



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

**DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO DE
FOTOELECTRODOS DE HEMATITA
MODIFICADOS CON UN DOPAJE INTRODUCIDO
DESDE LOS SUBSTRATOS CERÁMICOS POR
MEDIO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:
ING. LUIS ÁNGEL ARELLANES MENDOZA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. OLEXANDR BONDARCHUK

CODIRECTOR:
DR. IVÁN RENÉ CORRALES MENDOZA

HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA, SEPTIEMBRE, 2024

Dedicado a mi madre y mi familia.

AGRADECIMIENTOS

Un trabajo de investigación científica es una tarea importante que necesita de recursos humanos, tiempo, experiencia, conocimiento, equipo, infraestructura y materiales, que no son bienes ni simples, ni baratos. No obstante, todo el esfuerzo se realiza con la finalidad de aportar unas líneas de texto de conocimiento científico, y que dicho conocimiento pueda estar al servicio de la sociedad, para resolver los problemas que nos aquejan ahora y que hallarán su solución en el futuro. Con esto en mente, de manera personal puedo afirmar que me siento satisfecho por el tiempo dedicado a este trabajo. La idea de que la investigación, crea una sociedad de mayores oportunidades y resuelve problemas de alcance global con pequeños pero importantes pasos de descubrimientos y desarrollos colectivos, me es suficiente. No hay que olvidar que la investigación, la enseñanza y el conocimiento siempre serán actividades nobles. Es por este motivo que es menester para mí, dar crédito y agradecimientos para aquellos involucrados directa o indirectamente en este trabajo:

A toda mi familia, en quienes siempre he encontrado el apoyo y confianza. Para mí significa mucho.

A mis profesores directores, el Dr. Iván René Corrales Mendoza y el Dr. Olexandr Bondarchuk, mentores y amigos.

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca, por la formación brindada en favor de transformar la sociedad.

A todos los profesores encargados de enseñarme sobre el área. Quiero agradecer específicamente a la Dra. Laura Márquez de Santis, al Dr. Julián Carmona, al Dr. Octavio Agustín, Al Dr. Iván Corrales, Al Dr. Olexandr Bondarchuk, al Dr. Iván García, a la Dra. Patricia Gallegos y al Dr. Maxwell Jiménez.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías por su apoyo en este estudio (proyecto # A1-S20353).

Un agradecimiento especial al Dr. Sergio A. Tomas por la realización del análisis de XPS obtenido en el Departamento de Física del Cinvestav Zacatenco.

A todos mis amigos que me acompañaron en el camino, e hicieron de mis jornadas y mis días más agradables.

A mi novia Vania Villalobos, por volver mis días mejores.

A Bill Conti, Rocky Balboa y la banda sonora de sus demás películas, ¿Quién diría que funciona?

Esta página se dejó intencionalmente en blanco

RESUMEN

La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) un material barato y abundante, ofrece una posible solución a diversos problemas energéticos, relacionados con el almacenamiento y uso de las energías renovables, por medio de la división fotoelectroquímica del agua. Las investigaciones actuales se concentran en estrategias de bajo costo que permitan su implementación extensiva y eficiente. Uno de los inconvenientes principales del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es su baja conductividad, que dificulta la separación de carga y dificulta la reacción de oxidación y reducción de la molécula del agua. En esta dirección, en este trabajo se presenta el desempeño en fotocorriente de distintos fotoelectrodos de hematita crecidos por medio de MOCVD sobre una variedad de cerámicas conductoras y porosas de óxido de estaño, dopadas con cobre y distintas cantidades de antimonio y niobio que fueron sometidas a una variedad de tratamientos térmicos a altas temperaturas entre los 550 °C y los 1000° C, con el objetivo de “activar” el recubrimiento de hematita por medio del dopaje introducido desde el sustrato cerámico, mejorando la separación de carga y aumentando la fotorespuesta de los fotoelectrodos. Las muestras fueron caracterizadas por medio de voltamperometría cíclica, microscopía SEM, espectroscopia de emisión de rayos X de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X y espectroscopia de electrones emitidos por rayos X (XPS). La mejor fotocorriente observada en esta investigación a 1.23 V vs. RHE bajo radiación AM1.5G fue para la muestra tratada a 800 °C por 10 min realizada sobre un sustrato de 0.2%CuO-1%Sb₂O₅-98.8%SnO₂ (% molar) con 0.67 mA/cm² en NaOH (1 M).

Esta página se dejó intencionalmente en blanco

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	8
1.2 Justificación	8
1.2.1 Pertinencia	8
1.2.2 Relevancia	9
1.3 Hipótesis	10
1.4 Objetivos	10
1.4.1. Objetivo general	10
1.4.2 Objetivos específicos	10
1.5 Metas	10
1.6 Limitaciones de la tesis	11
2. MARCO TEÓRICO	13
2.1 Radiación solar y sus características	13
2.2 Electrólisis del agua	16
2.2.1 Foelectrólisis	19
2.3 Hematita y sus propiedades principales	25
2.4 Microscopía de barrido con electrones	29
2.5 Difracción de rayos X	31
2.6 Voltamperometría cíclica	33
2.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	35
2.7 Dopaje de hematita con Sb y Nb	36
3 METODOLOGÍA	39
3.1 Fabricación de substratos	39
3.2 Depósito de recubrimiento de hematita por MOCVD	42
3.3 Cristalización de hematita y dopaje del recubrimiento	44
3.4 Finalización de los fotoelectrodos de hematita	46
3.5 Caracterización	47
4. RESULTADOS	49
4.1 Fotoelectrodos formados sobre substratos de CuO-Sb₂O₅-SnO₂	49

4.2 Fotoelectrodos formados sobre substratos de CuO-Nb₂O₅-Sb₂O₅-SnO₂.....	56
4.3 Morfología.....	61
4.4 Difracción de rayos X.....	68
4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	70
5. CONCLUSIONES.....	77
6. REFERENCIAS	79
7. ANEXOS	92

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

- Figura 2.1.1. Ejemplo sencillo de los efectos de la atmósfera sobre la radiación solar incidente, en su camino hacia dispositivos fotovoltaicos. **13**
- Figura 2.1.2. Representación de las condiciones geométricas establecidas para el desarrollo del estándar AM1.5. **15**
- Figura 2.1.3. Distintos espectros de radiación solar descritos en el texto. Las secciones señaladas corresponden a las zonas de absorción de luz por los gases correspondientes. **16**
- Figura 2.2.1 Voltaje de celda calculado para un electrolizador alcalino a presión atmosférica y 60 °C, de acuerdo con lo calculado por Brauns y Turek. **19**
- Figura 2.2.2. Esquema simplificado del funcionamiento una celda PEC, donde se describen sus componentes principales. **20**
- Figura 2.2.3. Alineamiento ideal entre las bandas de valencia y conducción de un semiconductor y los potenciales de oxidación y reducción de la molécula de agua para fotoelectrólisis. Se señala el band gap (E_g) del semiconductor. **21**
- Figura 2.2.4. Doblamiento de bandas para electrodos semiconductores tipo n (izquierda) y tipo p (derecha) después del equilibrio de los niveles de Fermi del semiconductor con las especies redox. De acuerdo con lo descrito por Nozik y Memming. **22**
- Figura 2.2.5. Diagrama de bandas esquemático para la división fotoelectroquímica del agua con un semiconductor tipo n de comportamiento ideal. Se muestra la creación del par hueco-electrón por la absorción de un fotón, la separación de carga, y la evolución de las reacciones de oxígeno e hidrógeno. **23**
- Figura 2.3.1. Estructura cristalina de la hematita (izquierda), donde se muestran los octaedros que comparten cara de Fe_2O_3 . El gráfico a la derecha muestra una visión ampliada donde se observan los enlaces largos de Fe-O (deformados, en blanco) y cortos (gris oscuro). **26**
- Figura 2.3.2. Desarrollo histórico en el desempeño de fotocorriente para la hematita, expresados en términos de densidad de corriente generados bajo condiciones estándar de 1 sol a 1.23 V vs. RHE. **28**
- Figura 2.4.1 Dibujo esquemático de un equipo SEM y sus diversos componentes. **30**
- Figura 2.5.1. Difracción de rayos X. Los haces de luz incidentes son reemitidos en todas direcciones interfiriendo constructivamente entre sí según la ley de Bragg. **32**
- Figura 2.5.2 Configuración de difractor para caracterización de películas delgadas. **33**

- Figura 2.6.1 Voltamperograma de un proceso típico. **34**
- Figura 2.7.1 Diagrama esquemático de un proceso de XPS, donde se muestra la expulsión de un fotoelectrón desde el orbital 1s. **36**
- Figura 3.1.1. Proceso de preparación de substratos: a) preparación de la mezcla y el polvo. b) Prensado de los discos y sinterización a 1300 °C. c) Substratos resultantes de composición 0.2% CuO-1% Sb₂O₅-98.8% SnO₂. **40**
- Figura 3.1.2. a) Perfil de temperatura utilizado para la sinterización de todos los substratos. b) Imagen cercana de un substrato 0.2% CuO-1% Sb₂O₅-98.8% SnO₂ recién fabricado sin recubrimiento. **41**
- Figura 3.2.1. a) Substratos cerámicos de 0.2% CuO-1% Sb₂O₅-98.8% SnO₂ listos para depósito; b) Substratos cerámicos con recubrimiento recién formado; c) Vista aumentada del substrato con recubrimiento. **43**
- Figura 3.3.1. Perfil de temperatura del tratamiento térmico lento programado a 800 °C para cerámica con recubrimiento de óxido de hierro, de acuerdo con cómo se detalla en el punto número 2. **45**
- Figura 3.3.2. Perfil de temperatura aproximado del tratamiento térmico rápido realizado a 750 °C para cerámica con recubrimiento de óxido de hierro, como se detalla en el punto número 3 b). **46**
- Figura 3.4.1. Fotoelectrodo terminado y listo para caracterización. A la izquierda se observa la parte trasera con el contacto y el cable soldado aislado, y a la derecha la superficie del fotoelectrodo. **47**
- Fig. 4.1.1. Voltamperograma (tasa de escaneo 2.5 mV s⁻¹; electrolito a 1 M NaOH) para el fotoelectrodo de hematita bajo radiación AM1.5G (curva 1) y condiciones de oscuridad (curva 2). El fotoelectrodo fue crecido sobre substratos **Sb1** a 380 °C por 25 min y recibió un tratamiento térmico a T_{max} de 800 °C (10 min); la velocidad de calentamiento y enfriamiento fue 5 °/min. **50**
- Figura 4.1.2. Densidad de fotocorriente (J) registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita que fueron formados durante tratamientos térmicos en aire con diferente temperatura máxima (T_{max}) durante 10 min. **51**
- Figura 4.1.3. Densidad de fotocorriente (J) registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita formados durante tratamientos térmicos en aire con diferente temperatura máxima (T_{max}) y diferentes tiempos a T_{max}. **52**
- Figura 4.1.4. Densidad de fotocorriente (J) registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita formados durante tratamientos térmicos a 750 °C durante diferentes tiempos de exposición. **54**
- Figura 4.1.5. Densidad de fotocorriente (J) registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre cerámicas con diferente concentración de pentóxido de antimonio (X% Sb₂O₅-0.2CuO-(98.8-X)% SnO₂, X = 0.5, 1, 2) con

tratamiento térmico de 550 °C por 1 hora y tratamiento térmico adicional a 750 °C por 10 min. **55**

Figura 4.2.1. Voltamperograma (tasa de escaneo 2.5 mV s⁻¹; electrolito a 1 M de NaOH) para el fotoelectrodo de hematita bajo radiación AM1.5G (curva 1) y condiciones de oscuridad (curva 2). El fotoelectrodo fue crecido sobre substratos de 0.05%Nb₂O₅-0.2%CuO-1%Sb₂O₅-98.75%SnO₂ y formado con tratamiento térmico de 750°C durante 3 min en aire. **57**

Figura 4.2.2. Densidad de fotocorriente (J) registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos con 0.05% de Nb₂O₅ y formados con los tratamientos térmicos en aire a diferentes T_{max} durante 3 min. La muestra fue insertada en el horno precalentado hasta T_{max}. **58**

Figura 4.2.3. Densidad de fotocorriente (J) registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita formados durante tratamientos térmicos a 750 °C durante diferentes tiempos de exposición. Los fotoelectrodos fueron crecidos sobre substratos cerámicos 0.05%Nb₂O₅-0.2%CuO-1%Sb₂O₅-98.75%SnO₂. **59**

Figura 4.2.4. Densidad de fotocorriente (J) registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita bajo la radiación AM1.5G, que fueron crecidos sobre cerámicas con diferente concentración de pentóxido de niobio: X%Nb₂O₅-0.2%CuO-1%Sb₂O₅-(98.8-X)%SnO₂, donde X = 0.05, 0.1, 0.5 en % mol. Los fotoelectrodos fueron preparados con tratamiento térmico de 550 °C por 1 hora y tratamiento térmico adicional a 750 °C por 10 min. **60**

Figura 4.3.1. Micrografías FESEM del substrato **Sb1** desnudo (a y b) y del substrato con recubrimiento de α-Fe₂O₃ (c y d). La línea blanca representa 100 nm. **61**

Figura 4.3.2. Micrografías FESEM del recubrimiento de α-Fe₂O₃ formado con un depósito del precursor de 25 min y tratamiento térmico a 550 °C en aire por 1 h sobre el substrato cerámico **Sb1**. **63**

Figura 4.3.3. Mapeo elemental EDS de la sección transversal del substrato con recubrimiento y el registro de la señal de Fe a través de una línea que atraviesa el material **64**

Figura 4.3.4. Micrografías de los substratos cerámicos sin recubrimiento: a) cerámica de composición 0.2%CuO-1%Sb₂O₅-98.8%SnO₂; b) cerámica de composición 0.5%Nb₂O₅-0.2%CuO-1%Sb₂O₅-98.3%SnO₂. **66**

Figura 4.3.5. Micrografías de fotoelectrodos de hematita formados sobre cerámica **Sb1** con tratamiento térmico: a) 550 °C por 1 h; b)1000 °C por 10 min. Tasa de enfriamiento/calentamiento de 5 °C/min. **67**

Figura 4.4.1. Patrón de difracción de rayos X obtenido sobre sobre substratos 0.2%CuO-1%Sb₂O₅-98.8%SnO₂: a) con recubrimiento de Fe₂O₃ crecido por MOCVD durante 60 minutos con tratamientos de 550 °C durante 1 h y b) sin recubrimiento. **69**

Figura 4.5.1. Espectro general de XPS para los fotoelectrodos de hematita, obtenidos por las siguientes rutas: (a) depósito de precursor de hematita durante 25 minutos con tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora, más un tratamiento rápido adicional a temperatura de 750 °C durante diferentes intervalos de tiempo: 4 minutos (curva 1), 10 minutos (curva 2) y 16 minutos (curva 3). (b) Depósito de precursor de hematita durante 60 minutos; tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora.

72

Figura 4.5.2. Señales de Fe2p de los fotoelectrodos de hematita, obtenidos por: a) depósito del precursor de hematita durante 25 minutos y un tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora más un tratamiento adicional rápido a temperatura de 750 °C durante diferentes intervalos de tiempo: 4 minutos (curva 1), 10 minutos (curva 2) y 16 minutos (curva 3); b) depósito de precursor de hematita durante 60 minutos y con tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora.

73

Figura 4.5.3. Señales Sn3d registradas para los fotoelectrodos de hematita formados con diferentes tratamientos térmicos en aire realizados por las siguientes rutas: a) depósito de precursor de hematita durante 25 minutos y tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora más un tratamiento adicional rápido a temperatura de 750 °C durante diferentes intervalos de tiempo: 4 minutos (curva 1), 10 minutos (curva 2) y 16 minutos (curva 3); b) depósito de precursor de hematita durante 60 minutos; tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora.

74

Figura 4.5.4. Las señales Sb3d y O1s registradas para los fotoelectrodos de hematita formados con diferentes tratamientos térmicos en aire realizados por las siguientes rutas: a) depósito de precursor de hematita durante 25 minutos; tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora; un tratamiento adicional rápido a temperatura de 750 °C durante diferentes intervalos de tiempo: 4 minutos (curva 1), 10 minutos (curva 2) y 16 minutos (curva 3); b) el depósito de precursor de hematita durante 60 minutos con tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora.

