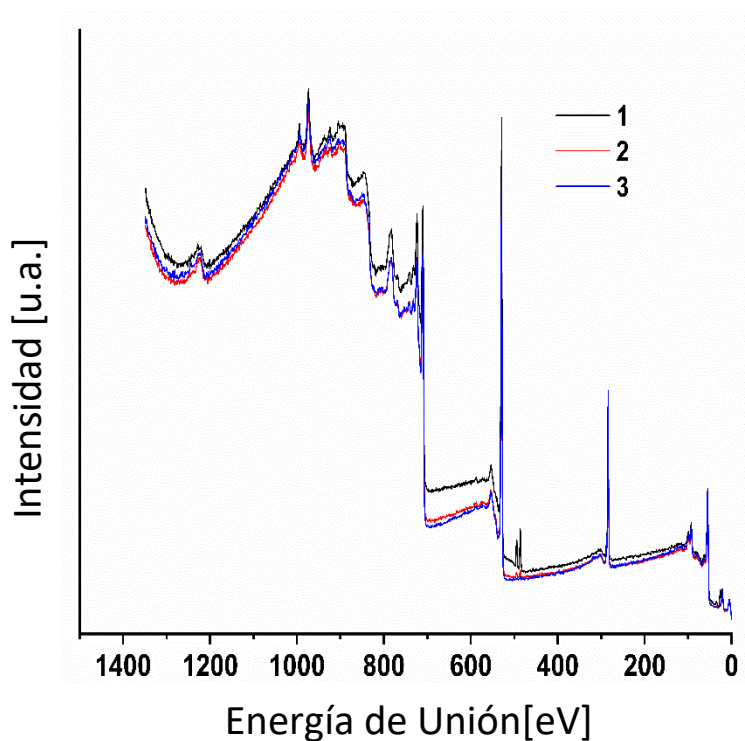


Figura 28. Espectro XPS recabado de las superficies de los fotoelectrodos con recubrimiento de hematita crecidos por 25 minutos a diferentes temperaturas de sustrato: 360 (curva 1), 380 (curva 2) y 400°C (curva 3).

Para investigar más a fondo los recubrimientos fotocatalíticos crecidos sobre los sustratos  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  a diferentes temperaturas (360, 380, 400 y 450°C), se realizó la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). Los espectros de sondeo

correspondientes se encuentran en la Figura 28 y las señales de Fe, Sn, O y Sb, obtenidos con alta resolución, se presenta en la Figura 29.

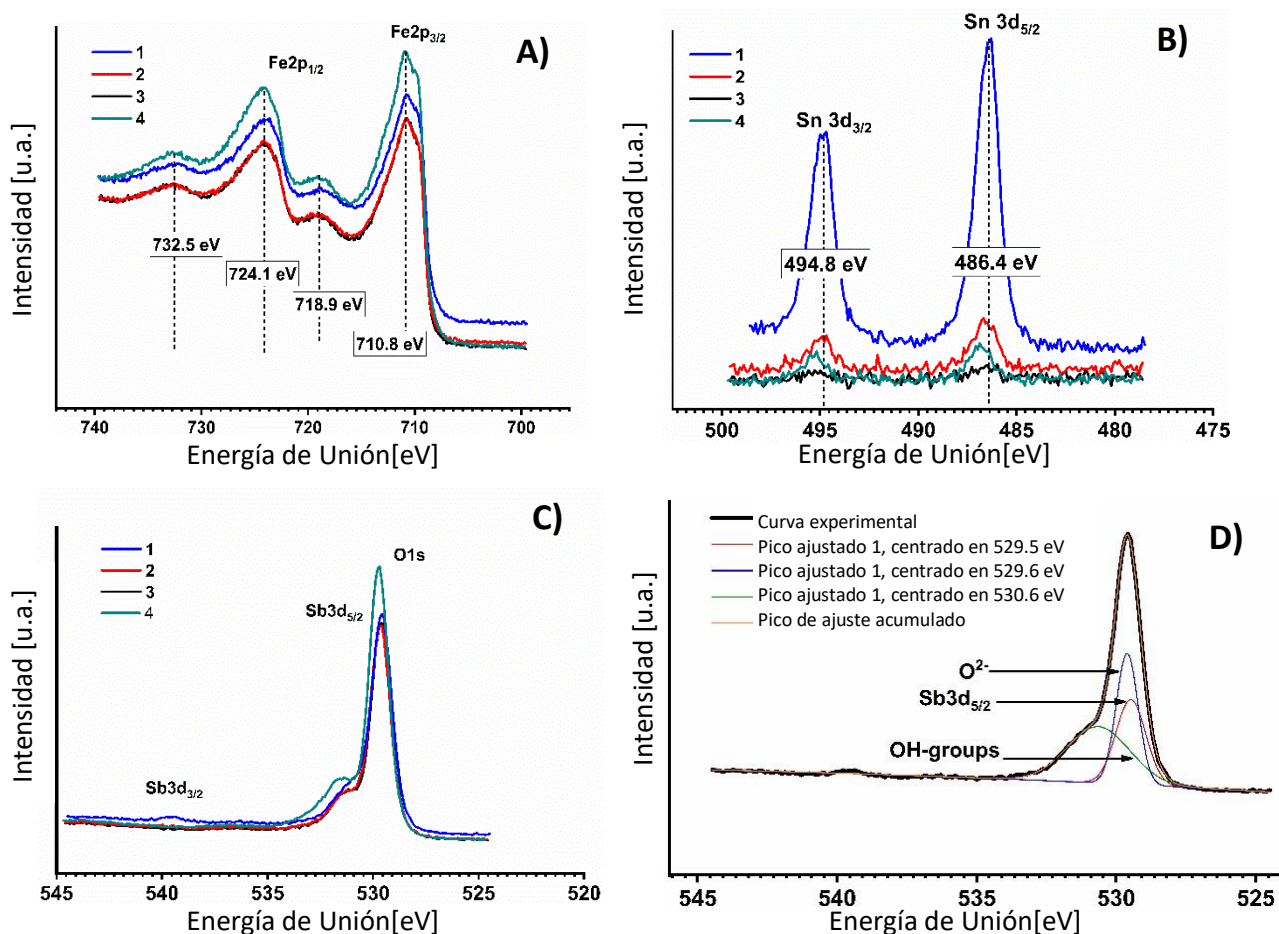


Figura 29. Espectro XPS de las señales de A) Fe2p, B) Sn3d y C), D) O1s, registradas sobre las superficies de electrodos con recubrimiento de hematita crecido por 25 minutos a diferentes temperaturas de sustrato: 360°C (curva 1), 380°C (curva 2), 400°C (curva 3) y 450°C (curva 4). La deconvolución de la señal O1s (curva 1 en C) es presentada en D).