75

1. INTRODUCCIÓN

La sociedad en la que vivimos es altamente dependiente de la **energía**. Es un hecho contundente e innegable que los servicios primordiales de la vida cotidiana, las empresas, los servicios de salud, la agricultura, las comunicaciones, infraestructuras y la tecnología, se valen de un sistema energético bien establecido. Se podría decir que la energía es un elemento clave y primordial de la sociedad del que somos dependientes. Sin embargo, pocas veces prestamos atención a este hecho, por el fácil y rápido acceso que tenemos a ella. Esta situación de dependencia se ve reflejada directamente en nuestro consumo. Si analizamos el aumento continuo de la demanda energética mundial a través del tiempo, por ejemplo, de energía eléctrica, esta se ha duplicado en tan solo 50 años [1]. Si analizamos con profundidad el consumo de energía, ha tenido un incremento de tipo exponencial (Ver A1, Anexos), y apenas en un siglo ¡ha crecido 16 veces su valor! [2]. Además, es seguro que **nuestro consumo** en las próximas décadas **demandará** de una **mayor cantidad de energía**, dado que se estima en 2050, seremos 9.7 mil millones de humanos (cerca de 2 mil millones más), con un desarrollo tecnológico más demandante [3]. Las Naciones Unidas (ONU) reconocen la importancia del sector energético en uno de sus 17 objetivos para el desarrollo sostenible, que es garantizar el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna [4]. Sumado a esto y analizando el hecho de que aproximadamente 800 millones de personas todavía carecen de acceso a energía eléctrica y esto repercute en su calidad de vida [5], entonces el acceso a la energía podría entenderse como un bien de primera necesidad y es por el mismo motivo que el abastecimiento de energía es también, un asunto de seguridad nacional [6, 7]. Si bien la necesidad de satisfacer un mercado energético en constante expansión no es un problema malicioso, la manera en la que nos hemos abastecido desde el siglo XX ha puesto en peligro nuestra sociedad desde los cimientos y el alcance del problema es tal que amaga nuestra supervivencia como especie: nos referimos al cambio climático. Esta contrariedad tiene sus orígenes en la quema y uso de los combustibles fósiles como fuente de energía primaria, que ha lanzado toneladas de CO₂ a la atmósfera, modificando la dinámica de enfriamiento/calentamiento de nuestro planeta. Esto pone en manifiesto, que si no se asegura una dependencia de nuestro sistema energético en fuentes limpias y renovables para el 2050 (Estimaciones de la ONU) nuestro futuro resulta en un panorama poco prometedor [8]. Consecuentemente, una solución ha sido establecida: alcanzar un pico de emisión de gases de efecto invernadero cuanto antes sea posible para tener un sistema energético neutro a mediados del siglo. Estos objetivos quedaron ratificados en el acuerdo de París, firmado por 195 naciones en 2015 (Su predecesor fue el tratado de Kioto de 1997) [9]. En este sentido, el documento reconoce a la **ciencia y la tecnología** como partes clave para la

transición energética y las establece como fundamentales para el desarrollo de un **marco tecnológico** basado en la **innovación** que asegure una solución eficaz y de largo plazo [10]. Claramente, estos puntos resaltan la necesidad y la importancia de la investigación y el desarrollo de tecnología en el ámbito energético de la actualidad, para asegurar nuestra calidad de vida y sobrevivencia para un futuro sostenible.

En cuanto a las soluciones al largo plazo disponibles, estas son limitadas y residen principalmente en 5 fuentes de aprovechamiento energético: El sol, el viento, la biomasa, la energía geotérmica e hidroeléctrica [11]. Aunque el camino hacia nuestro objetivo libre de emisiones puede ser complejo y diverso, los expertos ven en la **energía solar** un potencial de aprovechamiento superior debido a su excesiva disponibilidad. No es difícil darse cuenta de que (a excepción de la energía geotérmica), el sol es quien origina las demás fuentes de energía y promueve la vida en el planeta. Por darse una idea, la cantidad de energía solar que golpea a la Tierra en hora y media (6.45×10^{20} J) ;supera nuestro consumo energético por año! [11]. Aunque, la energía solar no es 100 % aprovechable, bastaría con relativamente pequeñas extensiones de la superficie terrestre para cubrir la capacidad de generación eléctrica mundial, suponiendo una eficiencia de aprovechamiento del 8 % (Ver A2, Anexos) [12] . Además, esta fuente de energía está libre de tensiones geopolíticas (a diferencia de los combustibles fósiles), es prácticamente inagotable y no produce desechos tóxicos. Asimismo, Machol y Rizk [13], estimaron que este cambio podría repercutir directamente en la salud pública al minimizar las tasas de muerte prematura, aumentar la productividad y reducir los costos de salud. Otro punto importante a considerar, es que la industria solar ofrece la posibilidad de aumentar las oportunidades de empleo y desarrollo al necesitar de un mayor trabajo intensivo en comparación con el sistema moderno basado en combustibles [12]. Es decir, la energía solar ofrece la posibilidad de abastecer los requerimientos de energía por completo, sin producir gases de efecto invernadero, y además promovería un estado de salud y empleo. Siguiendo esta línea, los pronósticos para el 2050 realizados por el Departamento de Energía de los Estados Unidos, establecen un incremento del aprovechamiento de la energía solar en un factor de 7, suponiendo un escenario pesimista que carezca de esfuerzos por descarbonizar la red y de hasta 15 veces en un escenario de descarbonización completo; cubriendo la fracción mayoritaria de la demanda energética [14]. Esta situación es bien entendida en países desarrollados donde hay una clara participación en investigación [15]. Un campo en el que México se está quedando rezagado (Ver A3, Anexos), a pesar de su situación propicia para el aprovechamiento de la energía solar, puesto que recibe en promedio, 5.5 kWh/m^2 , que representa un potencial solar bruto de 50 veces el total de la energía eléctrica del país [16]. Como estos datos evidencian, las tecnologías de energía solar serán el foco de atención para el desarrollo de energías

renovables en los años venideros, un ámbito en el que nuestro país tiene claras oportunidades de desarrollo y prosperidad.

Ahora bien, es cierto que la tecnología solar ha tenido dificultades en ajustarse a un costo/beneficio que supere a los combustibles fósiles, y consecuentemente esto le ha impedido un uso extendido en la sociedad. Sin embargo, su abaratamiento todavía es la pieza fundamental para conseguir una transición energética exitosa [14]. Como ya ha sido mencionado, la investigación y desarrollo de tecnología cargan con el peso de esta responsabilidad. En concreto, la innovación en **sistemas de almacenamiento** es pieza clave para lograr la descarbonización del sistema eléctrico al brindarle de dinamismo y estabilidad, y permitir una incorporación controlada de la energía solar en la red eléctrica. Esto resulta útil para su uso en momentos donde la red exija de mayor potencia entregada o para su posterior uso durante la noche, solucionando así el problema de la estacionalidad. Asimismo, estas tecnologías servirían para poder establecer instalaciones intensivas de aprovechamiento de energía solar en zonas de alta irradiancia y llevarlas a todos aquellos lugares que la necesiten. Además, brindarían soporte a sectores de la economía donde la energía eléctrica tiene poco impacto o es difícil o muy caro de implementar, como es el caso de la industria del transporte y ciertos sectores de la industria con requerimientos de calor, donde la implementación de paneles solares no es muy útil [17]. En otras palabras, los sistemas fotovoltaicos, (la principal tecnología de aprovechamiento solar en electricidad), al carecer de tecnología de almacenamiento de energía a gran escala, por sí mismos no pueden cumplir con todas las metas de descarbonización y no funcionan para satisfacer por completo los sectores de la economía global. Es decir, todavía es necesario el desarrollo de tecnologías de almacenamiento que puedan brindar el soporte a los sistemas de conversión de energía solar a electricidad que permitan la acumulación de energía para los momentos de alta demanda, consumo nocturno, transporte de energía o requerimientos de energía alternativos a la electricidad.

Ante tal dificultad, se ha planteado como solución el establecimiento de sistemas sinérgicos de almacenamiento capaces de retener energía solar con energía química en forma de moléculas. El **hidrógeno** (H_2) ha recibido especial atención debido a las diversas ventajas que ofrece [18]. Este gas posee una densidad energética muy alta (120 MJ/kg) comparada con combustibles tradicionales (Gasolina: 46 MJ/kg) y su consumo no emite gases de efecto invernadero, en cambio produce agua como único residuo. Además, en la industria del transporte, el hidrógeno podría ser utilizado en vehículos impulsados por celdas de combustible [19]. Adicionalmente, el hidrógeno puede ser utilizado para la producción de combustibles de mayor categoría como el etanol o el amoníaco, en procesos

reversibles que le brindan de mayor dinamismo para su manejo y aprovechamiento [20]. Más aún, en la industria, el hidrógeno tiene un amplio uso para la producción de fertilizantes, refinado de metales, y en la fabricación de plásticos y químicos. En concreto, se espera que la producción de hidrógeno aumente exponencialmente en las siguientes décadas [21]. Estas ideas y aplicaciones han sido conceptualizadas por el Departamento de Energía de Estados Unidos de América en lo que ha nombrado como un sistema energético integrado de hidrógeno (Ver A4, Anexos) [22]. Así, por su potencial para brindar de robustez a la red y su capacidad de almacenamiento, por su posible participación en la descarbonización de sectores difíciles de electrificar como el transporte y la industria, y la posibilidad de remplazar a los combustibles fósiles en la producción de químicos y de combustible, los expertos ven al hidrógeno como una herramienta indispensable para alcanzar la neutralidad climática, siempre que sea originado por radiación solar o alguna otra fuente renovable [23].

La electrólisis del agua es en la actualidad el método preferido para la producción de hidrógeno ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) debido a que es un proceso bien conocido, relativamente sencillo de implementar y es el único método conocido que puede producir grandes cantidades de hidrógeno sin producir ninguna clase de contaminantes. El nivel de madurez tecnológico de este proceso es tal que hoy en día es posible producir hidrógeno en tasas significativas, sin ninguna clase de limitante relacionada con la investigación y desarrollo del fenómeno [21]. Sin embargo, la dificultad principal se encuentra en que, para que el hidrógeno sea el principal medio de aprovechamiento energético en la sociedad, se necesitarían producir cantidades de hidrógeno mucho más grandes que las permitidas actualmente, por las instalaciones ya establecidas. Esto manifiesta la necesidad de desarrollar métodos relacionados que permitan un abaratamiento de costos y una producción a gran escala. Existen diversas propuestas para la división de la molécula de agua asistida por energía solar, originadas en diferentes rutas tecnológicas. Por ejemplo, con el método tradicional de electrólisis pero impulsado eléctricamente por paneles solares, con sistemas de electrólisis a altas temperaturas, por conversión de biomasa, con tecnologías termoquímicas solares o por medio de la división **fotoelectroquímica** (PEC por sus siglas en inglés) del agua [21, 22, 24-27]. La división fotoelectroquímica del agua es una prometedora ruta tecnológica aún en desarrollo, que aprovecha la energía aportada por los fotones provenientes del sol y promueve la división de la molécula de agua de manera directa. Por su naturaleza, puede operar en condiciones estándar, evita preocupaciones iniciales de seguridad (produce los gases de manera independiente y separada), puede ser construida con materiales de amplia duración y no necesita de sistema de recolección o transmisión de corriente [28]. Es decir, en primera instancia es un método seguro, sencillo,

barato, compacto y de larga durabilidad, que se adecua a las necesidades de la producción en masa de cumplir con ciertos estándares en eficiencia.

La parte medular de un sistema de fotoelectrólisis lo conforma el fotoelectrodo. Este dispositivo es un material que debe cumplir con requerimientos específicos en contacto con una disolución acuosa, para que pueda conducir la reacción en su **superficie** de manera directa al recibir iluminación adecuada. Idealmente, este material debe cumplir con ciertas propiedades: tener una anchura de banda prohibida significativamente mayor a 1.23 V para compensar el sobrepotencial de la reacción, pero no demasiado grande para recolectar una cantidad suficiente de radiación solar; un posicionamiento de las bandas de valencia y conducción acordes con los potenciales redox del H₂ y O₂; una rápida transferencia de carga para evitar pérdidas de energía; debe ser resistente a la corrosión en medios acuosos electrolíticos [29]. Además de satisfacer los requerimientos básicos de funcionamiento, la implementación exitosa de un sistema PEC de manera intensiva dependerá de la eficiencia y el costo. Es decir, es deseado un bajo costo de fabricación y la mayor eficiencia posible. Sin embargo, el costo de fabricación está sujeto a la abundancia del material, a su demanda y al coste de síntesis de los fotoelectrodos. Por el otro lado, la eficiencia está sujeta al diseño y a las limitaciones físicas intrínsecas del material. Basados en los reportes y previsiones del departamento de energía de los Estados Unidos de América [28-30], una eficiencia de conversión de energía solar a hidrógeno (STH por sus siglas en inglés) del 10% ha sido establecida como suficiente para volver al sistema competente con relación al aprovechamiento del área que estrictamente necesita ser empleada y ocupada por los fotoelectrodos. De esta manera, se ha establecido un precio óptimo por fabricación de kilogramo de hidrógeno de entre 4 y 2 dólares, para que este pueda ser escalable e idóneo para comercialización. Como puede comprenderse a partir de todo lo anteriormente descrito, cumplir con todos estos requisitos idóneos al mismo tiempo no es una tarea para nada sencilla. Es en este punto donde la investigación toma protagonismo y el conocimiento e ingenio de los investigadores tiene que ser dirigido y puesto a prueba para hallar soluciones simples y accesibles en costo. Es importante mencionar que hasta la fecha y hasta el mayor de nuestro conocimiento no existe un material que cumpla con las metas de eficiencia y costo previamente descritas. Por tanto, las investigaciones relacionadas con fotoelectrólisis del agua, son un área todavía en desarrollo y con altas oportunidades para la innovación.

Diversos materiales semiconductores han sido propuestos e investigados intensamente desde 1972, cuando A. Fujishima y K. Honda trajeron el fenómeno de fotoelectrólisis en el escenario de la investigación científica [31]. Las alternativas con alta eficiencia (con hasta un sorprendente 16%), suelen ser semiconductores

formados por el grupo III y V (GaAs, InP, GaP, GaN) que son materiales escasos y relativamente costosos, lo que limita considerablemente su uso extendido [32-34]. Por esto, materiales con eficiencias teóricas moderadas y moderadamente altas, pero mucho más baratos y abundantes, han recibido constante atención. Entre estos grupos de materiales se encuentran los nitruros, los sulfuros, los óxidos metálicos, fosfatos y recientemente las perovskitas [35-38]. Específicamente, la hematita (α -Fe₂O₃), un óxido del hierro se ha presentado como un potencial prospecto en la fotoelectrólisis del agua, debido a que es un material abundante, barato y no tóxico, altamente estable en medios electrolíticos básicos, y que puede absorber aproximadamente un 40% del espectro solar, lo que se traduce en una eficiencia STH teórica del 15%, tomando como estándar radiación de un sol (AM1.5G) [39-42]. Es decir, en teoría la hematita por sí misma, podría conseguir un proceso fotocatalítico lo suficientemente eficiente y de bajo costo. Este valor de eficiencia teórica corresponde a una fotocorriente teórica máxima alcanzable de 12 mA/cm² aproximadamente. Sin embargo, en los mejores casos un fotoelectrodo de hematita prístina, no supera el 1 mA/cm² (a 1.23 V vs RHE) [41]. Los bajos rendimientos de este semiconductor son atribuidos a sus deficientes propiedades eléctricas. En volumen, la hematita se comporta como un aislante, lo que dificulta la separación de carga fotogenerada necesaria para llevar a cabo un proceso fotocatalítico. La baja conductividad del material ($\sim 10^{-14}$ S/cm), en parte se debe a la reducida movilidad eléctrica (10^{-7} - 10^{-2} cm² V⁻¹s⁻¹) y a la corta longitud de difusión de portadores de carga minoritarios (2-4 nm) [41]. Si comparamos estas propiedades con la longitud de penetración de la luz en el material que es de unos cuantos cientos de nanómetros, la longitud de difusión de huecos queda extremadamente corta para alcanzar la superficie [41]. No obstante, en los últimos años, el desarrollo y diseño de nanoestructuras ha tomado relevancia, al aprovechar la corta longitud de difusión de huecos y mejorar los rendimientos en fotocorriente [39]. Asimismo, diversas modificaciones han sido reportadas para mejorar las propiedades fotocatalíticas del α -Fe₂O₃, como la impurificación con elementos del tipo donador como Ti⁺⁴, Sn⁺⁴, Si⁺⁴, Sb⁺⁵, Nb⁺⁵, Ta⁺⁵, la creación de vacancias de oxígeno, el crecimiento preferencial, la pasivación de estados superficiales o el uso de materiales co-catalizadores que disminuyen la resistencia eléctrica o mejoran la evolución de la reacción de oxígeno [43-47]. En el caso de los fotoelectrodos basados en hematita, existen casos destacados donde han sido reportadas fotocorrientes de ¡hasta 6 mA/cm²! Que representa una eficiencia STH aproximada de 8% [48]. Lo que esclarece que existen progresos en el área. Sin embargo, algunos de los mayores retos en el uso de nanoestructuras son el alto costo de fabricación o la dificultad de escalamiento de las técnicas, por lo que es necesario el desarrollo de técnicas sencillas y de fácil implementación que consigan obtener fotoelectrodos estables y eficientes (>10%).

Actualmente en la Universidad Tecnológica de la Mixteca se realizan investigaciones en esta área, que consisten en el desarrollo de fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos cerámicos porosos y conductores a base de óxido de estaño [49-52], ambos materiales abundantes y de bajo costo. El uso de la cerámica porosa y conductora como un substrato para formar el recubrimiento de hematita, asegura una buena absorción de luz y establece las condiciones favorables para la separación y transporte de carga, debido a la morfología proporcionada por el substrato que permite el crecimiento de un recubrimiento delgado (menor que 50 nm). Esta es una técnica que suele denominarse como huésped-anfitrión (the host-guest method) [53-55].