Las señales de Fe registradas tienen una forma similar para todos los fotoelectrodos estudiados y contienen los picos Fe2p<sub>3/2</sub> y Fe2p<sub>1/2</sub> a energías de enlace de aproximadamente 710.8 eV y 724.1 eV, respectivamente (Figura 29A). La posición del pico Fe2p<sub>3/2</sub> observado es coherente con la esperada para los compuestos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [26, 60 - 67], pero no es apropiada para el FeO, pues se espera que este pico aparezca a una energía de enlace inferior a 710 eV [60, 64]. Además, el barrido Fe2p (Figura 29A) tampoco muestra evidencia de la presencia de especies Fe<sup>2+</sup>, que típicamente aparecerían como un aumento de la señal en 716 eV [61, 62]. El pico principal Fe2p<sub>3/2</sub> es acompañado de un pico satélite con un máximo de 718.9 eV (Figura 29A). Este pico satélite se observa en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero no en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [64 - 66] y confirma la presencia de una especie Fe<sup>3+</sup> [26, 61 - 67]. Así, los datos de XPS presentados



sugieren que el contenido de wüstita (FeO) o magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) en el recubrimiento fotocatalítico es insignificante, en el caso de que estos óxidos se encuentran en las estructuras obtenidas. Así pues, los datos de XPS muestran que los recubrimientos fotocatalíticos examinados consisten principalmente del compuesto Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los barridos Fe2p registrados (Figura 29A) tampoco revelan evidencias de dopaje con Sn en el recubrimiento de hematita, que se esperaría como un pico a 715.8 eV [63]. Este resultado podía anticiparse debido a la temperatura de recocido relativamente baja (550°C durante 1 h) utilizada en la preparación de los fotoelectrodos. Según la bibliografía [26, 67], la difusión de átomos de Sn en hematita sólo se ha observado para tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 650°C.

Las señales de Sn de los fotoelectrodos crecidos en los sustratos a 360, 380 y 400°C se presentan en la Figura 29B. Estas señales de Sn contienen dos picos centrados en energías de enlace de aproximadamente 494.8 eV y 486.4 eV que corresponden a los picos asociados a Sn3d<sub>3/2</sub> y Sn3d<sub>5/2</sub>, observados para SnO<sub>2</sub> y SnO respectivamente [60]. Estos picos son claramente visibles para los fotoelectrodos crecidos sobre el sustrato a 360 y 380°C (Figura 29B, curvas 1 y 2) pero se manifiestan débilmente en las señales de Sn registradas para los fotoelectrodos formados a 400 y 450°C (Figura 29B, curvas 3 y 4). Considerando que el origen de la señal de Sn es la cerámica CuO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub>, estos datos sugieren que el recubrimiento fotocatalítico sobre los granos cerámicos en los fotoelectrodos crecidos a diferentes temperaturas de sustrato tienen diferentes espesores. Un recubrimiento grueso de hematita debilita significativamente o incluso puede ocultar totalmente la señal de Sn del sustrato. En este sentido, los datos XPS de la Figura 29B revelan que el recubrimiento de hematita depositado sobre el sustrato a 360°C es más fino que el crecido a 380, 400 y 450°C. Esta conclusión se ve confirmada indirectamente por los resultados de los análisis de rayos X, que revelaron la presencia de hematita en los fotoelectrodos crecidos en los sustratos a 450°C, pero no en los crecidos a temperaturas inferiores (360 - 400°C).

Las señales de Sb y O1s para los fotoelectrodos crecidos a 360, 380 y 400°C se presentan en la Figura 29C. Puede observarse que las señales de Sb y O1s se solapan a energías de enlace inferiores a 535 eV. Sólo se detecta un débil pico de Sb3d<sub>3/2</sub> a 540 eV en el fotoelectrodo con un fino recubrimiento fotocatalítico crecido a la temperatura de 360°C (Figura 29C, curva 1). Este pico no se observa en los fotoelectrodos obtenidos a temperaturas

superiores a 360°C (Figura 29C, curva 2 - 4), muy probablemente debido al aumento del grosor del recubrimiento fotocatalítico y al bajo contenido de antimonio en el sustrato, que es la fuente de la señal de Sb. La deconvolución de la señal de O1s para el fotoelectrodo crecido a una temperatura de sustrato de 360°C (Figura 29D) revela la presencia de un pico de  $\text{Sb3d}_{5/2}$  a una energía de enlace de aproximadamente 529.5 eV, junto con otros dos picos centrados en 530.6 y 529.6 eV. Estos últimos picos se atribuyen a los grupos OH superficiales y a los enlaces metal-oxígeno, respectivamente [68].

### 4.3. Morfología.

La morfología superficial de los fotoelectrodos crecidos a diferentes temperaturas del sustrato (360 - 450°C) es muy similar. La Figura 30 y la Figura 31 presenta las micrografías SEM y el mapa elemental (EDS y EDX) que son típicos para los fotoelectrodos con mayor fotocorriente, crecidos en sustratos a 380°C durante 25 minutos. A modo de comparación, en la Figura 31A se muestra la micrografía de la cerámica  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  sin recubrimiento de hematita. Los granos cerámicos en el sustrato desnudo y en el recubierto con hematita no difieren notablemente y la mayoría de ellos tienen tamaños que oscilan entre 300 y 800 nm (Figura 30 y Figura 31). En las cerámicas  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  también se pueden encontrar granos más grandes, con tamaños en el rango de varios micrómetros (Figura 31D), aunque no son comunes.

Las superficies de los granos en los sustratos cerámicos desnudos son lisos (Figura 31A) en contraste con los granos recubiertos de hematita (Figura 31B y Figura 31C), que presentan un relieve tridimensional. El recubrimiento fotocatalítico de los granos individuales de  $\text{SnO}_2$  es muy fino, de unas decenas de nanómetros o menos (Figura 31B). Una estimación más precisa de su espesor es un reto, dado que el recubrimiento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre los granos individuales no es uniforme y presenta un espesor variable, como muestran los datos EDS (Figura 30C y Figura 31F). La falta de uniformidad observada en el recubrimiento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se debe probablemente a la porosidad del sustrato y a su relieve tridimensional, que provocan un flujo y un depósito desiguales del precursor sobre la superficie cerámica.

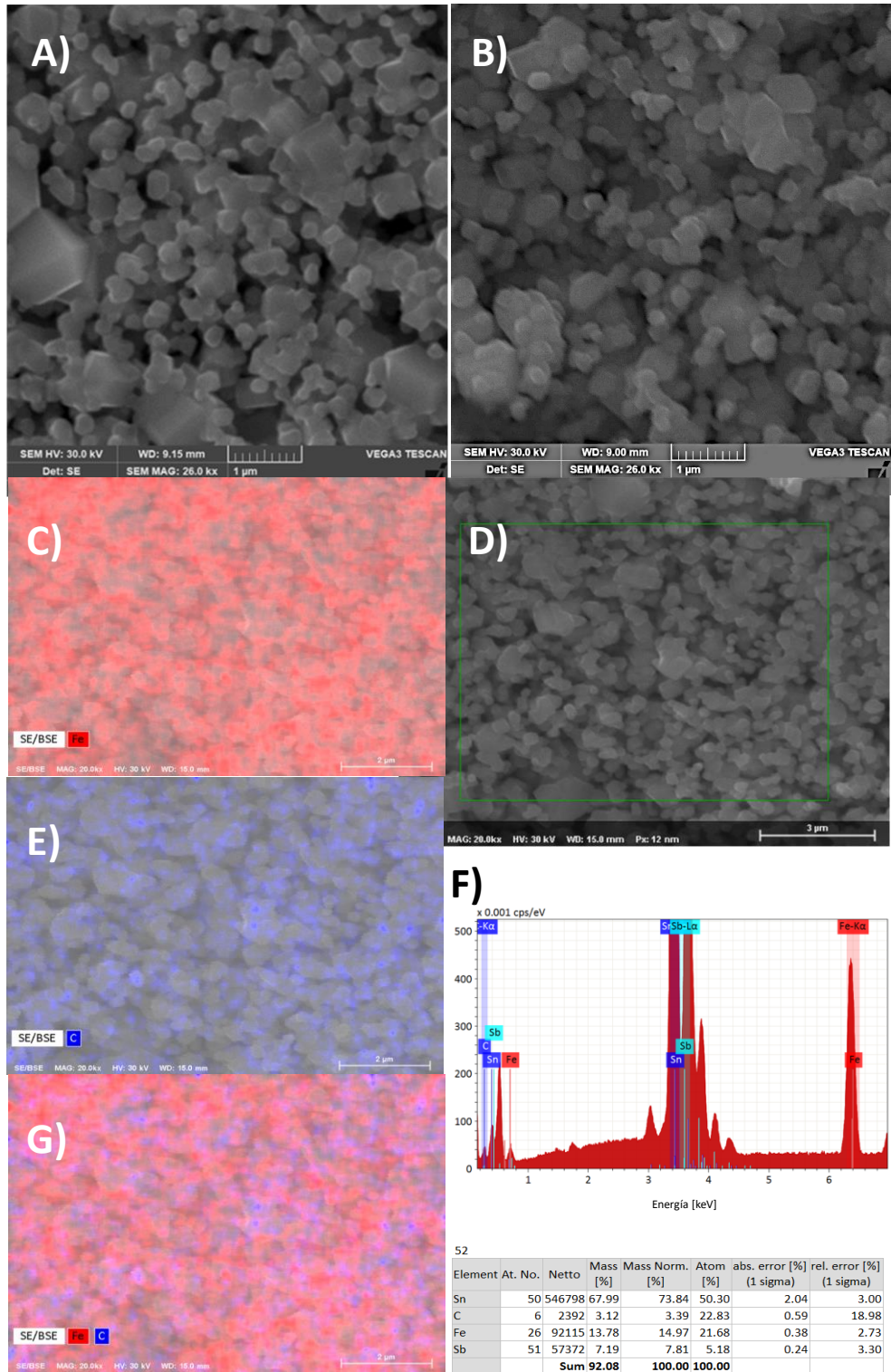


Figura 30. Micrografías SEM de A) cerámica  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  desnuda y B) sustrato con recubrimiento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  depositado a  $380^\circ\text{C}$  por 25 min; C) - F) datos de EDS para fotoelectrodos de hematita crecidos a  $380^\circ\text{C}$  por 25 min.

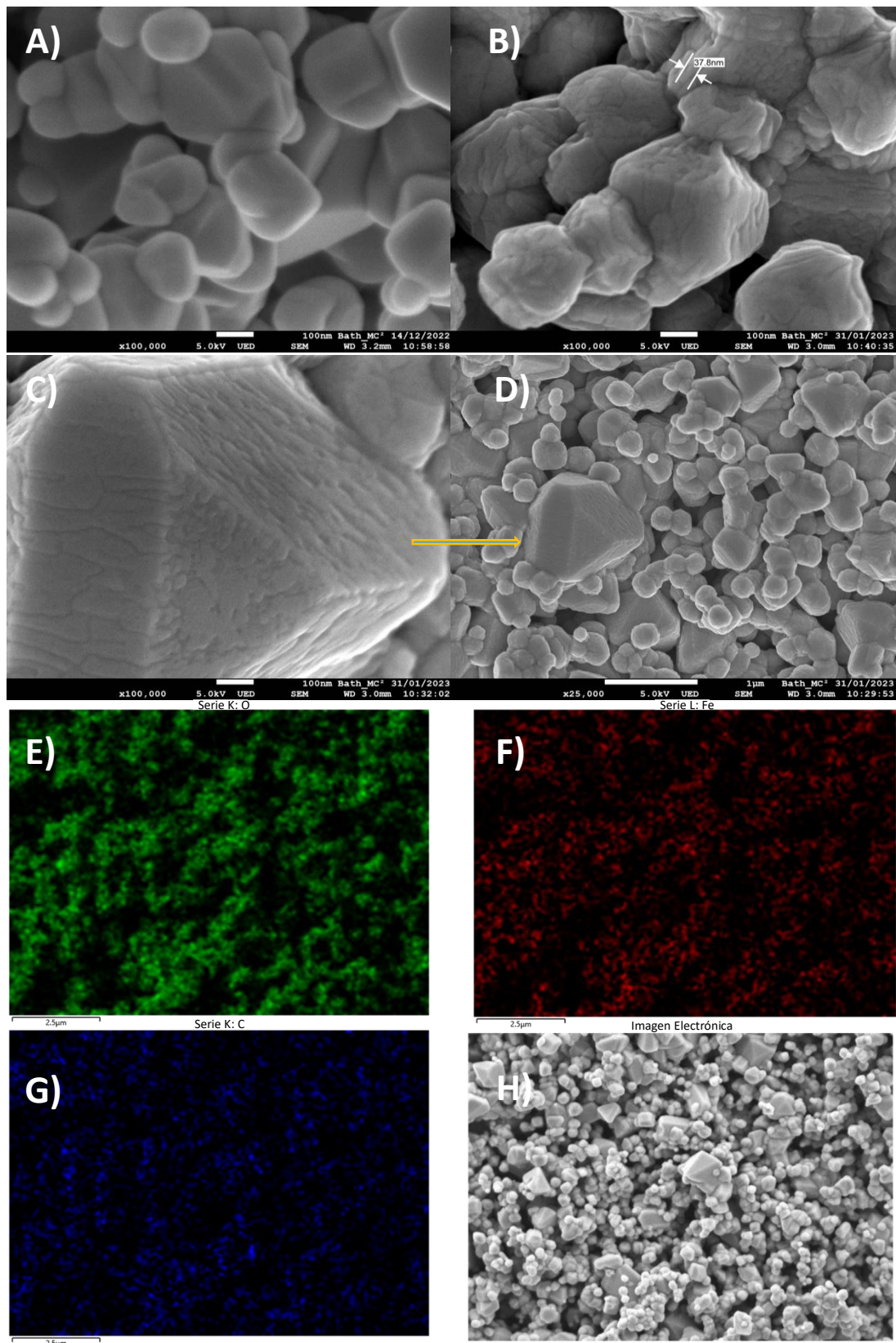


Figura 31. Micrografías FESEM de A) sustratos cerámicos desnudos de  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  y B) - D) cerámicas con recubrimiento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  depositado a  $380^\circ\text{C}$  por 25 min; E) - G) micrografías de EDX, del área mostrada en H), de las cerámicas con recubrimiento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Los datos de EDS de la sección transversal del fotoelectrodo (Figura 32) revelan la presencia de un compuesto de hierro en la superficie y en la región cercana a la superficie del sustrato. Como se observa (Figura 32 B y C), la capa fotocatalítica formada por granos con recubrimiento de hematita tiene un espesor medio de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ . Esta capa presenta un relieve tridimensional (Figura 32A) que asegura una buena absorción de la luz al proporcionar una mayor superficie para la captación de la luz y reducir la probabilidad de reflexión de esta.