Anteriormente, fueron reportados [51, 56] fotoelectrodos de hematita creados por medio de la técnica de depósito de vapores químicos metalorgánicos crecidos sobre substratos cerámicos a base de $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ que han mostrado una fotocorriente de 4.79 mA/cm^2 a 0.1 M de NaOH bajo iluminación de LED azul (455 nm ; 198 mW/cm^2), 0.41 mA/cm^2 bajo luz solar real, y 0.38 mA/cm^2 bajo simulador AM1.5G con una eficiencia de fotón incidente a corriente (IPCE por sus siglas en inglés) de 6.59% a 455 nm . Aquí cabe resaltar que en los mejores fotoelectrodos de hematita prístina, que fueron reportados en la literatura hasta ahora, la fotocorriente generalmente no supera 1 mA/cm^2 a 1.23 V vs RHE bajo iluminación de AM1.5G [39, 41]. Dado que estos valores de fotocorriente en los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos cerámicos a base de SnO_2 fueron alcanzados por fotoánodos no modificados por alguna clase de catalizador superficial o dopaje, se podría esperar que su desempeño fotocatalítico pueda ser más alto si se realiza una modificación apropiada del recubrimiento de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En esta dirección, el dopaje de hematita con impurezas donadoras es una estrategia conocida que puede aumentar su desempeño en fotocorriente y que ha sido reportada en varias publicaciones [57-62] ya que propicia una mejor separación y transporte de carga en la hematita. La elección correcta de dopantes es crucial, puesto que la electronegatividad y tamaño atómico tienen que ser parecidos al Fe^{+3} y puedan sustituirlo en algunos lugares de la estructura cristalina. Las impurezas pentavalentes resultan especialmente atractivas debido a que pueden proporcionar 2 portadores de carga extra en el material fotocatalítico por cada átomo introducido, en lugar de uno de los tetravalentes, contribuyendo con más portadores de carga mayoritarios por átomo introducido. Así en este trabajo se propone una estrategia para conseguir un desempeño fotocatalítico superior a las investigaciones anteriormente reportadas en [51, 52, 56] a través del dopaje ex-situ del recubrimiento de hematita por medio de la difusión de Sn^{+4} , Sb^{+5} y Nb^{+5} desde los substratos cerámicos donde es depositado, con tratamientos térmicos de entre $550\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min variando los porcentajes de la cerámica anfitrión con Sb_2O_5 y

Nb₂O₅. Continuando así con la búsqueda de un fotoánodo escalable para un uso eficiente de la fotoelectrólisis del agua y la producción de hidrógeno con luz solar.

1.1 Planteamiento del problema

En este trabajo de tesis se busca la manera de mejorar el valor de fotocorriente que se observa en los fotoelectrodos reportados en [51, 56] mediante el dopaje del recubrimiento de hematita con Sn, Sb o Nb que actúan como impurezas donadoras para el Fe₂O₃. Se planea introducir estos dopantes en la hematita por medio de su difusión desde los substratos cerámicos durante tratamientos térmicos adicionales a temperaturas elevadas (650-950 °C) sobre el fotoelectrodo. Con este fin, se obtendrán los substratos formados desde las cerámicas CuO-Sb₂O₅-SnO₂ y Nb₂O₅-CuO-Sb₂O₅-SnO₂ con diferente contenido de los óxidos de niobio (Nb₂O₅) y antimonio (Sb₂O₅) para cambiar el nivel de dopaje de estas impurezas en la hematita. También, se espera que el nivel de dopaje de la hematita puede ser cambiado con los diferentes tratamientos térmicos.

1.2 Justificación

1.2.1 Pertinencia

Conforme a las estimaciones teóricas [39], la fotocorriente en un fotoelectrodo de hematita puede alcanzar el valor de 12 mA/cm² a 1.23 V contra RHE bajo radiación de 1 sol (AM 1.5G) que corresponde a un 15% de eficiencia STH. Sin embargo, actualmente los valores más altos de fotocorriente que fueron reportados en la literatura para los fotoelectrodos de hematita son significativamente más bajos que 12 mA/cm². Para el caso de los fotoánodos de hematita prístina la fotocorriente generalmente no supera 1 mA/cm² [39, 41]. Algunas razones de semejante diferencia entre los valores teóricos de fotocorriente y los que fueron obtenidos en la práctica son la baja conductividad eléctrica ($\sim 10^{-14}$ S/cm) [41] y defectos que existen en volumen y en la superficie, que resulta en una muy corta longitud de difusión de huecos (2-4 nm o inclusive más corta 0.5-1.5 nm [39, 63]) debido a la intensa recombinación de los portadores de carga fotogenerados y su localización en los defectos. Como consecuencia, solo una parte de los huecos (fotoánodo) o electrones (fotocátodo) logran llegar hasta la superficie y participar en las reacciones de óxido-reducción que sean requeridas (en nuestro caso, el agua para obtención de H₂ y O₂). Una de las estrategias para aumentar la conductividad y el desempeño fotocatalítico de la hematita es lograr su dopaje con impurezas del tipo donador, por ejemplo, con los dopantes como Sb [57, 62, 64] o Nb [58, 65-68]. Para fotoelectrodos de hematita preparados sobre FTO [62], el dopaje con Sb aumentó la concentración de electrones en la banda de conducción y formó más centros de catálisis en la superficie del fotoelectrodo, sin cambios notables en la

morfología y cristalinidad del α -Fe₂O₃, lo que aumentó su desempeño fotocatalítico en un 70%. La influencia positiva del dopaje de hematita con Nb a la fotocorriente del fotoelectrodo fue reportado en [66], donde se logró aumentar su valor apropiadamente por cuatro en comparación con la fotocorriente observada en el fotoánodo de hematita no modificado. Este resultado fue relacionado con el aumento de la densidad de portadores de carga libre en el recubrimiento después de su dopaje con Nb y con los cambios favorables en su morfología.

1.2.2 Relevancia

Como ya ha sido mencionado, la producción comercial a gran escala de hidrógeno con el uso de energía solar, con el método de fotoelectrólisis por medio de un fotocatalizador barato y eficiente, representa un hito en el desarrollo de tecnologías energéticas, puesto que permite una manera de obtener combustible a gran escala de una fuente de energía limpia. Es decir, la viabilidad de este método supone una pauta en los problemas energéticos y medioambientales de la actualidad. Por sus características, la hematita es uno de los materiales más prometedores para esta causa. El presente trabajo sigue esta tendencia moderna de la ciencia de materiales en la búsqueda de fotoelectrodos baratos para la asimilación y transformación de la energía solar para su uso posterior en la vida cotidiana y está especialmente dirigido al mejoramiento de las propiedades fotoelectroquímicas de los fotoelectrodos de hematita y de los substratos cerámicos reportados en [51, 56]. Además, la fabricación y modificación del material fotocatalítico de α -Fe₂O₃ a través del uso de substratos cerámicos conductores y porosos a base de óxido de estaño modificados con Nb o Sb para aplicaciones prácticas se considera relevante y novedoso, por las siguientes razones. Primero, los fotoelectrodos de hematita reportados anteriormente [51, 56] que no han sido modificados con alguna clase de catalizador, mostraron un valor de fotocorriente relativamente alto de 0.41 mA/cm² bajo luz solar real de México (17-48-14"N 97-46-33"O, 12 pm) y 0.38 mA/cm² bajo iluminación de 1 sol estándar (AM1.5G) a 1.23 V vs RHE, cuyo valor es cercano o superior a los reportados en la literatura, que no superan 1 mA/cm² a 1.23 V vs. RHE, bajo iluminación AM1.5G [41]. Esto abre la posibilidad de modificar el recubrimiento fotocatalítico de hematita, esperando alcanzar valores más altos de fotocorriente con alguna clase de dopaje o catalizador añadido. Segundo, el substrato cerámico que es sinterizado a 1300 °C es un material robusto, que además de resistir tratamientos térmicos posteriores a 1000 °C, puede ser modificado de diversas maneras en su composición y síntesis (ingeniería de substrato) para lograr en conjunto un mejor desempeño fotocatalítico del recubrimiento de hematita.

Tercero, la fabricación de los fotoelectrodos es simple y relativamente barata en comparación con otros métodos que usan sustratos y recubrimientos que necesitan de técnicas de síntesis complicadas y materiales caros y/o escasos, como, por ejemplo, los materiales nanoestructurados[48, 66, 69]. Esto es fundamental a considerar para el desarrollo comercial de fotoelectrodos de grandes dimensiones.

1.3 Hipótesis

Es posible cambiar el desempeño fotocatalítico de los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos cerámicos $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ mediante tratamientos térmicos adicionales en aire que activan la difusión de Sb y Nb desde el sustrato al recubrimiento de Fe_2O_3 .

1.4 Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Obtener los fotoelectrodos de hematita modificados con el dopaje de Sb y Nb y estudiar sus características fotoeléctricas y estructurales.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Preparar los sustratos conductores y porosos desde las cerámicas de $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ con diferentes contenidos de Sb_2O_5 y Nb_2O_5 .
2. Formar el recubrimiento de hematita sobre los sustratos obtenidos por la técnica MOCVD y los tratamientos térmicos en aire.
3. Caracterizar en morfología y fotocorriente los fotoelectrodos obtenidos y determinar los parámetros del tratamiento térmicos y el contenido de óxidos de antimonio y niobio que resultan en más altos valores de fotocorriente.

1.5 Metas

1. Obtener los sustratos conductores y porosos desde la cerámica de $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ con diferentes contenidos de Sb_2O_5 .
2. Preparar y caracterizar los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre los sustratos cerámicos obtenidos aplicando tratamientos térmicos a 550°C por 1 hora en aire.

3. Preparar y caracterizar los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre los sustratos cerámicos obtenidos aplicando tratamientos térmicos a 550 ° C por 1 hora en aire que se acompaña con el tratamiento adicional a temperaturas de 650, 750 y 850 ° C por 10 min para activar la difusión de Sn y Sb desde el sustrato.
4. Analizar los datos obtenidos de fotocorriente para encontrar el contenido de Sb y la temperatura de tratamiento térmico adicional que resultan en la fotocorriente más alta del fotoelectrodo.
5. Preparar los sustratos cerámicos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ con diferentes contenidos de Nb_2O_5 manteniendo fijo el porcentaje de Sb_2O_5 que resultó en la fotocorriente más alta en las metas anteriores con los sustratos de $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$.
6. Preparar y caracterizar los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre los sustratos cerámicos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ aplicando el tratamiento térmico que resultó en la fotocorriente más alta en la investigación anterior con los sustratos de $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$.
7. Formalizar los resultados obtenidos con una ponencia presentada en un congreso y un trabajo de tesis de maestría.

1.6 Limitaciones de la tesis

El presente trabajo está dedicado al desarrollo posterior de los fotoelectrodos de hematita reportados en el trabajo de Arellanes-Mendoza [56]. Se planea investigar la influencia del dopaje de hematita en su rendimiento fotocatalítico con Sb y Nb que podrían ser introducidos desde los sustratos cerámicos durante los distintos tratamientos térmicos planeados. En la Universidad Tecnológica de la Mixteca se cuenta con el equipo necesario para la fabricación de estos fotoelectrodos y su modificación con dichos tratamientos térmicos. Sin embargo, la caracterización de los fotoelectrodos en la UTM se limita al uso de voltamperometría cíclica bajo luz de LED azul (455nm) y simulador solar PICO G2V, microscopía electrónica de barrido y mediciones de la densidad de los sustratos por el método de Arquímedes. El estudio de los fotoelectrodos de hematita con las técnicas de caracterización XRD y XPS para cuantificar los niveles de dopaje y determinar las fases existentes en los materiales obtenidos, fue planeado realizarse por colaboraciones externas en los centros de investigación de CINVESTAV en la Ciudad de México y de la Universidad Autónoma de Nuevo León en Monterrey, limitando su implementación a la disponibilidad de los colaboradores.

2. MARCO TEÓRICO

En esta sección se describen los temas principales relacionados en la descripción del problema de estudio, que son necesarios para su entendimiento y desarrollo. Es decir, se plasman los conocimientos básicos para la descripción de la división fotoelectroquímica de la molécula de agua realizado por un fotoánodo de hematita.

2.1 Radiación solar y sus características

Como ya ha sido mencionado, la luz solar puede ser utilizada para la división fotoelectroquímica del agua y almacenar su energía en forma de hidrógeno. Una descripción adecuada de las características del espectro solar es importante para comprender qué cualidades de este tipo de radiación son útiles, bajo qué parámetros es posible trabajar y cuáles son las limitaciones.

La energía solar que recibimos en la Tierra tiene sus orígenes indirectamente de la naturaleza nuclear del sol, que le permite alcanzar temperaturas internas muy altas ($\sim 10^7$ K). Esto genera un flujo de energía interna hacia las capas exteriores, donde alcanza una temperatura cercana a los 5800 K (5526.8 °C) en su superficie. Esto convierte al sol en una fuente emisora de ondas electromagnéticas cuyo espectro es semejante a la emisión de radiación de un cuerpo negro a muy alta temperatura [70]. Sin embargo, el espectro de radiación solar no se ajusta de manera perfecta a este modelo, debido a que recibe radiación que proviene de la capa externa del sol, pero también de zonas más interiores. Además, la radiación que se recibe

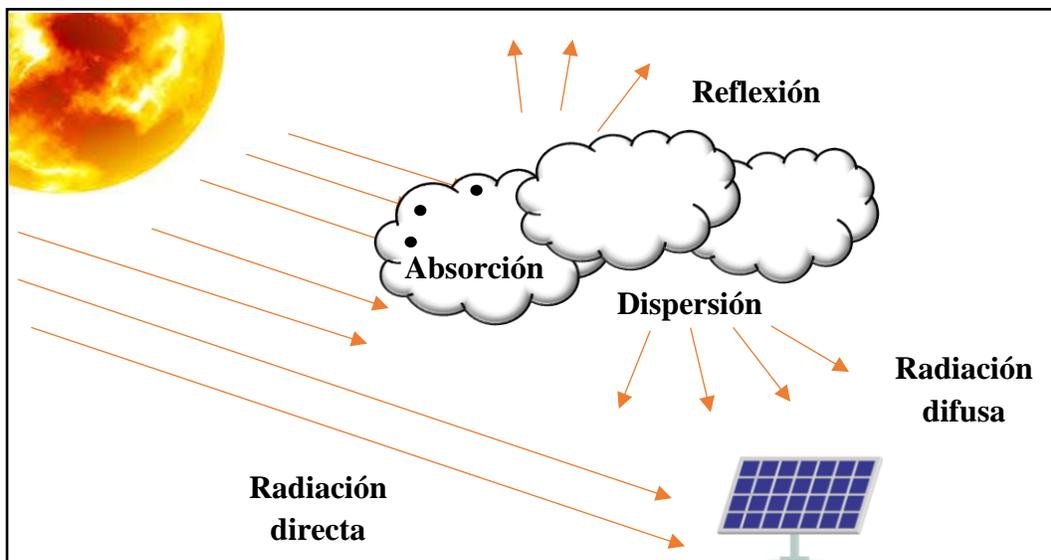


Figura 2.1.1. Ejemplo sencillo de los efectos de la atmósfera sobre la radiación solar incidente, en su camino hacia dispositivos fotoactivos [71].

sobre la superficie de la tierra presenta diversos efectos y atenuaciones en su paso por la atmósfera [71] (ver figura 2.1.1).

También es importante tener en cuenta que la rotación terrestre y las condiciones climáticas provocan constantes variaciones en potencia en el espectro. Por este motivo, para medir los avances en el área del aprovechamiento de la energía solar, hacer mediciones concretas y comparar los diversos resultados, la sociedad americana para pruebas y materiales (The ASTM por sus siglas en inglés) creó el estándar Air Mass Ratio 1.5 (abreviado como AM1.5), que procura presentar condiciones solares promedio [72]. Este estándar toma en consideración condiciones ambientales razonablemente en la media para los 48 estados de la unión americana (EE. UU) en un cielo despejado. Las condiciones específicas son:

- a) Temperatura, presión, carga de aerosoles rurales, densidad de aire y densidad de especies moleculares específicas dentro de 33 capas de la atmósfera estándar estadounidense del año 1976.
- b) La masa de aire absoluta (air mass ratio de 1.5) para un ángulo de Zenit de 41.81° (ver figura 2.1.2).
- c) Turbidez de Angstrom (Angstrom turbidity, base e) de 0.084 para 500 nm.
- d) 1.42 cm equivalentes de columna de vapor de agua.
- e) Una columna equivalente de ozono de 0.34 cm.
- f) Un espectro superficial albedo de la luz del suelo como está documentado en la base de datos de reflexión espectral ASTER del laboratorio de propulsión jet.

Estas condiciones mencionadas fueron estandarizadas siendo medidas a 37° del ecuador, donde la radiación solar global está cerca de la media, y que por conveniencia se le atribuyó una potencia de 100 mW/cm^2 . Esta situación se ejemplifica en la figura 2.1.2.

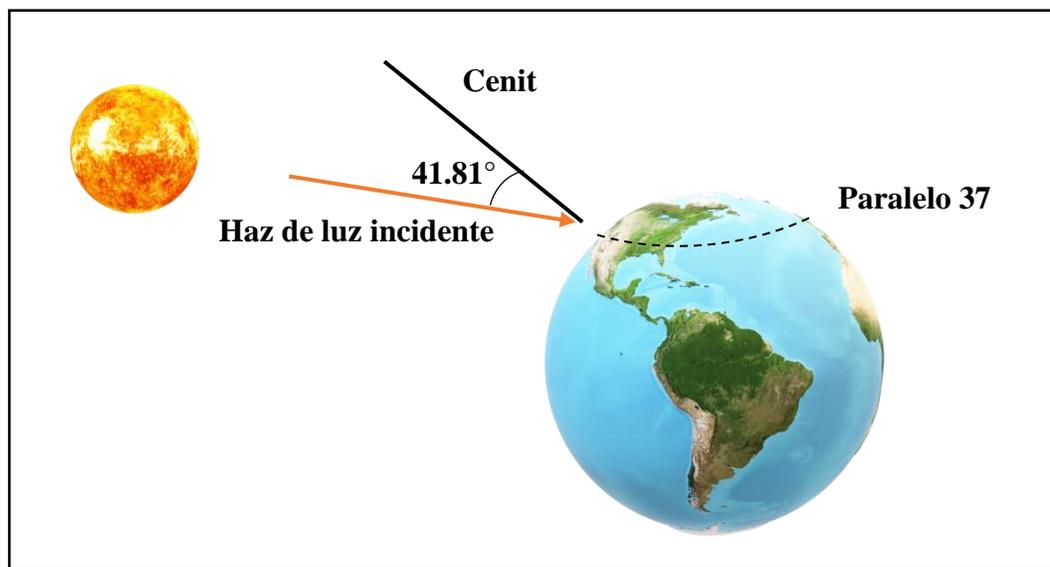


Figura 2.1.2 Representación de las condiciones geométricas establecidas para el desarrollo del estándar AM1.5 [72].

Adicionalmente, es importante considerar que existe más de un tipo de espectro basados en consideraciones similares y que cambian principalmente por el ángulo de Cenit y de si consideran únicamente la radiación solar de incidencia directa o toman en cuenta la radiación difusa y reflejada de los alrededores (global). Para los propósitos de esta investigación fue utilizado el espectro estándar AM1.5 Global (AM1.5G) que se muestra en la figura 2.1.3. También se muestra el espectro estándar AM0 que representa la irradiancia solar justo fuera de la atmósfera, en conjunto con los datos del proyecto ATLAS de la NASA [73] que recopilan la radiación solar extraterritorial, para comparación. Adicionalmente se muestra la emisión de radiación equivalente de un cuerpo negro a 6000 K.

Así, conociendo las especificaciones de la radiación utilizada y con ayuda de la figura 3, es fácil definir distintas zonas del espectro solar en función de la longitud de onda (por ende su energía) [71]:

Región ultravioleta: Conformado por ondas electromagnéticas con longitud de onda menor a 300 nm. Es la zona más energética. Absorbida fuertemente por el ozono y el nitrógeno gaseoso de la atmósfera, por lo que su presencia en la superficie terrestre es nula en términos útiles.

Región del ultravioleta cercano: Se compone de longitudes de onda entre los 300 y 400 nm. Conforman el 5% del espectro.

Región del espectro visible: Es la zona de mayor irradiancia conformada por longitudes de onda desde el violeta (400 nm) al rojo (700 nm). Representa aproximadamente el 43% del espectro. Si bien la atmósfera es transparente a este

tipo de luz, puede verse afectada por las partículas de polvo, los distintos aerosoles o gases contaminantes.

Región del infrarrojo cercano: Aunque representa una parte importante del espectro (cerca del 50%) es fuertemente absorbido por el vapor de agua y el dióxido de carbono en hasta un 20%. Comprende las longitudes de onda mayores a 700 nm hasta los 2500 nm.

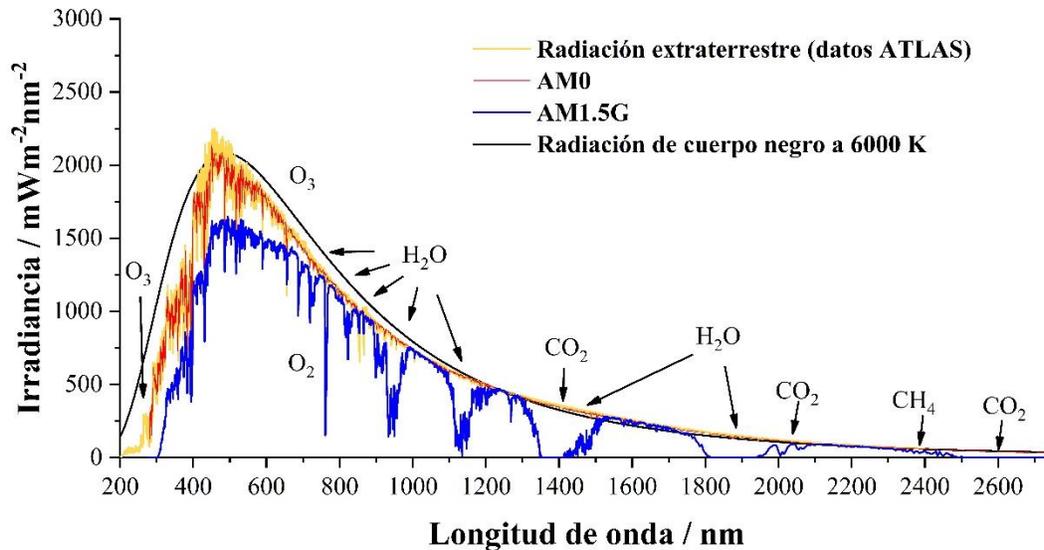


Figura 2.1.3. Distintos espectros de radiación solar. Las secciones señaladas corresponden a las zonas de absorción de luz por los gases correspondientes [72, 73].

Es importante destacar que las características de la radiación solar como nuestra fuente de energía, condiciona el diseño de los fotoelectrodos, dado que son las características de la luz las que se toman en cuenta para la elección del material y limitan el desempeño en eficiencia, un parámetro estrechamente relacionado con la capacidad del material de convertir luz a corriente eléctrica dependiendo de la longitud de onda, como se muestra en las secciones posteriores.

2.2 Electrólisis del agua

La producción de hidrógeno separando la molécula de agua, es una reacción bastante conocida y ampliamente estudiada, que fue descubierta hace más de 200 años [74]. En la actualidad este tipo de proceso ha alcanzado la madurez tecnológica y por su naturaleza se considera la tecnología de producción de hidrógeno más atractiva para el futuro a largo plazo, a pesar de no ser el principal método de producción actual [75]. Su funcionamiento es simple, y se basa en aplicar una corriente eléctrica directa al agua para disociarla en sus componentes primarios que resultan en los gases de hidrógeno y oxígeno. La corriente aplicada fluye entre dos

electrodos separados y sumergidos en un electrolito acuoso de alta conductividad iónica. La naturaleza del método impone ciertas restricciones sobre los materiales utilizados: el material de los electrodos debe ser resistente a la corrosión, tener buena conductividad eléctrica, no debe inhibir la reacción y debe tener una buena integridad estructural. Asimismo, el electrolito no debe presentar cambios, por lo que es importante que sea relativamente inerte y no reaccione con los electrodos. Otra parte fundamental requerida por el método es el uso de una membrana o separador que evita que el hidrógeno y el oxígeno se mezclen. Esta membrana también debe ser inerte y iónicamente conductora con una alta estabilidad química y física [76]. Así es posible resumir que un proceso de electrólisis está caracterizado principalmente de cuatro componentes: una fuente de corriente, un electrolito, dos electrodos y un separador, que juntos forman una celda electrolítica. La reacción global del proceso es:



Por lo que, en un proceso de electrólisis, se genera un sistema multifásico gas-líquido-sólido. La reacción completa se realiza por separado en el cátodo y el ánodo. Media reacción de reducción del hidrógeno en el cátodo y media reacción de oxidación del oxígeno en el ánodo. La reacción de reducción-oxidación ocurre cuando los electrones fluyen desde el ánodo hacia al cátodo al ser desprendidos por los iones en la solución a través de un circuito externo o aislado.

Desde el punto de vista energético, el proceso de división electrolítica del agua puede ser descrito usando **principios termodinámicos** [76]. Si una celda electrolítica opera idealmente como un sistema cerrado en condiciones de presión y temperatura constantes, entonces las relaciones de energía del proceso pueden ser caracterizadas según la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - Q = \Delta H - T\Delta S. \quad (2)$$

Donde el cambio en la entalpía (ΔH) representa la energía requerida por el sistema para llevar a cabo la reacción de división del agua. La energía libre de Gibbs (ΔG) representa la parte de la energía que tiene que ser suplida por electricidad. El resto es energía térmica (Q) que es igual al producto de la temperatura por la diferencia de entropía. En condiciones de temperatura y presión estándar, para la electrólisis del agua $\Delta G=237.21 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S=0.1631 \text{ kJ/K}\cdot\text{mol}$, $\Delta H=285.84 \text{ kJ/mol}$. Es importante mencionar que en este caso $\Delta G > 0$ y $\Delta H > 0$, es decir, la electrólisis del agua es una reacción no espontánea y endotérmica. Caso contrario, como ocurre en una celda de combustible, donde la reacción es espontánea y exotérmica ($\Delta G < 0$ y $\Delta H < 0$). Así con estos datos se puede entender que para producir un mol de gas de hidrógeno y medio de oxígeno (ecuación 1), idealmente se necesita del aporte de

energía externa que nos permita llevar a cabo la reacción y que aporte como mínimo $\Delta G=237.21$ kJ/mol, si el proceso fuera completamente eficiente y el calor lo aportara el sistema. Así, es posible relacionar estos valores de energía con diferencias de potenciales de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$V_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (3)$$

$$V_{\text{tn}} = \frac{\Delta H}{z \cdot F} \quad (4)$$

Donde z representa el número de electrones compartidos por mol de hidrógeno ($z=2$) y F representa la carga de un mol de electrones o constante de Faraday ($F=96\,485$ C/mol). V_{rev} representa el voltaje reversible de la celda y V_{tn} representa el voltaje termoneutral. Con los valores de energía previamente dados $V_{\text{rev}}=1.229$ V y $V_{\text{tn}}= 1.481$ V. Se puede concluir que el voltaje mínimo necesario para llevar a cabo un proceso de electrólisis es de aproximadamente 1.23 V siempre que el calor necesario para llevar a cabo la reacción ($T\Delta S$) sea brindado por otros medios. Si la energía eléctrica es quien realiza todos los aportes de energía entonces serán necesarios 1.481 V.

En este sentido, es posible comenzar a visualizar un proceso de fotoelectrólisis en términos de un voltaje de celda (V_{cel}). Usualmente V_{cel} es mayor a V_{rev} debido a los sobrevoltajes y corrientes parásitas provocadas por las irreversibilidades involucradas en el proceso que provocan pérdidas de energía. Así el voltaje de la celda puede ser expresado como una suma del voltaje reversible de la celda más los voltajes relacionados con los sobrevoltajes que aparecen en la misma como sigue:

$$V_{\text{cel}} = V_{\text{rev}} + V_{\text{ohm}} + V_{\text{act}} + V_{\text{con}} \quad (5)$$

Donde V_{ohm} representa el sobrevoltaje asociado a las pérdidas óhmicas como cables, conexiones, electrodos, recolectores de corriente, etc. que involucran también la oposición del electrolito al flujo de electrones o las burbujas de gas producidas. El sobrevoltaje de activación o V_{act} es el sobrevoltaje relacionado a la cinética de los electrodos. Tiene su origen en la barrera de energía asociado a la transferencia de carga que los electrones tienen que superar para ser transferidos de las diferentes especies químicas a los fotoelectrodos o viceversa. La naturaleza catalítica del material es importante en este aspecto. Finalmente, el término V_{con} corresponde al sobrevoltaje asociado con las variaciones en la concentración del electrolito provocados por la transferencia de masa de difusión y convección. Este sobre voltaje es usualmente bajo para el caso de la electrólisis alcalina, en comparación con los sobrevoltajes óhmicos y de activación. Para ejemplificar el

comportamiento V vs. I de una celda, en la figura 2.2.1 se muestra una gráfica de este tipo para el caso de electrólisis alcalina [77].

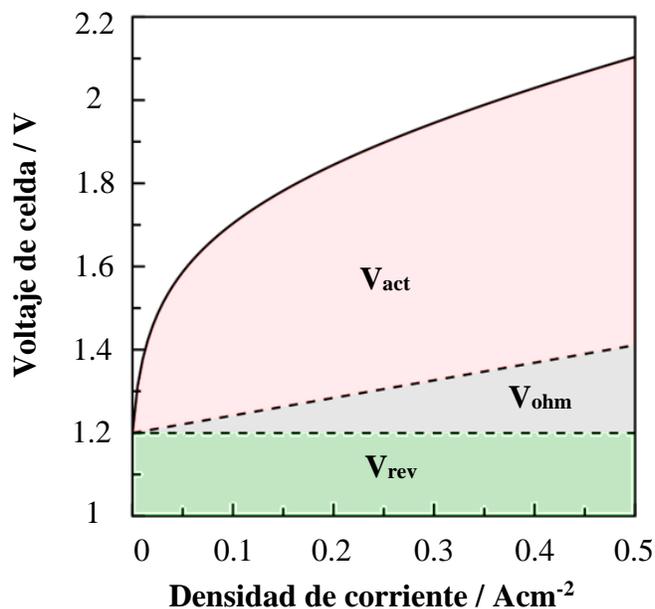


Figura 2.2.1 Voltaje de celda calculado para un electrolizador alcalino a presión atmosférica y 60 °C, de acuerdo con lo calculado por Brauns y Turek [77].

Como es posible apreciar, prácticamente no hay ninguna respuesta en corriente para voltajes menores al voltaje reversible de la celda. Asimismo, están representados los dos principales sobrepotenciales relacionados con este proceso, donde el sobrepotencial de activación es el efecto dominante. Reducir el voltaje de activación es en la mayoría de los casos, el propósito principal de un catalizador para la reacción de electrólisis del agua.

2.2.1 Foelectrólisis

A continuación, se examinan los principios fisicoquímicos a través de los cuales es posible la producción fotoelectroquímica de hidrógeno por electrólisis del agua utilizando energía solar. La descripción se enfoca únicamente en los principios fundamentales del mecanismo de una celda fotoelectroquímica basada en el uso de un electrodo semiconductor, debido a que es el interés de esta investigación.

Una celda fotoelectroquímica funciona de una manera muy similar al sistema de electrólisis descrito en la sección anterior. Idealmente, utiliza dos electrodos, un medio electrolítico y puede o no utilizar una membrana separadora, dependiendo de la configuración. Sin embargo, para que el sistema pueda ser impulsado por luz solar, necesita la incorporación de un dispositivo fotoeléctrico.

La solución más “simple”, se pensaría que es la incorporación adicional de paneles solares. No obstante, el uso de al menos un electrodo fabricado de un material semiconductor de propiedades convenientes (fotoelectrodo), permitiría el aprovechamiento de luz solar, sin el uso de infraestructura adicional. De esta manera en teoría y en pruebas de laboratorio ha sido demostrado que una celda fotoelectroquímica puede operar en una de sus versiones más simples como el esquema mostrado en la figura 2.2.2 [78, 79].

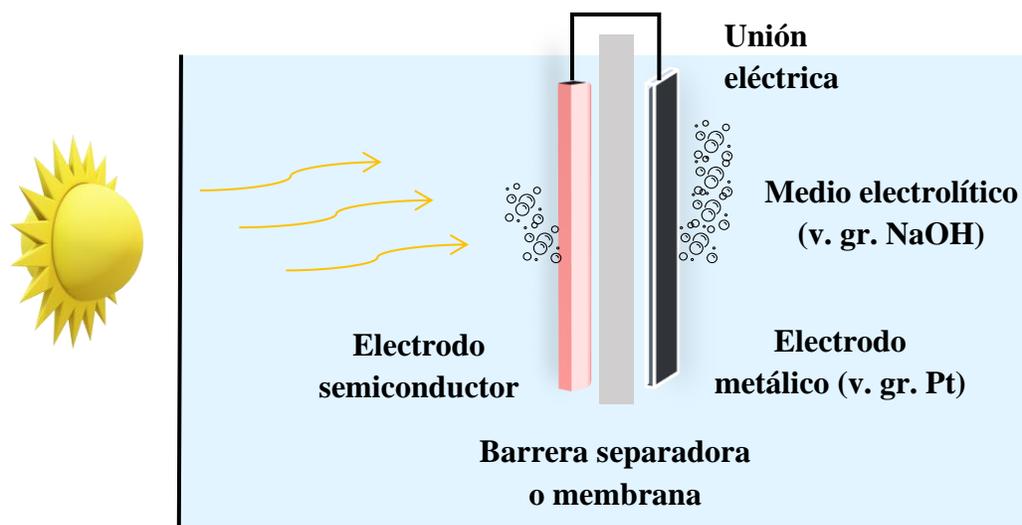


Figura 2.2.2. Esquema simplificado del funcionamiento una celda PEC, donde se describen sus componentes principales [78, 79].

El funcionamiento por el cual esta clase de reacciones ocurren bajo esta configuración es un fenómeno de superficie complejo. Una de las propiedades requeridas fundamentales es el alineamiento de las bandas de valencia y de conducción del semiconductor con los potenciales de reducción y oxidación de la molécula del agua. Una característica plasmada en el diagrama 2.2.3 [80].

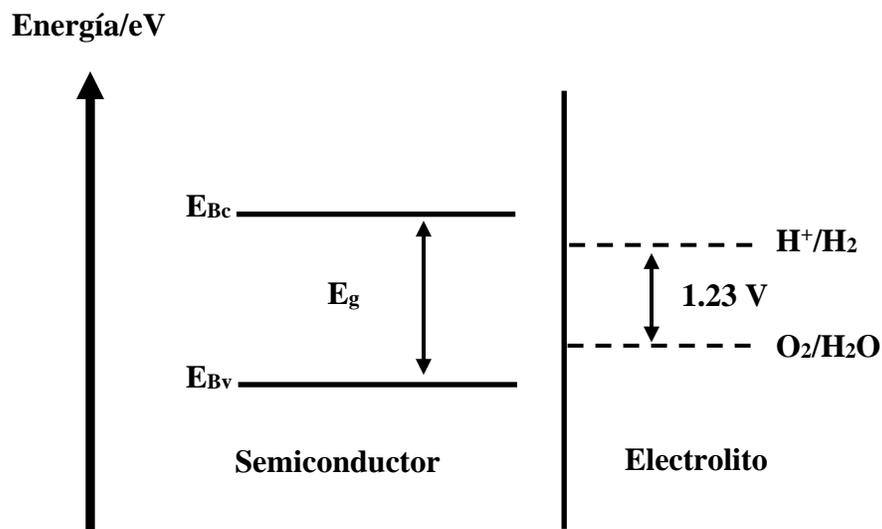


Figura 2.2.3. Alineamiento ideal entre las bandas de valencia y conducción de un semiconductor y los potenciales de oxidación y reducción de la molécula de agua para fotoelectrólisis. Se señala el *band gap* (E_g) del semiconductor [80].