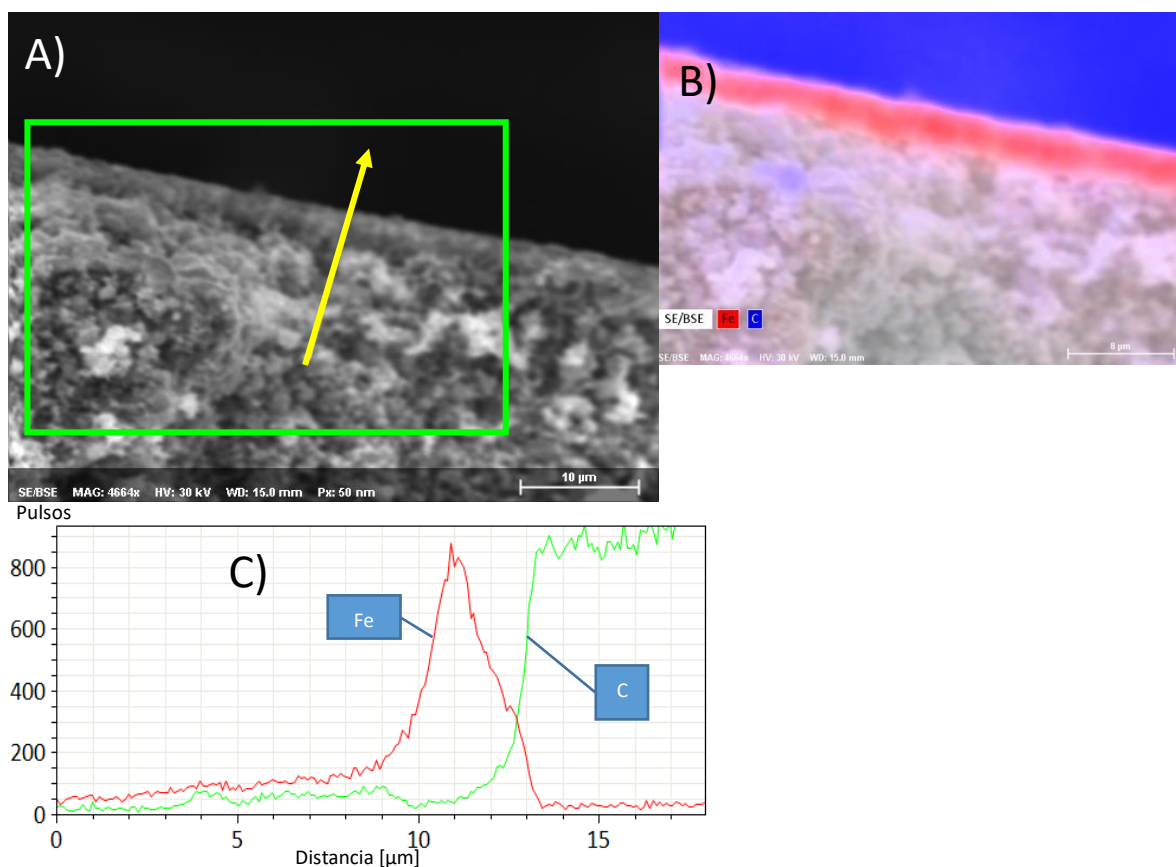


Figura 32. Datos recogidos de EDS en la sección transversal del fotoelectrodo de hematita crecido a 380°C por 25 min. El área analizada por EDS B), se muestra en A) en el recuadro verde. Los cambios de intensidad en las señales de Fe y C en C) se registraron a lo largo de la línea amarilla que cruza la capa fotocatalítica activa mostrada en C).

En la Tabla 2 se presentan las estimaciones EDS del contenido de hierro en las superficies de los fotoelectrodos formados sobre los sustratos a diferentes temperaturas (360, 380, 400 y 450°C) durante 25 minutos. Tras el recocido en aire a 550°C, el recubrimiento fotocatalítico crecido sobre el sustrato a 380°C contiene aproximadamente un 47% más de hierro que el recubrimiento formado a 360°C (Tabla 2). En el caso de los fotoelectrodos formados a 450°C y 360°C, la diferencia es de aproximadamente un 240%. También se observa una tendencia similar en los datos EDS antes del recocido de las muestras en aire

(Tabla 2). Así pues, los datos EDS presentados revelan que la concentración de átomos de Fe depositados en la superficie del fotoelectrodo aumenta con la temperatura del sustrato. Una posible explicación a esta tendencia puede obtenerse al tomar en cuenta que a bajas temperaturas (360°C) puede ocurrir una descomposición incompleta de los enlaces químicos de las moléculas del precursor que entra en contacto con la superficie del sustrato. En este caso, sólo una parte de los átomos de hierro del precursor están disponibles para formar nuevos enlaces con la superficie del sustrato y depositarse sobre ella. Sin embargo, el número de tales átomos aumenta con el incremento de la temperatura del sustrato, lo que resulta en un aumento del número de átomos de Fe depositados sobre la superficie del fotoelectrodo, como muestran los datos de la Tabla 2. En consecuencia, el espesor del recubrimiento de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se forma tras el recocido en aire a 550°C también aumenta con el aumento de la temperatura del sustrato debido a la mayor cantidad de átomos de hierro presentes en la superficie.

*Tabla 2. Concentración media de átomos de Sn, C, Fe y Sb, calculada de los datos de EDS de ocho diferentes puntos sobre la superficie del fotoelectrodo.*

	Temperatura del Sustrato [°C]	Sn [%] (error rel. 3%)	C [%] (error rel. 19%)	Fe [%] (error rel. 2.8%)	Sb [%] (error rel. 3.3%)
Estimación antes del recocido a 550 °C (1 h) en aire	360	13.13	83.09	2.65	1.13
	380	11.09	83.65	4.31	0.95
	400	11.51	83.00	4.47	1.02
	450	9.31	80.91	9.07	0.71
Estimación después del recocido a 550 °C (1 h) en aire	360	56.30	24.06	14.47	5.17
	380	50.29	23.25	21.34	5.12
	400	49.99	23.45	21.51	5.05
	450	24.42	23.68	49.17	2.73

Además de átomos de hierro, la superficie y la región próxima a la superficie de los fotoelectrodos, contienen átomos de carbono, como se observa en los mapas elementales presentados en la Figura 31G y la Figura 32C. Antes del recocido en aire a 550°C, el contenido de carbono en la superficie de todas las muestras obtenidas a diferentes temperaturas (360, 380, 400 y 450°C) es aproximadamente el mismo, en torno al 80% (véase

la Tabla 2). Sin embargo, tras el recocido en aire, el contenido de carbono en la superficie disminuye hasta aproximadamente el 24% (véase la Tabla 2). Esto indica que una parte significativa del recubrimiento de carbono se elimina con el tratamiento térmico a 550°C en aire. Los datos EDS (Figura 32D) muestran que la señal de C es intensa en la región cercana a la superficie y relativamente débil a profundidades superiores a 10 µm de la superficie. Esto sugiere que la fuente del carbono es el precursor de hematita, el 2,4-pentadionato de hierro (III).