De manera ideal el límite superior de la banda de valencia (Bv) del semiconductor debería ubicarse en niveles de energía inferiores al del potencial de oxidación de la molécula de agua, mientras para la banda de conducción (Bc) el límite inferior debería ubicarse por encima del potencial de reducción del hidrógeno [81]. Esto también evidencia el hecho que el ancho de banda prohibida del material tiene que ser idealmente de 1.23 V. Sin embargo, un ancho de banda prohibido mayor suele ser requerido debido al sobrepotencial antes mencionado. Esto permitiría la absorción de luz en el semiconductor a partir de la transición de electrones desde Bv a Bc lo que posicionaría un electrón en los niveles energéticos favorables para la reducción del hidrógeno, y dejaría un hueco para ser ocupado por un electrón de los niveles de energía requeridos para la oxidación de la molécula de agua. Ahora bien, para que una celda fotoelectroquímica pueda conducir las reacciones de reducción y oxidación para formar H₂ y O₂, es necesario un proceso de separación de carga. Este proceso también está relacionado con los niveles de energía de los electrones del semiconductor y su interacción con los niveles de energía de los electrones del sistema redox en la interfaz semiconductor-líquido, que se suscitan cuando la superficie del fotoelectrodo entra en contacto e interacciona con la solución electrolítica. En un sólido es fácil visualizar los niveles de energía de los electrones del sistema desde un modelo de bandas. Para el caso del electrolito, los niveles de energía de los electrones están localizados en los componentes oxidados y reducidos del sistema redox en la solución que son donadores y aceptores [82]. Así, los niveles de energía de estos estados pueden ser definidos de una manera completamente análoga a los niveles de energía en un sólido, concretamente con la

energía de emisión de un estado donador o la unión de electrones de un estado aceptor. Como ejemplo, tomando uno de los modelos más antiguos de interfaz semiconductor-líquido, se puede usar una distribución de tipo gaussiana, para describir la distribución de los estados redox, introduciendo así la existencia de estados desocupados para la especie oxidada y de estados de energía ocupados para la especie reducida, centrados respectivamente en los potenciales de reducción y oxidación de las especies correspondientes. Tomando en consideración lo anteriormente explicado, cuando los sistemas entran en contacto, para que exista un equilibrio, el nivel de Fermi del sistema será el mismo, por lo que ocurrirá una transferencia superficial de carga y aparecerá un campo eléctrico en la interfaz, que provocará una zona de agotamiento de carga mayoritaria en el semiconductor si es tipo n o una zona de acumulación de electrones si es tipo p, con el respectivo doblamiento de bandas [81-84]. Este campo eléctrico formado será el responsable de la separación de carga del par hueco-electrón, por tanto, si el material es tipo n este debe ser usado como fotoánodo y si es tipo p como fotocátodo. El diagrama de energía de esta situación se muestra en la figura 2.2.4 [81]. Como ha sido mencionado, otros requisitos que el material semiconductor debe cumplir son una buena resistencia a la corrosión y una buena conductividad eléctrica, por las características inherentes del método.

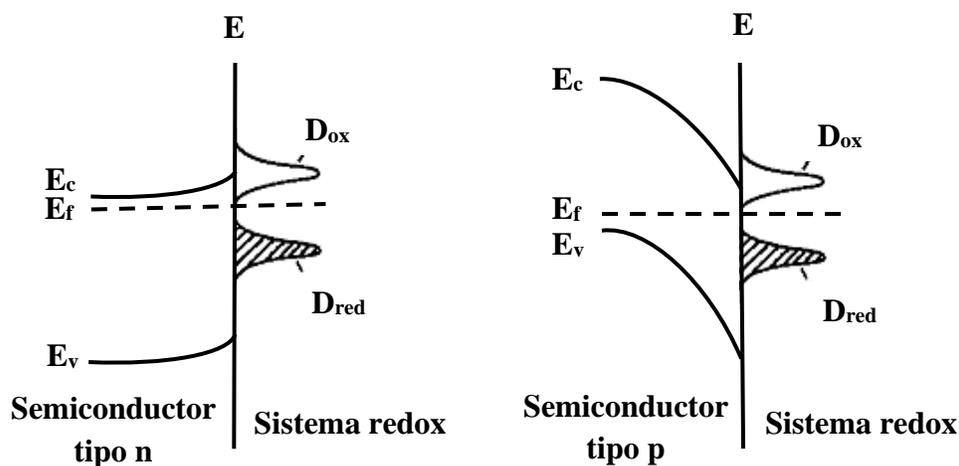


Figura 2.2.4. Doblamiento de bandas para electrodos semiconductores tipo n (izquierda) y tipo p (derecha) después del equilibrio de los niveles de Fermi del semiconductor con las especies redox. De acuerdo con lo descrito por Nozik y Memming [81].

El mecanismo resumido de funcionamiento de un sistema fotoelectroquímico para un semiconductor tipo n como se muestra en el diagrama de bandas de la figura 2.2.5 [39].

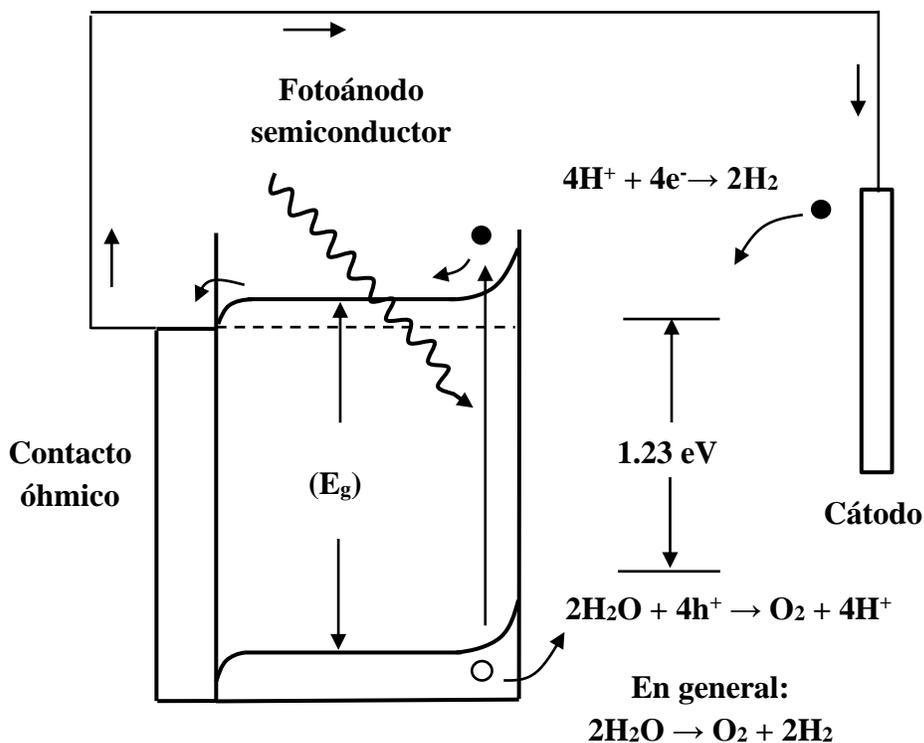


Figura 2.2.56. Diagrama de bandas esquemático para la división fotoelectroquímica del agua con un semiconductor tipo n de comportamiento ideal. Se muestra la creación del par hueco-electrón por la absorción de un fotón, la separación de carga, y la evolución de las reacciones de oxígeno e hidrógeno [39].

De esta manera, conociendo los detalles del funcionamiento de una celda PEC, es posible mencionar aspectos adicionales sobre su diseño [85]:

1. Una celda PEC puede producir H_2 y O_2 únicamente en asistencia de luz solar si las bandas del semiconductor están idealmente alineadas, de lo contrario podrá llevar a cabo solamente la reacción de evolución de oxígeno (OER) si el límite superior de la B_v del semiconductor se ubica en niveles de energía inferiores al del potencial de oxidación de la molécula de agua o la evolución de la reacción de hidrógeno (HER) si el límite inferior de la B_c se ubica por encima del potencial de reducción del hidrógeno. Si un semiconductor únicamente puede realizar OER o HER necesitará la asistencia de un potencial adicional para asistir ambas reacciones.

2. Aunque se ha descrito el funcionamiento de una celda con un fotoelectrodo y un electrodo metálico, el sistema no se limita a ello y puede operar con más de un fotoelectrodo, por ejemplo, un fotocátodo y un fotoánodo. Asimismo, dado que el requisito es el contacto del material con la superficie, una estructura monolítica, que funcione tanto como fotoánodo y fotocátodo (por ejemplo, una unión p-n) sin conexión eléctrica es posible. Los sistemas híbridos PV + PEC, también están permitidos.

La simpleza del funcionamiento (la iluminación material semiconductor en contacto con una solución electrolítica) así como la versatilidad del diseño, que permiten el uso de infraestructura mínima comparado con otros métodos de aprovechamiento de energía solar, han mantenido a la división fotoelectroquímica del agua en el ojo de la investigación científica por más de 50 años, en la búsqueda de un material abundante y poco costoso, con un método de fabricación simple que logre adaptarse a los requerimientos de eficiencia/costo.

Entre las investigaciones destacadas, Young et al. sostienen el récord con la eficiencia STH más alta registrada para celdas PEC con un excepcional 16.2% [32]. Los materiales utilizados a resaltar son: un substrato pulido de GaAs (001) dopado con silicón cortado en un ángulo de 4° en dirección [111] sobre el que fue crecido una serie de aleaciones, sucesivas y sofisticadas de GaInP/GaInAs/AlGaAs por medio de depósito epitaxial de vapores metalorgánicos a presión atmosférica (AP-MOVPE por sus siglas en inglés) y un contacto trasero de oro y co-catalizadores de Pt/Ru.

Por otro lado, para entender de mejor manera el contexto, es importante visualizar el panorama de celdas de producción de hidrógeno a través de la división de la molécula de agua con métodos mixtos. Por ejemplo, en la investigación realizada por Tan et al. [86] desarrollaron un sistema con una eficiencia de energía solar a hidrógeno de 12.2% por medio del desarrollo de celdas de capas delgadas intrínsecas (HIT cells por sus siglas en inglés) de silicio, con una capa protectora de TiO₂ fabricada por depósito de capas atómicas (ALD por sus siglas en inglés) interpuesto entre celdas de silicio y platino, además de combinarlo con un catalizador de reacción de combinación de oxígeno dispuesto en un ánodo oscuro de metal poroso; Khaselev y Turner [87] reportaron una eficiencia en producción de hidrógeno del 12.4% usando celdas fotovoltaicas de GaInP₂, conectadas por medio de diodos túnel a una célula que funciona como electrodo en tándem compuesta de una capa de GaAs tipo p sobre otra capa de GaAs tipo n con un recubrimiento ligero de Pt para evitar la corrosión; Licht et al. [88] reportaron una eficiencia de conversión de hidrógeno del 18.3% usando celdas fotovoltaicas compuestas de películas de AlGaAs y p-GaAs crecidas secuencialmente por depósito por vapores

químicos metalorgánicos (MOCVD) sobre un substrato elaborado con multiuniones p+-Si/n-Si/n+-Si, películas antirreflejo compuestas de MgF₂/ZnS y electrodos de AlGaAs/Si RuO₂/Pt negro, donde además fueron preparadas películas de Au Zn/Au y Au-Sb/Au como contactos de electrodos de tipo p y n; Peharz et al. [89] desarrollaron sistemas similares usando celdas solares formadas por una película de Ga_{0.35}In_{0.65}P en la parte de arriba seguidas por una película de Ga_{0.83}In_{0.17}As interconectadas por un diodo túnel con ayuda de dos platos de titanio a un cátodo de platino y un ánodo de iridio, donde fue reportada una eficiencia de 18.1%; Nakamura et al. [90] montaron un sistema muy parecido con pruebas de campo, utilizando celdas fotovoltaicas de tres uniones con InGaP/GaAs/Ge, polímero electrolítico y electrodos de papel carbón cargados con platino, alcanzando una eficiencia de 24.4%; Finalmente Jia et al. [91] utilizaron una celda fotovoltaica formada por una triple unión de sub celdas hechas de InGaP en la parte de arriba, seguida de GaAs y GaInNAs(Sb) unidas en serie a dos membranas poliméricas electrolíticas de nafion revestidas con 0.5 mg de Pt negro en el cátodo y 2 mg de Ir negro en el ánodo, logrando una eficiencia de producción de hidrógeno promedio de 30%, la más alta conocida hasta la fecha. Si bien, estos resultados son alentadores, la clave de la viabilidad de estos métodos se encuentra en el abaratamiento de los costos de elaboración y las rutas de investigación actuales sugieren que este hecho es poco probable con el uso de los sofisticados materiales y métodos de fabricación ya mencionados. Por lo que la búsqueda de alternativas de menor costo continúa.

2.3 Hematita y sus propiedades principales

La hematita o α -Fe₂O₃, es la forma cristalina más abundante y estable de todos los óxidos de hierro en condiciones ambientales, y de este modo es la forma más común de este compuesto. Su estructura cristalina es tipo corindón, es decir, escalenoédrico trigonal-hexagonal (clase $\bar{3} 2/m$), con grupo espacial R-3c, con parámetros de celda $a=5.0356 \text{ \AA}$, $c=13.7489 \text{ \AA}$, con seis unidades formula por unidad de celda [92]. Los aniones O²⁻ están colocados en estructuras hexagonales cerradas a lo largo de la dirección [001], mientras los cationes de Fe³⁺ ocupan dos tercios del intersticio en los planos basales (001). Los arreglos de cationes producen pares de octaedros de Fe(O)₆ donde cada octaedro comparte bordes con tres octaedros vecinos en el mismo plano y una cara con un octaedro en un plano adyacente. Debido al compartimiento de cara, los arreglos octaédricos están

deformados para lograr un estado de mínima energía [39]. Este arreglo cristalino, se muestra en la figura 2.3.1.

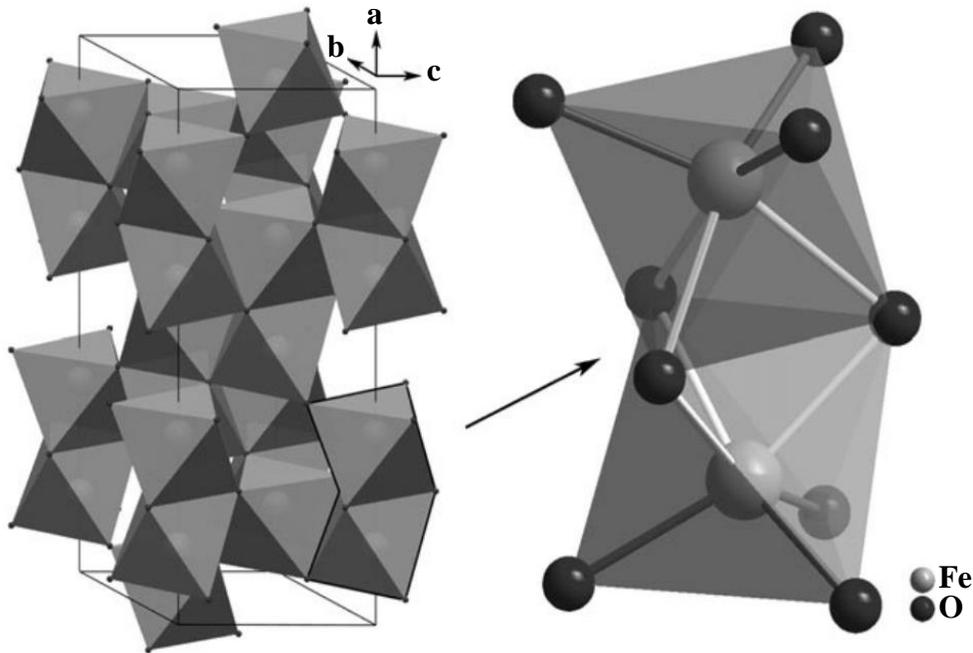


Figura 2.3.1. Estructura cristalina de la hematita (izquierda), donde se muestran los octaedros que comparten cara de Fe_2O_3 . El gráfico a la derecha muestra una visión ampliada donde se observan los enlaces largos de Fe-O (deformados, en blanco) y cortos (gris oscuro) [39].

El arreglo de aniones de oxígeno y los espines altos (high spin) de los cationes afectan la orientación del momento magnético del espín de los átomos de hierro, y por lo tanto las propiedades magnéticas del material. A temperaturas menores a 260 K la hematita es antiferromagnética y levemente ferromagnética a temperaturas mayores a esta, pero menores a 955 K, límite donde se convierte en material paramagnético. El ferromagnetismo presente a temperatura ambiente es provocado por la distorsión de los octaedros de FeO_6 que a su vez causa una leve desorientación de alrededor de 5° en los arreglos del espín. Esto genera desestabilización del perfecto antiparalelismo de los arreglos de espín, es decir, un ferromagnetismo parásito. Las propiedades magnéticas no son importantes en el rendimiento fotoelectroquímico, pero influyen en las propiedades optoelectrónicas y de transporte de carga [39].