#### **4.4. Características Fotoelectroquímicas.**

Los fotoelectrodos de hematita analizados en este trabajo han sido crecidos sobre sustratos cerámicos de CuO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> a distintas temperaturas de depósito (360 - 400°C) y tiempos (10 - 40 min). La comparación del rendimiento fotoelectroquímico de estos fotoelectrodos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presenta en la Figura 33, se muestran los valores de densidad de fotocorriente registrados a 1.23 V vs RHE bajo radiación de LED azul en un electrolito 1M de NaOH. El gráfico de la Figura 33A muestra la densidad de fotocorriente en los fotoelectrodos crecidos sobre sustratos a una temperatura constante de 380°C, mientras que los tiempos de depósito del precursor de hematita variaron de 10 a 40 min. Estos datos muestran que la densidad de fotocorriente aumenta con el incremento del tiempo de depósito de 10 a 25 min, alcanza un máximo a un tiempo de depósito de 25 min, y después comienza a disminuir. Este comportamiento de la fotocorriente puede explicarse por los diferentes espesores del recubrimiento de hematita crecido a diferentes tiempos de deposición. Un tiempo de depósito corto (< 25 min) del precursor da lugar a un recubrimiento delgado de hematita que no es capaz de asegurar una buena absorción de la luz, especialmente si su espesor es menor que el espesor óptico de la hematita pura (45 nm a una longitud de onda de 400 nm [69]). Por el contrario, un tiempo de depósito largo (> 25 min) conduce al crecimiento de una película gruesa de hematita, en la que la transferencia de carga fotogenerada se ve obstaculizada debido a la corta longitud de difusión de los huecos en la hematita (0.5 – 1.5 nm [70]). Los fotoánodos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crecidos con un tiempo de depósito de 25 minutos presentan la mayor fotocorriente, de aproximadamente 9.47 mA/cm<sup>2</sup> (Figura 33A), porque su recubrimiento de hematita tiene el espesor más favorable para la transferencia de carga y la absorción de luz. Por lo tanto, en el siguiente paso de la ingeniería de fotoelectrodos aquí

descrita, el tiempo de depósito del precursor de hematita se fijó en 25 min y las temperaturas del sustrato se variaron en un rango de 360 a 400°C.

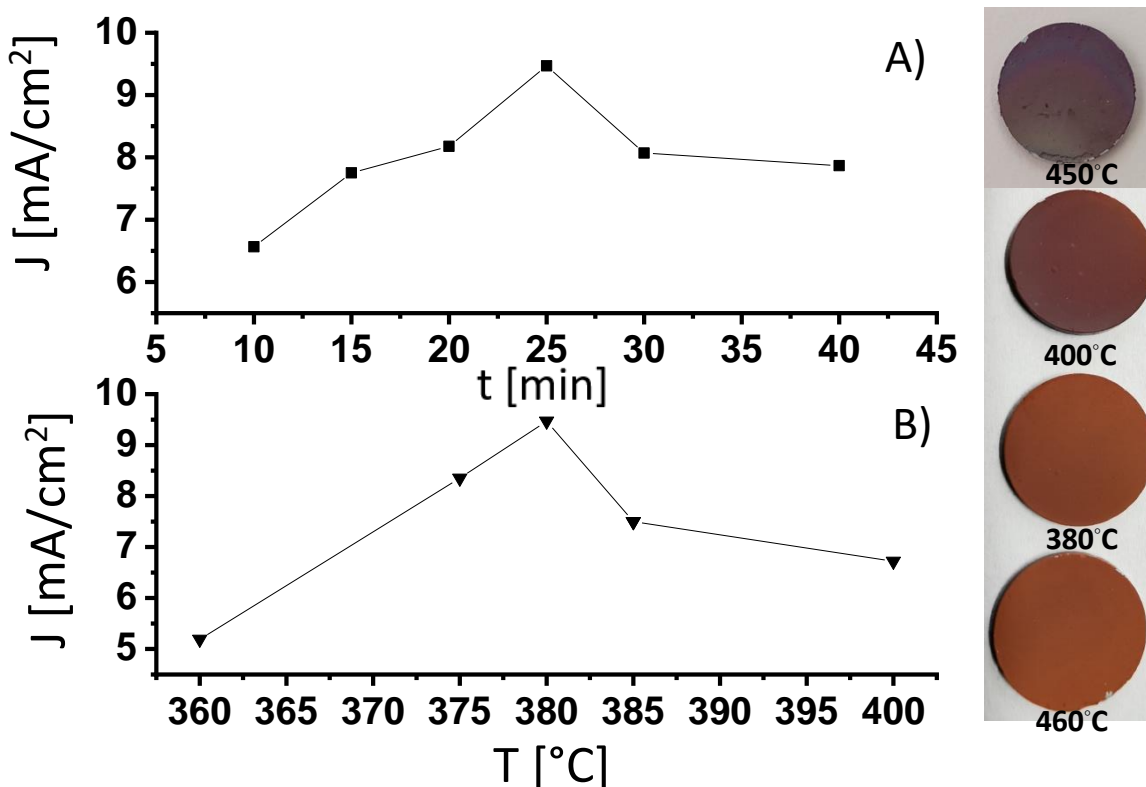


Figura 33. Densidad de fotocorriente registrada a 1.23 V vs RHE, bajo iluminación constante de LED azul para fotoánodos de hematita crecidos a A) diferentes tiempos de depósito de precursor y B) diferentes temperaturas del sustrato cerámico. Las imágenes del recuadro muestran los fotoelectrodos crecidos a diferentes temperaturas de sustrato durante 25 min.

La Figura 33 presenta los valores de densidad de fotocorriente a 1.23 V vs RHE, registrados para los fotoelectrodos crecidos sobre sustratos a diferentes temperaturas (360 - 400°C) con un tiempo de depósito fijo de 25 min. Como se puede observar, la mayor fotocorriente (9.47 mA/cm<sup>2</sup> a 1.23 V vs RHE) se observa para los fotoelectrodos crecidos con temperatura de sustrato de 380°C. Los fotoelectrodos crecidos a temperaturas inferiores o superiores a 380°C muestran un menor rendimiento PEC (Figura 33B). La variación en las respuestas de fotocorriente de los fotoelectrodos crecidos en sustratos a diferentes temperaturas puede atribuirse a la variación de los grosores de sus recubrimientos de hematita. Esta diferencia de grosor se confirma indirectamente por la variación de colores de los recubrimientos fotocatalíticos crecidos sobre sustratos a diferentes temperaturas (véase el recuadro de la Figura 33). Por ejemplo, los fotoelectrodos crecidos a 360°C son de color rojo



brillante, mientras que los depositados a temperaturas de 400 y 450°C son de color rojo oscuro.

En la Figura 34A se muestran las gráficas típicas de voltamperometría de barrido lineal para los fotoánodos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con la mayor fotocorriente, que es de aproximadamente  $9.47 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.23 \text{ V}$  vs RHE, bajo radiación de LED azul. Esta fotocorriente se atribuye al recubrimiento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ya que la fotorrespuesta registrada en el sustrato desnudo de  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ , sin el recubrimiento de hematita, es despreciable bajo este LED, de aproximadamente  $18 \mu\text{A/cm}^2$  a  $1.23 \text{ V}$  vs RHE [23]. El fotoelectrodo también muestra una densidad de fotocorriente de aproximadamente  $0.63 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.23 \text{ V}$  vs RHE, bajo radiación AM1.5G (Figura 34B). Estos valores se obtuvieron sin ninguna modificación de los fotoelectrodos de hematita mediante co-catalizadores o dopaje. Sin embargo, cabe destacar que los valores de fotocorriente reportados para estos fotoelectrodos son comparables o superiores a los reportados en la literatura para algunos electrodos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  modificados [71].

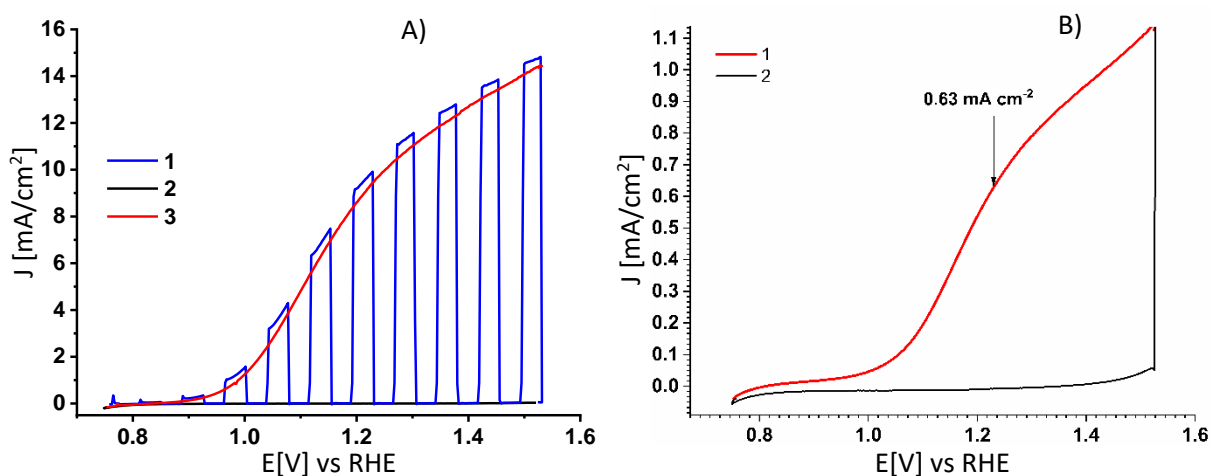


Figura 34. Voltamperometría cíclica (velocidad de barrido  $2,5 \text{ mV s}^{-1}$ ; electrolito  $1 \text{ M}$  de  $\text{NaOH}$ ) para un fotoelectrodo de hematita crecido a  $380^\circ\text{C}$  durante 25 min bajo: A) pulsos de luz LED azul (curva 1), condiciones de oscuridad (curva 2), y luz azul permanentemente encendida (curva 3); B) bajo radiación AM1.5G (curva 1) y condiciones de oscuridad (curva 2). Las curvas se registraron al aumentar el potencial (curvas 1 y 3) y al disminuirlo (curva 2).



## 5. Conclusiones.

1. Han sido obtenidos y caracterizados los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos cerámicos de  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  a diferentes temperaturas ( $360 - 450^\circ\text{C}$ ). La temperatura del sustrato influye al grosor del recubrimiento fotocatalítico que se forma en superficie de los granos individuales de la cerámica  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  durante el depósito del precursor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y determinando así el rendimiento fotoeléctrico del fotoelectrodo.
2. La variación del tiempo de depósito del precursor, de 10 a 40 min a temperatura fija del sustrato ( $380^\circ\text{C}$ ), resulta en respuestas diferentes de fotocorriente de los fotoelectrodos obtenidos. Este efecto está relacionado con diferencias en el grosor del recubrimiento de hematita obtenido al variar el tiempo de depósito del precursor.
3. La densidad de fotocorriente más alta ( $0.63 \text{ mA/cm}^2$  bajo radiación AM1.5G y  $9.47 \text{ mA/cm}^2$  bajo luz de LED azul M455L2 a  $1.23 \text{ V vs RHE}$ ) fue observada en los fotoelectrodos crecidos sobre sustratos a una temperatura de  $380^\circ\text{C}$  durante de 25 minutos.
4. El análisis con rayos X, de la estructura de los fotoelectrodos obtenidos, muestra la presencia de la fase de hematita (Ref. 98-001-2729) en el recubrimiento fotocatalítico y la fase tetragonal de  $\text{SnO}_2$  (Ref. 98-006-3689) que proviene del sustrato cerámico  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ .
5. La presencia de hematita en la superficie de los fotoelectrodos fue confirmada con los datos de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y la espectroscopía Raman.
6. El recubrimiento de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) crecido sobre la superficie del grano individual en la cerámica  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  tiene un espesor de varias decenas de nanómetros. Los granos cerámicos recubiertos con  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  forman la capa fotoactiva en la superficie del sustrato y en su región cercana a la superficie, con un grosor promedio de unos tres micrómetros. Esta arquitectura del fotoelectrodo asegura una absorción eficaz de la luz

por una capa fotoactiva gruesa con una estructura tridimensional, al tiempo que facilita la separación y el transporte de cargas eléctricas gracias a un fino recubrimiento de hematita sobre los granos individuales de  $\text{SnO}_2$ .

7. Los fotoelectrodos formados sobre los sustratos cerámicos de  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  muestran una fotocorriente relativamente alta, son baratos y simples en su producción, lo que hace estas estructuras fotocatalíticas prometedoras para su desarrollo posterior con el propósito de obtener los fotoelectrodos adecuados para la producción comercial de hidrógeno a partir de energía solar.

## **6. Trabajos a Futuro.**

Un posterior desarrollo de estos fotoelectrodos (por ejemplo, la formación de la heterounión de hematita con otros materiales fotocatalíticos como  $\text{BiVO}_4$  o  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) tiene el potencial de mejorar su rendimiento fotocatalítico y representa una vía prometedora para la elaboración de fotoelectrodos adecuados para la producción comercial de hidrógeno a partir de energía solar.



## 7. Bibliografía.

- [1] R. van de Krol y M. Grätzel, *Photoelectrochemical Hydrogen Production.*, Springer, 2012.
- [2] A. A. Basheer y I. Ali, «Water Photo Splitting for Green Hydrogen Energy by Green Nanoparticles.,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, nº 23, pp. 11564-11573, 2019.
- [3] T. Takata y K. Domen, «Particulate Photocatalysts for Water Splitting: Recent Advances and Future Prospects.,» *ACS Energy Letters*, vol. 4, nº 2, pp. 542-549, 2019.
- [4] D. Lee, D. Lee, M. Lumley y K. Choi, «Progress on Ternary Oxide-Based Photoanodes for Use in Photoelectrochemical Cells for Solar Water Splitting.,» *Chem Soc Rev*, vol. 48, pp. 2126-2157, 2019.
- [5] S. Saraswat, D. Rodene y R. Gupta, «Recent Advancements in Semiconductor Materials for Photoelectrochemical Water Splitting for Hydrogen Production Using Visible Light.,» *Renew Sustain Energy*, vol. 89, pp. 228-248, 2018.
- [6] A. Nakada, T. Uchiyama, N. Kawakami, G. Sahara, S. Nishioka y R. Kamata, «Solar Water Oxidation by a Visible Light Responsive Tantalum/Nitrogen-Copodded Rutile Titania Anode for Photoelectrochemical Water Splitting and Carbon Dioxide Fixation.,» *Chem Photo Chem*, vol. 3, pp. 37-45, 2019.
- [7] S. Chandrasekaran, C. Bowen, P. Zhang, Z. Li, Q. Yuan, X. Rena y et al., «Spinel Photocatalysts for Environmental Remediation, Hydrogen Generation, CO<sub>2</sub> Reduction and Photoelectrochemical Water Splitting.,» *J Mater Chem A*, vol. 6, pp. 11078-11104, 2018.
- [8] D. Walsh, J. Zhang, M. Regue, R. Dassanayake y S. Eslava, «Simultaneous Formation of FeO<sub>x</sub> Electrocatalyst Coating within Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting.,» *ACS Appl Energy Mater*, vol. 2, pp. 2043-2049, 2019.
- [9] M. Sharma, C. Mahala y M. Basu, «Shape-Controlled Hematite: An Efficient Photoanode for Photoelectrochemical Water Splitting.,» *Ind Eng Chem Res*, vol. 58, pp. 7200-7208, 2019.