La hematita posee un ancho de banda prohibido que se encuentra entre 1.9-2.2 eV dependiendo de la técnica que se utilice para obtenerla que corresponde a una longitud de onda de 650-560 nm. Esto supone aproximadamente un 40% del espectro solar. Es esta característica la que le brinda su color rojo característico al

absorber fuertemente de la luz amarilla al ultravioleta y transmitir del naranja hacia el infrarrojo. La naturaleza electrónica del band gap, es de gran interés para entender su desempeño para conversión de energía solar. Las investigaciones más recientes para calcular la estructura electrónica de la hematita que se hicieron por medio del método de Hartree-Fock [93] y teoría del funcional de la densidad, con una aproximación local de densidad de espín y correlación de Coulomb [94, 95], predijeron que los estados de energía más altos ocupados corresponden principalmente a una banda de carácter O p, y los estados desocupados más bajos pertenecen a una banda de carácter Fe d. Esto fue respaldado por medio de datos obtenidos con absorción de rayos X y espectroscopia de emisión. Este hecho sugiere que la hematita es un aislante de transferencia de carga en lugar de un aislante de tipo Mott-Hubbard y a su vez sugiere un solo origen en los huecos fotogenerados, que contradice la hipótesis de más de un origen de los mismos como explicación de las diferentes eficiencias fotoelectroquímicas en función de la longitud de onda [39]. En base a lo anterior, queda en evidencia que el transporte de portadores de carga, una parte fundamental de un proceso de fotoelectrólisis, es una de las principales limitantes de la hematita al presentar propiedades conductoras intrínsecas deficientes. Los valores de conductividad eléctrica a temperatura ambiente son del orden de 10^{-8} S/cm, con una concentración de portadores de carga cercano a 10^{14} cm^{-3} , y una movilidad intrínseca de portadores de carga del orden de 10^{-2} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [96]. El transporte de portadores mayoritarios y los mecanismos de conductividad en la hematita puede ser explicada a través de modelos de polarones (deformaciones en la red cristalina formada por el movimiento de un electrón), correspondiendo a una conductividad gobernada por electrones (de tipo n), pero siendo significativamente lenta. Asimismo, la conductividad eléctrica del material ha sido encontrada altamente anisotrópica, siendo de hasta cuatro ordenes de magnitud más grande a lo largo de las bicapas de hierro en la dirección [001] que en direcciones perpendiculares a esta [97, 98]. Las propiedades de transporte de portadores de carga resultan importantes para tal orientación los cristales de hematita en el fotoelectrodo, pero sus propiedades intrínsecas de conductividad son inadecuadas para aplicaciones fotoelectroquímicas [39]. Con el objetivo de vencer este obstáculo han sido utilizados dopajes de distinto tipo, y ha sido obtenida hematita de tipo n o p, por ejemplo, Mg^{2+} , Cu^{2+} (tipo p) o con Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} o Nb^{5+} (tipo n) [39]. Otra característica importante que el fotoelectrodo debe poseer es un largo tiempo de vida de los portadores de carga fotogenerados. Esto es necesario para que las cargas lleguen a la interfaz entre el semiconductor y el electrolito y consiga una alta eficiencia de conversión. Estudios sobre películas delgadas nanoestructuradas usando espectroscopia láser de femtosegundos, encontraron que el 70% de la absorción transitoria había desaparecido después de 8 picosegundos y dejaba de ser detectable después de 100 ps, lo que indica una fuerte recombinación [39].

Finalmente, para terminar esta sección es importante recopilar información de los parámetros más relevantes en el funcionamiento fotoelectroquímico de la hematita. En cuanto a su comportamiento como un fotoánodo tipo n, ha sido encontrado que la hematita posee una excelente estabilidad y una eficiencia farádica para la oxidación del agua con un valor cercano a uno. Asimismo, los principales retos de este material para emplearlo para la división fotoelectroquímica del agua fueron identificados: 1) un nivel inferior de la banda de conducción muy bajo para la reducción del agua; 2) un largo sobrepotencial para la oxidación del agua; 3) un coeficiente de absorción relativamente bajo que necesita de gruesas películas para una absorción completa; 4) conductividad de portadores mayoritarios muy baja; 5) muy corta longitud de difusión de portadores minoritarios ($L_D=2-4$ nm). Sin embargo, el inconveniente 1) puede ser superado con el acoplamiento de un cátodo, o un sistema PV, el inconveniente 2) con el uso de catalizadores acoplados, 4) con el uso de dopantes, mientras que 3) y 5) con el uso de nanoestructuras. Toda esta información es resumida y está más detallada por el trabajo de Kevin Sivula et al. [39]. Recordando que, la máxima eficiencia STH se traduce en una densidad de fotocorriente de 12.6 A cm^{-2} , en la figura 2.3.2 se muestran los logros en esta área a través de los años [99].

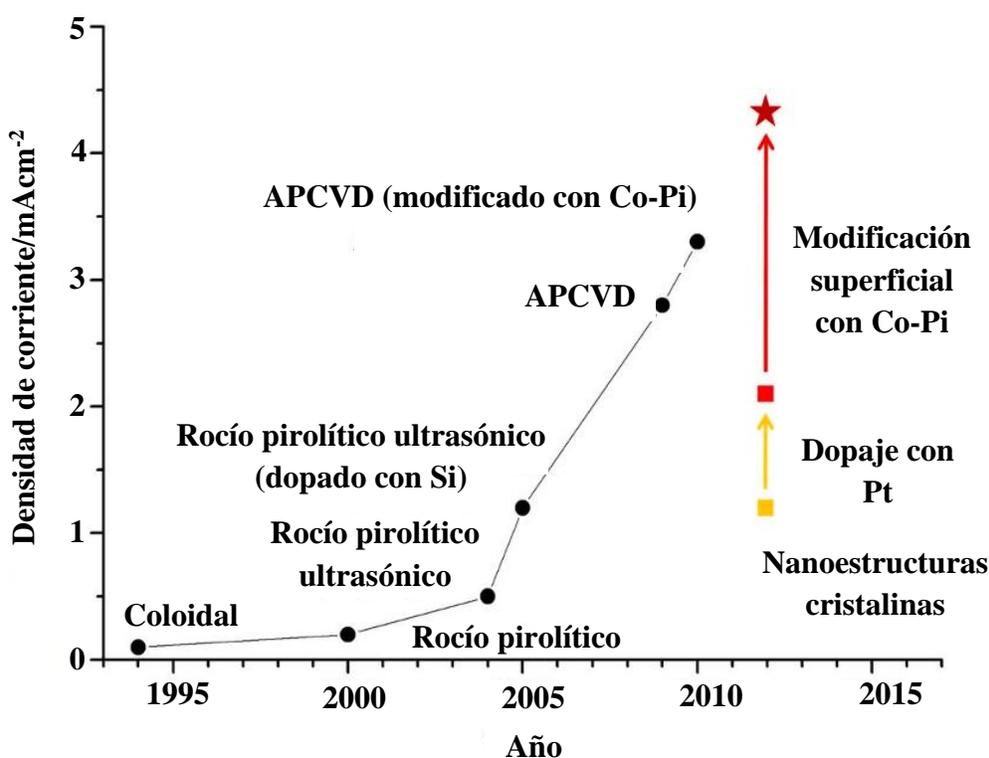


Figura 2.3.2. Desarrollo histórico de en el desempeño de fotocorriente para la hematita, expresados en términos de densidad de corriente generados bajo condiciones estándar de 1 sol a 1.23 V vs. RHE [99].

Cabe mencionar que, por ejemplo, Kim et al. han alcanzado una densidad de fotocorriente de 4.32 mAcm^{-2} en 2013 [99] y más recientemente Jeon et al. alcanzaron un valor de 6 mAcm^{-2} [48], lo que evidencia los progresos en el área.

2.4 Microscopía de barrido con electrones

La microscopía de barrido con electrones (scanning electron microscopy/SEM) es una técnica que crea imágenes de calidad de objetos y además puede obtener información a escala de tamaños atómicos sobre forma, composición, cristalografía, y otras propiedades fisicoquímicas del espécimen de estudio. Su principio básico de operación consiste en la creación de un haz de electrones (1 pA a 1 μA) ya sea producido por emisión termoiónica o emisión de campo, que es finamente enfocado (0.5 nm a 1 μm o más) con una alta energía cinética (0.1 a 30 keV) que interactúa con el material investigado y genera señales durante el proceso, que son registradas por los detectores del microscopio. Para la creación del haz enfocado, se utiliza una fuente de electrones y una serie de bobinas magnéticas o electrostáticas que suelen ser denominadas lentes debido a que pueden enfocar los electrones de manera similar que una lente óptica. El haz debe de estar finamente enfocado para lograr escanear pequeñas zonas x-y discretas pero muy próximas en la muestra. En cada una de estas zonas, la interacción del haz de electrones con la muestra produce dos tipos de electrones salientes, que son electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés) y electrones secundarios (SE). Los primeros son electrones que emergen de la muestra con una gran fracción de la energía de incidencia después de experimentar dispersión y deflexión provocada por los átomos del espécimen [100].

Los segundos son electrones desprendidos de la superficie del objeto en análisis por interacciones inelásticas del haz de electrones. Debido a que los electrones secundarios escapan a energías bajas (aproximadamente a 50 eV) en comparación a los electrones retrodispersados, la identificación de cada uno de ellos es posible por medio de diferentes detectores. Dado que los electrones secundarios varían su intensidad dependiendo de la pendiente de la superficie [101], a diferencia con los retrodispersados, esto los hace ideales para crear contrastes topográficos. Cada señal medida subsecuentemente en toda ubicación vecina de escaneo de ráster individual en la muestra es digitalizada y registrada en una memoria de computadora, y después es usada para determinar el nivel de grises de la correspondiente localización X-Y de una pantalla de computador, formando un píxel [100, 101].

Un microscopio de barrido con electrones suele operar en condiciones de vacío menores a 10^{-4} Pa donde es estadísticamente improbable que el haz de

electrones encuentre algún átomo del gas residual a través de su trayectoria desde la fuente de electrones al espécimen y evitar la dispersión de estos antes de llegar a la muestra o afectar la medición de los detectores. La información que generalmente puede ser obtenida a partir de las imágenes generadas por SEM son [100]:

1. Microestructura composicional.
2. Topografía (formas, estructura).
3. Visualización en 3 dimensiones.
4. Estructura cristalina: fronteras de grano, defectos y deformaciones.
5. Microestructura magnética: dominios e interfaces magnéticas.
6. Campos eléctricos aplicados en microestructuras de ingeniería.
7. Emisión óptica estimulada por electrones.

Un esquema simple de los componentes de este tipo de microscopio se muestra en la figura 2.4.1 [102].

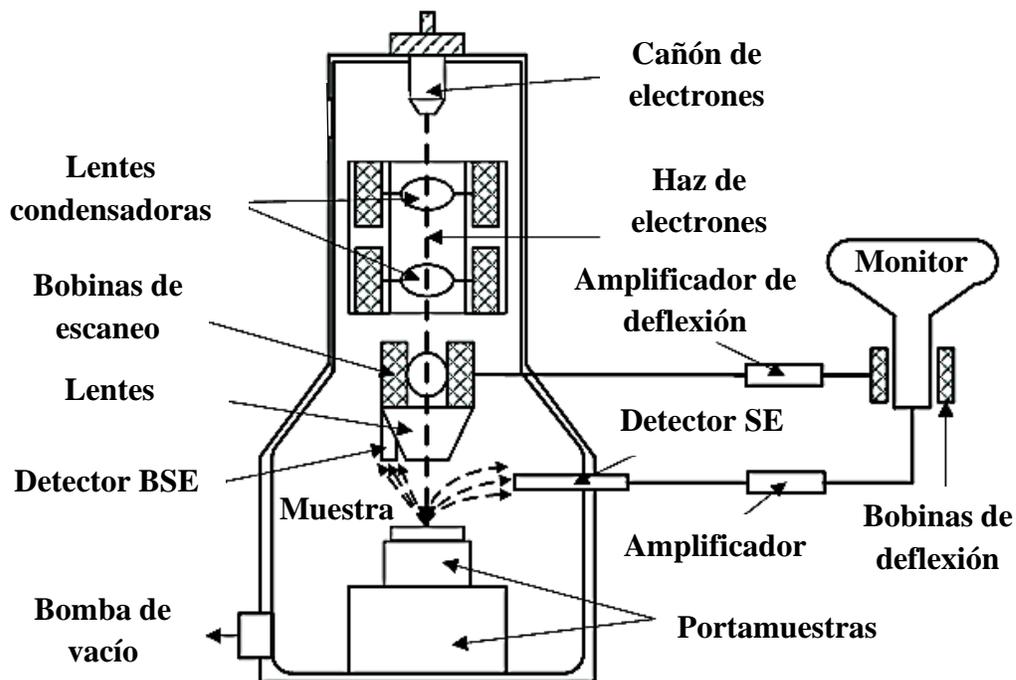


Figura 2.4.1 Dibujo esquemático de un equipo SEM y sus diversos componentes [102].

Asimismo, la interacción de los electrones con la muestra también produce la emisión de dos tipos de rayos X: 1) Rayos X característicos cuyas energías específicas brindan una huella digital que sirve para identificar cada elemento; y 2) Rayos X continuos o Bremsstrahlung, con energías que van desde el umbral de medición de unos cuantos eV a E_0 (la energía de incidencia de los electrones) que forman un fondo o ruido debajo de los rayos X característicos. Este espectro de rayos X puede ser usado para identificar y cuantificar los elementos presentes en un cierto volumen y es la base de la espectroscopia de rayos X emitidos por electrones o EDS (Energy dispersive spectroscopy). El principio de funcionamiento se basa en que la muestra emite un fotón (rayos X) como resultado del decaimiento de electrones de los niveles de energía más altos que pasan a ocupar niveles de menor energía de una vacancia provocada por el haz de electrones incidente que expulsa un electrón de las capas más interiores de los átomos de la muestra. Los rayos X tienen energías discretas únicas resultado de la diferencia de energía entre los estados electrónicos [101]. En este mismo sentido, la gran cantidad de ruido producto de los rayos continuos producidos, dificulta la obtención de información para elementos de número atómico menor al Berilio, así como limitan la resolución del dispositivo a 1-2 % de porcentajes de masa de los elementos presentes en la muestra. Para más detalles en la materia se sugiere consultar con [100, 101].

Ventajas importantes de esta técnica de caracterización es que la muestra necesita de preparación mínima si se utilizan muestras secas y conductoras de materiales inorgánicos. Caso contrario se necesitaría de la utilización de bajas temperaturas y bajo vacío, así como la formación de una capa de material conductor, para muestras aislantes y/o orgánicas. Además, el tamaño del espécimen está únicamente limitado por las dimensiones de la cámara del SEM [100, 101].

En la Universidad Tecnológica de la Mixteca (laboratorio de posgrado) se cuenta con un microscopio de barrido con electrones TESCAN Vega 3. Las especificaciones de este dispositivo pueden ser consultadas en el sitio Web del laboratorio <http://labsem.utm.mx/> o en el sitio del fabricante.

2.5 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una importante y potente técnica no destructiva que puede ser utilizada para distintas tareas, entre las que se encuentra: la identificación de fase cristalina, determinación de la orientación de los planos atómicos, medición de los parámetros de red, evaluación de la calidad de la red cristalina, esfuerzos y deformaciones, entre otros. Las razones que la hacen adecuada para este propósito son la gran profundidad de penetración que tienen dentro de los distintos materiales y el tamaño de su longitud de onda que les permite

sondear estructuras pequeñas sin alterarlas de manera significativa [103]. Los rayos X son parte de la radiación electromagnética que tiene una longitud de onda entre 10^{-3} a 10 nm (0.01 a 100 Å) y la difracción es el fenómeno que consiste en el cambio de dirección de un fotón debido a la interacción con objetos de tamaño similar a su longitud de onda, en este caso la materia atómica. Debido a la similitud de tamaños y a la periodicidad que presentan las estructuras de los cristales, cada plano atómico puede actuar como una rejilla de difracción cuando un haz de rayos X incide. De la misma manera, ya que cada material tiene una estructura cristalina única, el patrón de difracción generado por la interferencia de los rayos difractados en fase, es propio y bastante característico de la sustancia [103]. La manera en que los rayos X son difractados en una estructura cristalina fue descrita de una manera sencilla por W.L Bragg estableciendo la ley que lleva su nombre y que relaciona la posición de los picos de máxima intensidad electromagnética causados por la interferencia con los parámetros de red del cristal. La ley de Bragg se expresa de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente, d es el espacio interplanar, θ es el ángulo de incidencia del haz con respecto al plano atómico y n es un entero, llamado orden de reflexión y está asociado con la profundidad de la difracción en la sustancia. La figura 2.5.1 muestra la difracción de rayos X en un cristal e ilustra una descripción de la ecuación de Bragg [103].