- [10] R. Wang y A. Hellman, «Hybrid Functional Study of the Electro-Oxidation of Water on Pristine and Defective Hematite (0001).», *J Phys Chem C*, vol. 123, pp. 2820-2827, 2019.
- [11] L. Li, P. Liang, C. Liu, H. Zhang, N. Mitsuzaki y Z. Chen, «New Method for Improving the Bulk Charge Separation of Hematite with Enhanced Water Splitting.», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 8, pp. 4208-4211, 2019.
- [12] C. Li, Z. Luo, T. Wang y J. Gong, «Surface, Bulk and Interface: Rational Design of Hematite Architecture Towrd Efficient Photoelectrochemical Water Splitting.», *Adv Mater*, vol. 30, pp. 1707502-1707517, 2018.
- [13] F. Dias, D. Ivanou, F. Santos, J. Azevedo y A. Mendes, «Synthesis of Host-Guest Hematite Photoelectrodes for Solar Water Splitting.», *Chem Nano Mat*, 2019.
- [14] L. Peter, «Energetics and Kinetics of Light-Driven Oxygen Evolution al Semiconductor Electrodes: The Example of Hematite.», *J Solid State Electrochem*, vol. 2013, pp. 315-326, 2013.
- [15] K. Wijayantha, S. Saremi-Yarahmadi y L. Peter, «Kinetics of Oxygen Evolution at  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photoanodes: A Study by Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy.», *Phys Chem Chem Phys*, vol. 13, pp. 5264-5266, 2011.
- [16] J. Kennedy y K. Frese, «Photooxidation of Water at  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electrodes.», *J Electrochem Soc*, vol. 125, pp. 709-714, 1978.
- [17] A. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, S. Tomás y F. Marken, «A Hematite Photoelectrode Grown on Porous and Conductive SnO<sub>2</sub> Ceramics for Solar-Driven Water Splitting.», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 19667-19675, 2019.
- [18] K. Wang, Z. Yu, V. Liu, M. Brongersma, T. Jaramillo y S. Fan, «Nearly Total Solar Absorption in Ultrathin Nanostructured Iron Oxide for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting.», *ACS Photonics*, vol. 1, pp. 235-5, 2014.
- [19] A. Mao, G. Hana y J. Park, «Synthesis and Photoelectrochemical Cell Properties of Vertically Grown  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorod Arrays on a Gold Nanorod Substrate.», *J Mater Chem*, vol. 20, pp. 2247-2250, 2010.



- [20] A. Kay, I. Cesar y M. Grätzel, «New Bench Mark for Water Photooxidation by Nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films.,» *J Am Chem Soc*, vol. 128, pp. 15714-15717, 2006.
- [21] T. H. Jeon, G. Moon, H. Park y W. Choi, «Ultra-Efficient and Durable Photoelectrochemical Water Oxidation Using Elaborately Designed Hematite Nanorod Arrays.,» *Nano Energy*, vol. 39, pp. 211-218, 2017.
- [22] P. Perakiathajohn, J.-H. Yun, H. Chen, M. Lyu, T. Butburee y L. Wang, «Stable Hematite Nanosheet Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Watersplitting.,» *Adv Mater*, vol. 28, pp. 6405-5, 2016.
- [23] A. N. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, F. Marken, L. Arellanes-Mendoza, J. Aguilar-Martínez, L. Silva-Vidaurre, G. Cureil-Olivares y F. Montejó-Alvaro, «Hematite Photoelectrodes Grown on Porous CuO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> Ceramics for Photoelectrochemical Water Splitting.,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 221, p. 110886, 2021.
- [24] M. Orlandi, A. Mazzi, G. Arban, N. Bazzanella, P. Rudatis, H. Caramori y et al., «On the Effect of Sn-Doping in Hematite Anodes for Oxygen Evolution.,» *Electrochim Acta*, vol. 214, pp. 345-348, 2016.
- [25] K. Malviya, H. Dotan, D. Shlenkevich, A. Tsyganok, H. Mora y A. Rothschild, «Systematic Comparison of Different Dopants in Thin Film Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Photoanodes for Solar Water Splitting.,» *J Mater Chem A*, vol. 4, pp. 3091-3098, 2016.
- [26] Y. Ling, G. Wang, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang y Y. Li, «Sn-Doped Hematite Nanostructures for Photoelectrochemical Water Splitting.,» *Nano Letters*, vol. 11, n° 5, pp. 2119-2125, 2011.
- [27] B. Pal y M. Sharon, «Preparation of Iron Oxide Thin Film by Metal Organic Deposition from Fe(III)-Acetylacetonate: A Study of Photocatalytic Properties.,» *Thin Solid Films*, vol. 379, n° 1-2, pp. 83-88, 2000.
- [28] O. Khaselev y J. Turner, «A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production Via Water Splitting.,» *Science*, vol. 280, pp. 425-427, 1998.
- [29] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki y Y. Taga, «Photocatalysts Sensitive to Visible Light-Response.,» *Science*, vol. 295, p. 627, 2002.

- [30] H. Maruska y A. Ghosh, «Transition-Metal Dopants for Extending the Response of Titanate Photoelectrolysis Anodes.,» *Solar Energy Mater*, vol. 1, pp. 237-247, 1979.
- [31] P. Salvador, «Analysis of the Physical Properties of TiO<sub>2</sub>-Be Electrodes in the Photoassisted Oxidation of Water.,» *Solar Energy Mater*, vol. 6, pp. 241-250, 1982.
- [32] V. Henrich y P. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides.*, Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [33] H. Kato y A. Kudo, «Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> Photocatalysts Codoped with Antimony and Chromium.,» *J Phys Chem B*, vol. 106, pp. 5029-5034, 2002.
- [34] A. Howe, R. Hawkins II y T. Fleisch, «Photoelectrochemical Cells of the Electrolyte-Metal-Insulator-Semiconductor (EMIS) Configuration. I. Metal Thickness and Coverage Effects in the Pt/Silicon Oxide/n-Si System.,» *J Electrochem Soc*, vol. 1986, pp. 1369-1375, 1986.
- [35] S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices.*, New York: Wiley, 1981.
- [36] R. Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals.*, Addison Wesley, Reading, 1996.
- [37] A. Murphy, P. Barnes, L. Randeniya, I. Plumb, I. Grey, M. Home y J. Glasscock, «Efficiency of Solar Water Splitting Using Semiconductor Electrodes.,» *Int J Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 1999-2017, 2006.
- [38] K. Sivula, F. Le Formal y M. Grätzel, «WO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photoanodes for Water Splitting: A Host Scaffold Guest Absorber Approach.,» *ChemMater*, vol. 21, pp. 2862-2867, 2009.
- [39] F. Osterloh, «Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water.,» *Chem Mater*, vol. 20, pp. 35-54, 2008.
- [40] J. Tauc, R. Grigorov y A. Vancu, «Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium.,» *Phys Stat Sol*, vol. 15, p. 627, 1966.
- [41] K. Matsuzaki, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano y H. Hosono, «Epitaxial Growth of High Mobility Cu<sub>2</sub>O Thin Films and Application to P-Channel Thin Film Transistor.,» *Appl Phys Lett*, vol. 93, 2008.

- [42] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono y H. Kawazoe, «SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: A P-Type Conductive Oxide with Wide Band Gap.,» *Appl Phys Lett*, vol. 73, pp. 220-222, 1998.
- [43] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi y H. Hosono, «P-Type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of CuAlO<sub>2</sub>.,» *Nature*, vol. 389, pp. 939-942, 1997.
- [44] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition. Principles, Technology and Applications., New York, U.S.A.: Noyes Publications, 1999.
- [45] C. F. Powell, J. H. Oxley y J. M. Blocher, Chemical Vapor Deposition, New York: John Wiley & Sons, 1966.
- [46] K. E. Spear, «Thermochemical Modeling of Steady-State CVD Process.,» *Proc. 9th. Int. Conf. on CVD*, pp. 81-97, 1984.
- [47] J. L. Zilko, Handbook of Thin-Films Deposition Processes and Techniques. - Principles, Methods, Equipment and Applications., New York, U.S.A.: Noyes Publications, 2002.
- [48] D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, Principios de Análisis Instrumental., México, D.F.: Cengage Learning Editores, 2008.
- [49] C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr. y S. Wilson, Encyclopedia of Materials Characterization., U.S.A.: Manning Publications Co., 1992.
- [50] N. Elgrishi, K. Rountree, B. McCarthy, E. Rountree, T. Eisenhart y J. Dempsey, «A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry.,» *J Chem Educ*, vol. 95, pp. 197-206, 2018.
- [51] I. López Carrasco, Desarrollo de un Sistema de Depósito y Crecimiento de Películas de Hematita con la Técnica de Depósito por Vapores Químicos., Huajuapán de León, 2019.
- [52] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva y M. T. de Oliveira, «Raman Microspectroscopy of some Iron Oxides and Oxyhydroxides.,» *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 28, nº 11, pp. 873-878, 1998.

- [53] A. M. Jubb y H. C. Allen, «Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition.,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, n° 10, pp. 2804-2812, 2010.
- [54] M. J. Massey, U. Baier, R. Merlin y W. H. Weber, «Effects of Pressure and Isotopic Substitution on the Raman Spectrum of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Identification of Two-Magnon Scattering.,» *Physica Review B*, vol. 41, n° 11, p. 7822, 1990.
- [55] I. V. Chernyshova, M. F. Hochella Jr. y A. S. Madden, «Size-Dependent Structural Transformations of Hematite Nanoparticles. 1. Phase Transition.,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 1736-1750, 2007.
- [56] A. Dieguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà y J. R. Morante, «The Complete Raman Spectrum of Nanometric SnO<sub>2</sub> Particles.,» *Journal of Applied Physics*, vol. 90, n° 3, p. 1550, 2001.
- [57] J. Deng, X. Xu, J. Wang, Y. Liao y B. Hong, «In situ Surface Raman Spectroscopy Studies of Oxygen Adsorbed on Electrolytic Silver.,» *Catalysis Letters*, vol. 32, pp. 159-170, 1995.
- [58] O. H. Ellestad, T. Woldbaek, A. Kjekshus, P. Klaeboe y K. Selte, «IR and Raman Studies of Crystalline I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (IO)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> and I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.,» *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 35, n° 3, pp. 155-164, 1981.
- [59] P. J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, New York: Elsevier Inc., 2011.
- [60] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol y K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Norwalk: Perkin-Elmer Corporation, 1995.
- [61] Y. Ling, G. Wang, J. Reddy, C. Wang, J. Z. Zhang y Y. Li, «The Influence of Oxygen Content on the Thermal Activation of Hematite Nanowires.,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, n° 17, pp. 4074-4079, 2012.
- [62] T. Fujii, F. M. F. de Groot, G. A. Sawatzky, F. C. Voogt, T. Hibma y K. Okada, «In situ XPS Analysis of Various Iron Oxide Films Grown by NO<sub>2</sub>-Assisted Molecular-Beam Epitaxy.,» *Physical Review B*, vol. 59, p. 3195, 1999.

- [63] L. Xi, S. Y. Chiam, W. F. Mak, P. D. Tran, J. Barber, S. C. Joachim Loo y L. H. Wong, «A Novel Strategy for Surface Treatment on Hematite Photoanode for Efficient Water Oxidation.,» *Chemical Science*, vol. 4, n° 1, pp. 164-169, 2013.
- [64] T. Yamashita y P. Hayes, «Analysis of XPS Spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> Ions in Oxide Materials.,» *Applied Surface Science*, vol. 254, n° 8, pp. 2441-2449, 2008.
- [65] M. Muhler, R. Schlögl y G. Ertl, «The Nature of the Iron Oxide-Based Catalyst for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene 2. Surface Chemistry of the Active Phase.,» *Journal of Catalysis*, vol. 138, n° 2, pp. 413-444, 1992.
- [66] D. D. Hawn y B. M. DeKoven, «Deconvolution as a Correction for Photoelectron Inelastic Energy Losses in the Core Level XPS Spectra of Iron Oxides.,» *Surface and Interface Analysis*, vol. 10, n° 2-3, pp. 63-74, 1987.
- [67] R. Morrish, M. Rahman, J. M. Don MacElroy y C. A. Wolden, «Activation of Hematite Nanorod Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting.,» *ChemSusChem*, vol. 4, n° 4, pp. 474-479, 2011.
- [68] A. Annamalai, R. Sandström, E. Gracia-Espino, N. Boulanger, J.-F. Boily, I. Mühlbacher, A. Shchukarev y T. Wågberg, «Influence of Sb<sup>5+</sup> as a Double Donor on Hematite (Fe<sup>3+</sup>) Photoanodes for Surface-Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation.,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, n° 19, pp. 16467-16473, 2018.
- [69] L. A. Marusak, R. Messier y W. B. White, «Optical Absorption Spectrum of Hematite,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Near IR to UV.,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 41, n° 9, pp. 981-984, 1980.
- [70] F. Le Formal, K. Sivula y M. Grätzel, «The Transient Photocurrent and Photovoltage Behavior of a Hematite Photoanode under Working Conditions and the Influence of Surface Treatments.,» *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 51, pp. 26707-26720, 2012.
- [71] C. V. Reddy, I. N. Reddy, B. Akkinapally, K. R. Reddy y J. Shim, «Synthesis and Photoelectrochemical Water Oxidation of (Y,Cu) Codoped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructure Photoanode.,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 814, p. 152349, 2020.