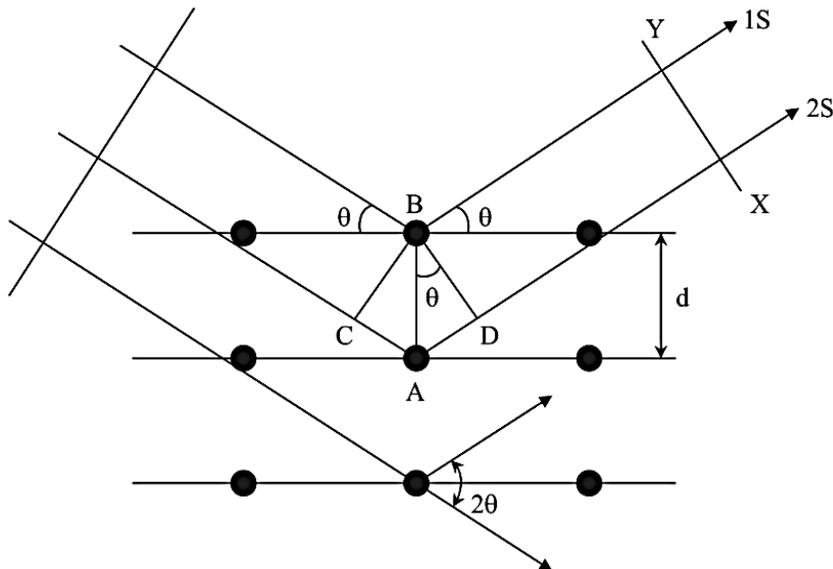


Figura 2.5.1. Difracción de rayos X. Los haces de luz incidentes son reemitidos en todas direcciones interfiriendo constructivamente entre sí según la ley de Bragg [103].

Para la caracterización de películas delgadas por medio de rayos X, en ocasiones se utiliza el método del cristal giratorio tal como se muestra en la figura 2.5.2.

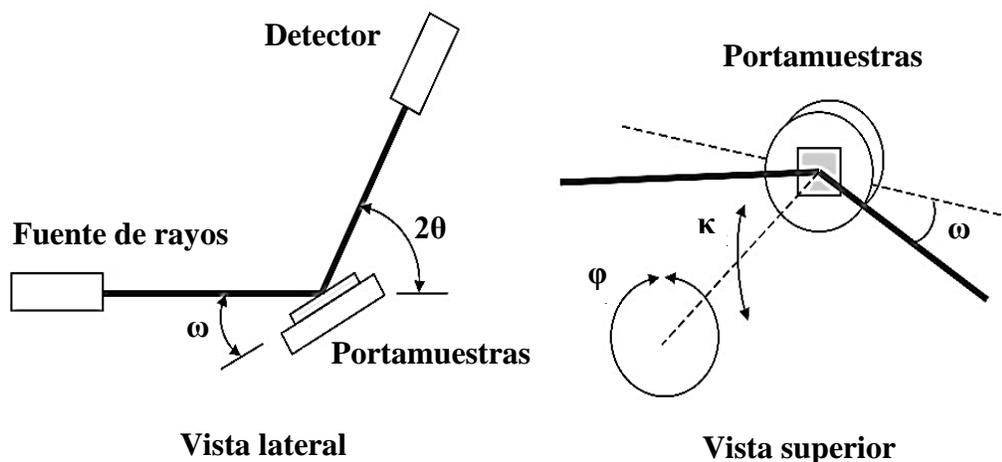


Figura 2.5.2 Configuración de difractómetro para caracterización de películas delgadas [103]

En este caso 2θ es el ángulo entre los rayos incidente y difractado, ω es el ángulo entre el rayo incidente y el porta muestras, κ representa el ángulo de inclinación y ϕ es el ángulo de rotación. De esta manera, haciendo incidir un haz de rayos X con una longitud de onda específica y conocida, y haciendo uso de la ecuación de Bragg, es posible caracterizar el material al someterlo a diversas pruebas y sondeos e identificarlo debido a su estructura única. Para más detalles en el tema y el uso de este método para la obtención de la información de películas delgadas se sugiere consultar [103].

2.6 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV por sus siglas en inglés) es una técnica de reversión muy popular como estudio electroquímico inicial, que ha resultado muy útil para la determinación de información sobre reacciones en electrodos que suelen ser bastante complicadas. Es considerada como una técnica electroquímica dinámica. Consiste en un escaneo de potencial (E) impuesto a un electrodo de trabajo (Working electrode, WE) respecto de un electrodo de referencia (Reference electrode, RE) y la medición simultánea de la intensidad de corriente (i) circulante (curva i-E) entre un electrodo contador (Counter electrode, CE) y el electrodo de trabajo. Entre las distintas técnicas de voltamperometría, la voltamperometría cíclica es considerada una técnica de diagnóstico que provee el conocimiento sobre

el comportamiento electroquímico de analitos (componente de interés analítico de una muestra) en la superficie de los electrodos. Utilizando este método se pueden determinar mecanismos, el número de electrones, la presencia de reacciones acopladas y los procesos de adsorción. Comúnmente se ocupa una celda electroquímica de tres electrodos. En la superficie del WE toma lugar el proceso electroquímico de interés, que puede ser relacionado con la concentración de analito. El electrodo de referencia tiene un potencial estable, por lo que una diferencia fija entre RE y el WE puede ser establecida. Es importante colocarlos lo más cerca posible para disminuir la resistencia óhmica entre ellos. Entonces, la corriente pasa entre WE y CE. Debido a que la corriente entre WE y RE es muy pequeña, el potencial permanece prácticamente constante. Es importante que el área del CE sea lo suficientemente grande para no limitar el flujo de corriente. La celda completa contempla además de los electrodos, la solución electrolítica en la que ellos están inmersos. En CV, se barre el potencial desde un potencial inicial E_i , a una tasa específica de escaneo hasta un potencial de cambio o de inversión E_λ , al cual el potencial es invertido de vuelta al potencial inicial a la misma tasa de cambio. Puede ser realizado más de un solo barrido. La corriente es registrada como una función del potencial y formando una gráfica nombrada como voltamperograma. Los procesos de oxidación que ocurren a un voltaje E_0 , comienzan cuando el barrido se acerca a este valor y es cuando la corriente comenzara a fluir [104]. En la figura 2.6.1 se muestra un voltamperograma típico de voltamperometría cíclica.

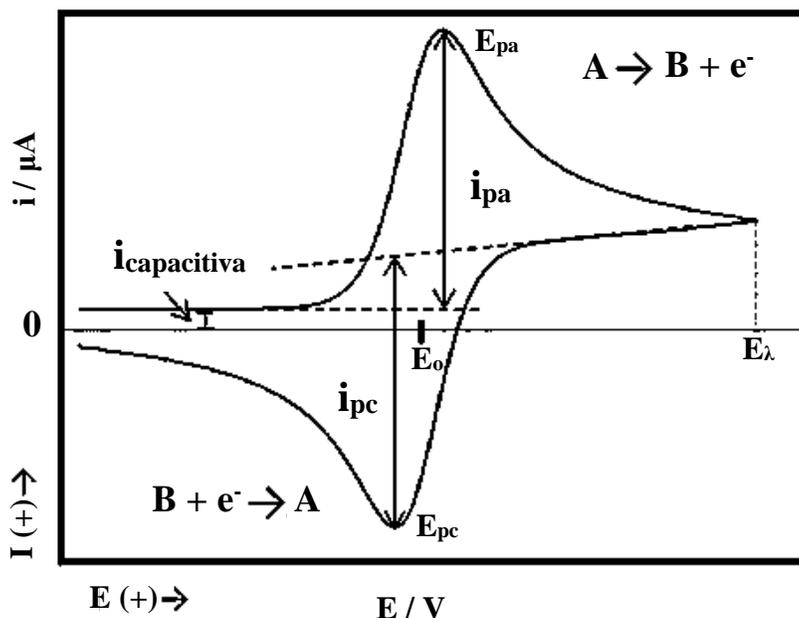


Figura 2.6.1 Voltamperograma de un proceso típico [104].

Si bien otras técnicas pueden ser utilizadas con el mismo propósito que la voltamperometría cíclica, esta ofrece las ventajas de tener un bajo costo, ser fácilmente miniaturizable, simple y rápida.

En lo que a división fotoelectroquímica del agua respecta, la voltamperometría cíclica en su configuración de tres electrodos bajo iluminación permite evaluar principalmente el potencial donde inicia la fotocorriente (onset potential) así como la capacidad del fotoelectrodo para producir fotocorriente a un determinado potencial [105].

2.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

En el análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés), es una técnica muy útil a la hora de analizar la composición química y física de las superficies de materiales, puesto que estas determinan la naturaleza de sus interacciones. La superficie química, influirá en factores tales como las tasas de corrosión, actividad catalítica, propiedades adhesivas, mojabilidad, potencial de contacto, y mecanismos de falla [106]. Esta técnica cumple con las siguientes características:

1. Es bastante sensible (0.01-0.3% at.).
2. Filtra de manera eficiente las señales de salida para la vasta mayoría de átomos presentes en la muestra. Por tanto, detecta qué elementos existen en la superficie y los estados químicos de tales elementos (a excepción del hidrógeno y el helio).
3. Puede detectar la cantidad de los estados químicos presentes.
4. Tiene la capacidad de mostrar la distribución de elementos.
5. Si el material se presenta como una película delgada, puede mostrar el tamaño, uniformidad del grosor y la uniformidad de la composición química de la misma.

En esta técnica es de interés la emisión y el análisis de energía de los electrones (generalmente entre los 20-2000 eV) producida por una forma especial de fotoemisión (efecto fotoeléctrico), provocada por una fuente monocromática de rayos X. La energía cinética de los electrones (E_k) es la cantidad experimental medida por el espectrómetro, que es dependiente de la energía incidente del fotón de rayos X empleado. La energía de enlace del electrón (E_b) es el parámetro que identifica específicamente al electrón en términos de su átomo origen y el nivel de energía atómico correspondiente [106]. La relación entre estos parámetros viene dada por la ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - W \quad (7)$$

Donde ν es la frecuencia incidente del fotón, h es la constante de Planck y W es la función de trabajo del material. Dado que la energía de los fotones es monocromática y conocida, la energía de enlace puede ser expresada en función de la energía cinética de los electrones que es medida. Este fenómeno se ve expresado en la figura 2.7.1

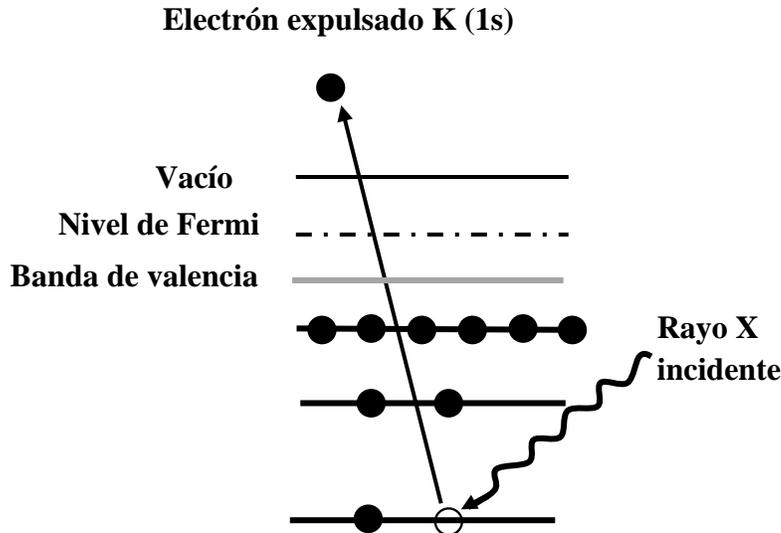


Figura 2.7.1 Diagrama esquemático de un proceso de XPS, donde se muestra la expulsión de un fotoelectrón desde el orbital 1s [106].

El espectro de fotoelectrones reproducirá la estructura electrónica de un elemento con bastante precisión, ya que todos los electrones con una energía de enlace menor que la energía del fotón aparecerán en el espectro. Sin embargo, solo los electrones superficiales son aquellos que alcanzarán el sensor sin haber sufrido algún tipo de dispersión, es la razón de que la técnica solo brinde información eficaz de la superficie (de 2 capas de la superficie a una profundidad de 15-20 capas atómicas, dependiendo del material). Los electrones que se excitan y escapan sin pérdida de energía contribuyen a los picos característicos del espectro. Por otro lado, los que sufren una dispersión inelástica y sufren pérdida de energía contribuyen al fondo del espectro [106].

2.7 Dopaje de hematita con Sb y Nb

El dopaje elemental de hematita es una técnica conocida que ha demostrado puede mejorar significativamente el rendimiento fotocatalítico del material como lo respaldan datos de la literatura [39, 41, 54, 99, 107, 108]. Esto, ya sea debido al mejoramiento en la separación de carga y la creación de capas que catalizan la

reacción de oxidación de agua en la superficie, o debido a cambios en la conductividad del material al aumentar la concentración de portadores de carga. Es sabido que la conductividad de un semiconductor intrínseco, es igual a la suma de las conductividades provocadas por el movimiento de los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia, que se expresa como [41]:

$$\sigma = ne\mu_e + ne\mu_p \quad (8)$$

Donde σ representa la conductividad, n y p representan las concentraciones de electrones y huecos, y μ la movilidad de los portadores de carga. Por tanto, es de esperar que aumentar la concentración de portadores (n o p) de carga compense la pobre movilidad de estos. Debido a las vacancias de oxígeno que aparecen de manera natural, la hematita es un semiconductor de tipo n . Por tanto, el dopaje con metales tetravalentes o pentavalentes induciría un incremento en el número de electrones y permanecería como semiconductor tipo n , caso contrario si se usan metales monovalentes o bivalentes. Aunque el uso de dopantes se extiende a una cantidad amplia de materiales (Ti, Sn, Si, Zr, Pt, Ni, Ge, Mg, Mo, W, Nb, Cd, Au, Ta), las impurezas pentavalentes resultan especialmente atractivas debido a que pueden proporcionar dos portadores de carga extra, en comparación de uno que pueden aportar los tetravalentes. En este contexto metales tales como el Sb o Nb han sido mostrados como prometedores impurezas que pueden mejorar la fotorespuesta [57, 62, 64-66, 108-110]. En el caso de Sb [62], ha sido verificado que su uso como dopaje, es prácticamente el completo responsable del incremento en fotoactividad (del 70%) y en la evolución de la reacción de oxígeno, con la pequeña cantidad del 0.1 mM de concentración del precursor, en un proceso de dopaje ex-situ (Dopaje producido por un tratamiento posterior al de la formación del recubrimiento de hematita). Aunque el motivo completo de este cambio no es del todo claro, se sugiere por un análisis de teoría de densidad funcional (DFT), que la incorporación del doble donador activa mayor cantidad de Fe^{+2} que otros dopantes[62]. Siendo la presencia de dichos iones los asociados al mejoramiento del transporte hueco/electrón. Sin embargo, otros estudios [57] realizados por análisis Mott-Schottky para obtener la densidad de donadores de carga (N_d) y el potencial de banda plana (V_{fb}), sugieren que por el valor de N_d la incorporación de Sb en la estructura de la hematita no actúa como donador electrónico. En cambio, el valor más alto de V_{fb} comparado con la hematita prístina, sugiere un incremento del doblamiento de bandas y, por tanto, un incremento en la separación de carga, provocando rendimientos 4 veces más grandes. Es decir, la incorporación de Sb a la estructura cristalina de la hematita podría producir cambios en la conductividad del material, actuando como donador o mejoraría la catálisis aumentando el potencial de banda plana, esto último, atribuible a una posible segregación del dopante en la superficie y frontera de los granos [64], o ambos. Por otro lado, el dopaje con Nb

parece mejorar el desempeño de la hematita, debido a la donación de portadores de carga. Sin embargo, como ha sido reportado [109], una cantidad lo suficientemente elevada, perjudicaría el potencial de banda plana, por lo que es importante conseguir el equilibrio entre el aporte de donadores para disminuir la resistencia presente en el material, y que sea una cantidad lo suficientemente pequeña que el potencial de banda plana de la unión electrolito/semiconductor tenga una extensión significativa. Además, en otras investigaciones [111], el uso de Nb como dopante, aumentó la actividad fotocatalítica por medio de la extensión de enlaces Nb-O, que sustituyen los sitios de recombinación de carga. También en [65] donde diversas mezclas solidas fueron realizadas, que van del 0.1% al 50% de Nb₂O₅ fue reportado que el potencial de banda plana se desplazó negativamente con la concentración de Nb. Se observaron dos niveles de donantes en el Fe₂O₃ dopado con Nb, parámetros que aumentaron con el incremento de la concentración de dopaje con Nb. Los resultados mostraron que las muestras con 5–10% de dopaje con Nb tienen valores de eficiencias más altas, produciendo fotocorrientes del doble en comparación con el material no modificado.

3 METODOLOGÍA

En esta sección se describe la metodología general utilizada para la fabricación de los fotoelectrodos de hematita. Se describe la fabricación de los substratos, se detallan las características y el proceso de depósito del precursor de óxido de hierro sobre dichos substratos y las características de los tratamientos térmicos utilizados para la sinterización de las cerámicas, así como para la cristalización y dopaje de la hematita. Finalmente se detalla el método para la configuración final como fotoelectrodo y los detalles de su caracterización.

3.1 Fabricación de substratos

La composición inicial de reactivos para preparar los substratos cerámicos consistió en compuestos de la marca Sigma-Aldrich, con pureza mayor al 99.9%. Para su elaboración se usó el método tradicional de mezcla de óxidos usando agua desionizada. Este método es descrito a continuación. Inicialmente se realizó un pesaje simple de los reactivos (5, 10 o 15 g en total), tomado los reactivos directamente del frasco, y pesando en una balanza analítica según la composición en porcentaje molar requerida, con recipientes y palas desechables de papel limpias y únicas por reactivo. Posteriormente fueron colocados cuidadosamente en el centro de un mortero convencional de laboratorio (ágata), procurando dejar la menor cantidad de residuos en el recipiente. Los materiales fueron colocados en función de la cantidad (por ejemplo, el SnO_2 , el elemento matriz es pesado y colocado primero), esto con el propósito de asegurar un mezclado más uniforme. Posteriormente, se agregó agua por pequeñas cantidades, siempre procurando que el agua no sobrepase la mezcla, hasta formar una sustancia pastosa que no precipite (para un mezclado uniforme) y que no se adhiera con dificultad a las paredes del recipiente. Conforme el agua era agregada, ésta se mezcló con el mazo del mortero de afuera hacia adentro, procurando que la mezcla ascienda lo menos posible por las paredes del mortero. Una vez conseguida la sustancia pastosa, esta fue revuelta por 40 minutos, agregando agua si perdía consistencia. Inmediatamente después, la mezcla se secó a 120°C en un horno marca Felisa durante dos horas, para obtener un polvo seco. En la imagen 3.1.1a se muestra la consistencia de la pasta requerida y el polvo seco obtenido para la elaboración de un substrato de composición $0.2\%\text{CuO}-1\%\text{Sb}_2\text{O}_5-98.8\%\text{SnO}_2$, como ejemplo.

Con el polvo resultante y utilizando un molde cilíndrico de acero, se formaron comprimidos en forma de discos de 12 mm de diámetro y espesor de aproximadamente 1 mm a una presión de aproximadamente 150 MPa con una prensa hidráulica CARVER. Este paso se ilustra en la figura 3.1.1b.

Finalmente, estos discos fueron colocados en un horno tubular CTF 17/300 sobre un crisol de alúmina y sinterizados hasta los 1300° C en aire con tasas de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Como resultado final se obtuvieron los substratos opacos de coloración azul, como el mostrado en la figura 3.1.1c. En la figura 3.1.2a se muestra el perfil de temperatura del tratamiento térmico utilizado y en la figura 3.1.2b una fotografía de mayor aumento de un substrato estándar de composición 0.2%CuO-1%Sb₂O₅-98.8%SnO₂.

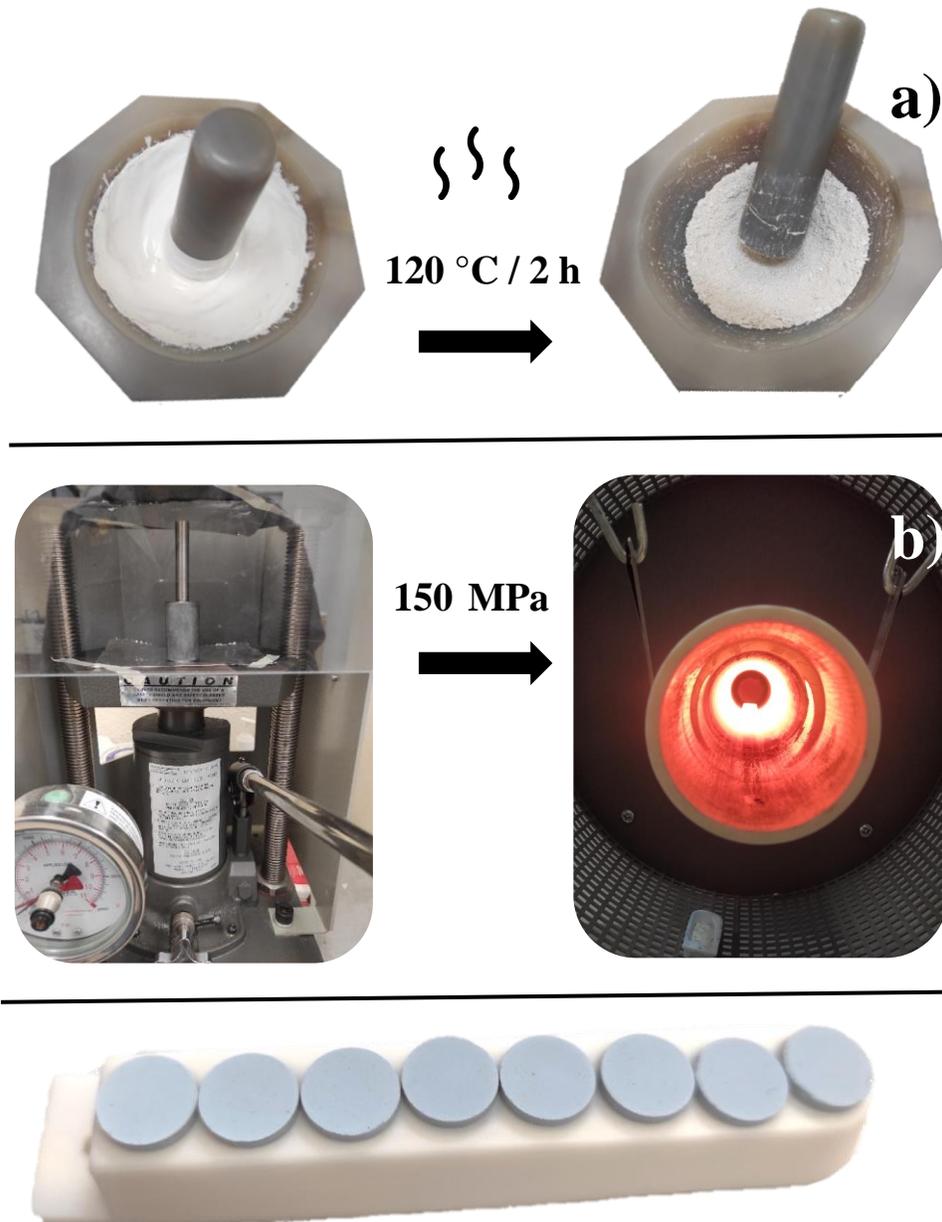


Figura 3.1.1. Proceso de preparación de substratos: a) preparación de la mezcla y el polvo. b) Prensado de los discos y sinterización a 1300 °C. c) Substratos resultantes de composición 0.2%CuO-1%Sb₂O₅-98.8%SnO₂.

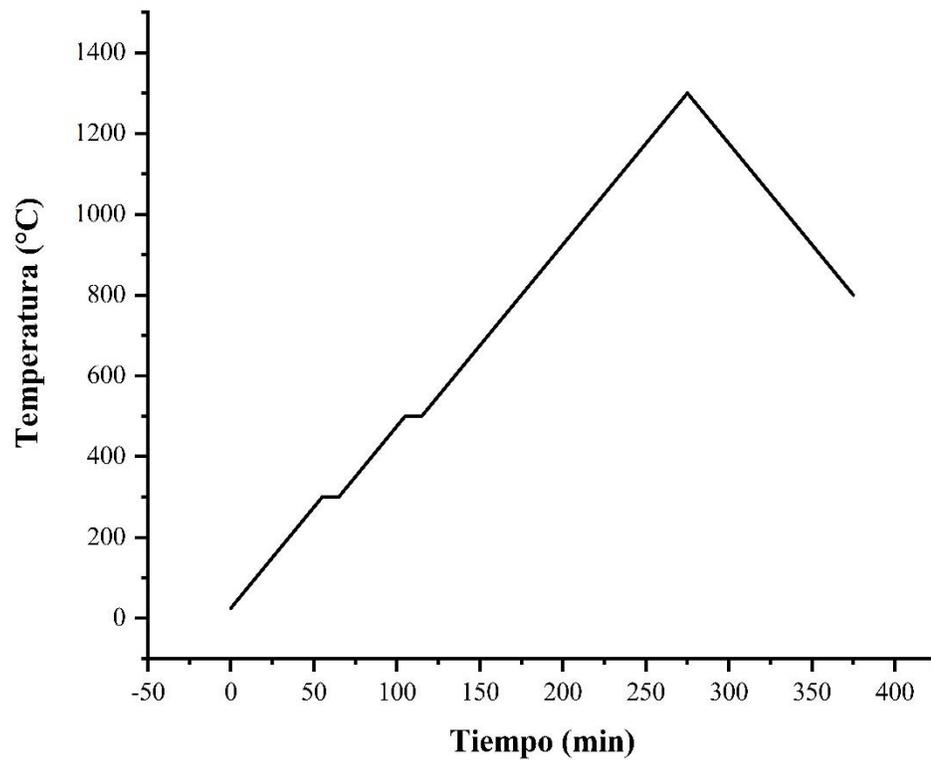
**a)****b)**

Figura 3.1.2. a) Perfil de temperatura utilizado para la sinterización de todos los substratos. b) Imagen cercana de un substrato 0.2%CuO-1% Sb_2O_5 -98.8% SnO_2 recién fabricado sin recubrimiento.

Esta metodología fue seguida para la fabricación de todos los substratos utilizados para la formación de los fotoelectrodos de hematita, cuya composición (en porcentaje molar) cambió según los requerimientos del trabajo denominados aquí y ahora como:

1. 0.2% CuO-0.5% Sb₂O₅ -98.8% SnO₂ o cerámica **Sb1**
2. 0.2% CuO-1% Sb₂O₅ -98.8% SnO₂ o cerámica **Sb2**
3. 0.2% CuO-2% Sb₂O₅ -98.8% SnO₂ o cerámica **Sb3**
4. 0.05% Nb₂O₅-0.2% CuO-1% Sb₂O₅-98.8% SnO₂ o cerámica **Nb1**
5. 0.1% Nb₂O₅-0.2% CuO-1% Sb₂O₅-98.8% SnO₂ o cerámica **Nb2**
6. 0.5% Nb₂O₅-0.2% CuO-1% Sb₂O₅-98.8% SnO₂ o cerámica **Nb3**

Donde los únicos cambios se produjeron en composición, de acuerdo con los objetivos de la investigación. Cabe resaltar que, a simple vista, no se observaron cambios en la apariencia de las diferentes cerámicas de composiciones distintas.

3.2 Depósito de recubrimiento de hematita por MOCVD

El depósito de hematita sobre los substratos cerámicos fue realizado por medio de la técnica de MOCVD, de la manera que se describe a continuación. Primero, fue necesario preparar el equipo. Estas actividades consistieron principalmente en preparar el precursor y ajustar el instrumental en sus condiciones óptimas de operación. Para la primera, se realizó la limpieza del crisol metálico del precursor con alcohol etílico y un hisopo. También, fue necesaria la limpieza del tubo de cuarzo interior. Esta se realizó con alcohol y tallando con un cepillo, para después ser limpiado con etanol absoluto. Posteriormente, se realizó un secado con aire comprimido tanto del tubo como del crisol, hasta que estuvieran completamente secos. El siguiente paso consistió en pesar el precursor (acetilacetonato de hierro (III) de Sigma-Aldrich, Fe(acac)₃ pureza mayor a 99.9 %) en una balanza analítica (0.15 g) y depositarlo en el crisol. El crisol con el precursor esparcido homogéneamente en su interior fue colocado dentro del tubo de las bandas calefactoras. Como paso final de preparación, el substrato fue limpiado ligeramente con aire comprimido e introducido en el equipo, sobre un suscepto de grafito en forma de cuña. Fue usado un único substrato útil por depósito, pero fue necesario rellenar los lugares disponibles en la cuña para perturbar poco el paso del gas y asegurar un flujo poco turbulento que pase sobre el substrato. Esto se muestra en la figura 3.2.1.a, para un substrato de **Sb1**.

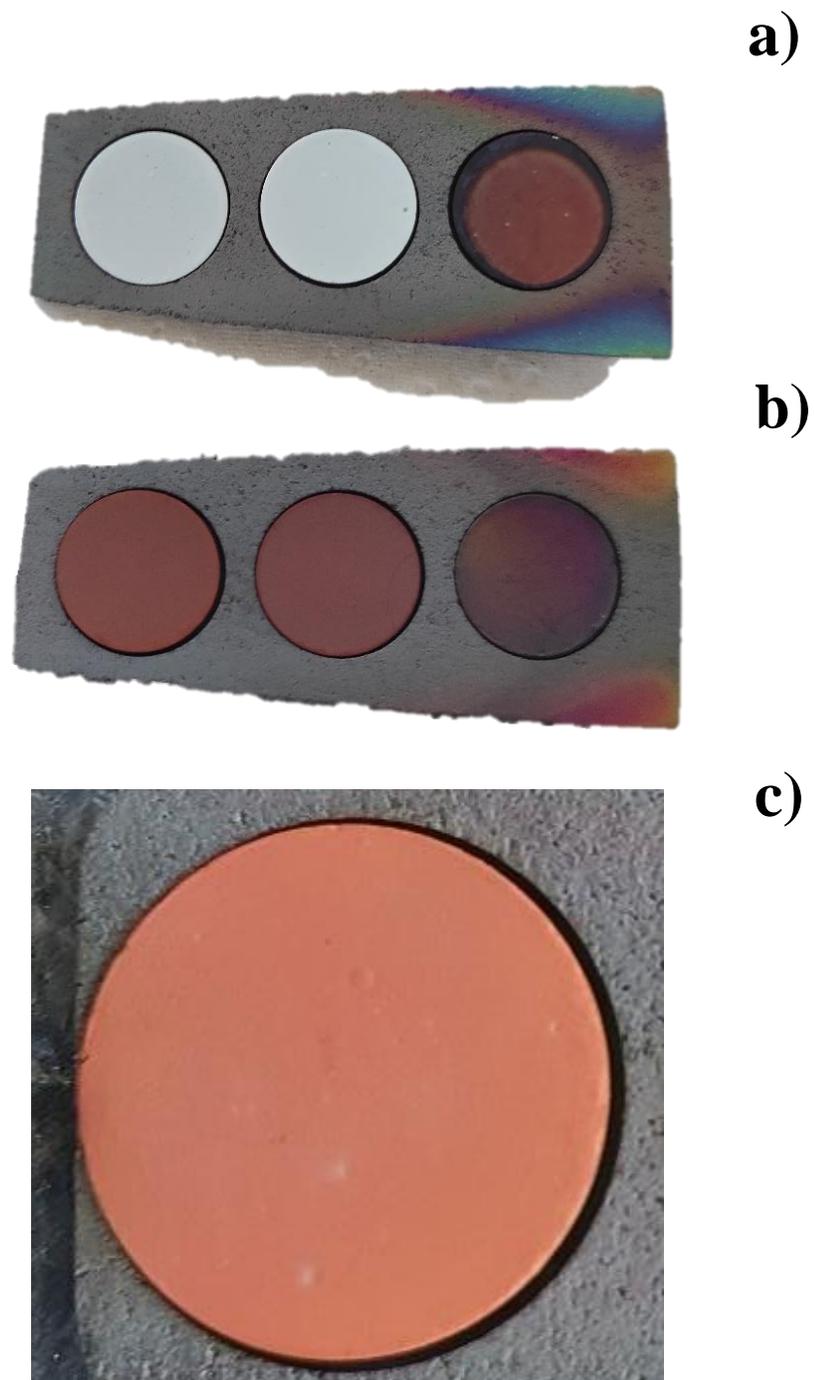


Figura 3.2.1. a) Substratos cerámicos de **Sb1** listos para depósito; b) Substratos cerámicos con recubrimiento recién formado; c) Vista aumentada del substrato con recubrimiento.

Inmediatamente después de que el sustrato había sido introducido, fue ajustado para recibir los gases precursores en condiciones de vacío a 17 Torr y calentado y activado a 380° C. Para asegurar una buena distribución del depósito, el equipo fue dejado en esas condiciones al menos 15 min antes de conducir los gases a través de la cámara de depósito. Una vez que el sustrato estuvo en condiciones adecuadas preestablecidas, el crisol contenedor del precursor fue calentado a una temperatura de 130° C, que es la temperatura de vaporización. El precursor vaporizado se transfirió a la cámara de depósito horizontal de pared fría, usando aire como gas de arrastre a un flujo de 1.3 l/min durante 25 min, con apoyo de un compresor. Pasado este tiempo, la temperatura de evaporación fue disminuida inmediatamente, se apagó la fuente de calentamiento del sustrato, y se apagó la bomba de vacío, lo que permitió que el aire rellenara la cámara, cuidando cerrar la válvula del flujómetro para que la presión no excediera los 630 Torr y dañara el reactor. Una vez que el sustrato alcanzó una temperatura menor a 100 grados, fue retirado de la cámara formando un recubrimiento como el mostrado en la figura 3.2.1b. o 3.2.1c.

Como paso posterior fue necesario la aplicación de un tratamiento térmico para la cristalización del material, y la incorporación de dopaje en la película de hematita. Las características del equipo utilizado pueden ser consultadas en [56].

3.3 Cristalización de hematita y dopaje del recubrimiento

Posterior a la formación del recubrimiento del precursor de Fe_2O_3 por la técnica de MOCVD, fueron realizados tratamientos térmicos para cada muestra en aire en condiciones estándares de 1 atm en un horno tubular Lindberg/blue. Los distintos tratamientos térmicos fueron variados y se describen a continuación:

1. Tratamiento para cristalización de Fe_2O_3 en hematita: realizados a tasa de enfriamiento y calentamiento de 5 °C por minuto y una temperatura máxima de 550 °C con un tiempo de exposición a esa temperatura de 1 h.
2. Tratamientos lentos para investigar el dopaje del recubrimiento desde la cerámica: consistió en exponer las muestras con depósito de óxido de hierro a temperaturas máximas altas en el intervalo de 550-1000 °C con tasa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C por minuto y tiempo de exposición a temperatura máxima de 0 min, 5 min, 10 min y 30 min. Un ejemplo del perfil de temperatura ideal para un tratamiento térmico de este tipo realizado a 800 °C por 10 min se muestra en la figura 3.3.1.
3. Tratamientos rápidos a altas temperaturas: en el experimento típico, la muestra fue colocada al inicio del tubo del horno tubular mientras el horno

alcanzaba la temperatura máxima establecida, posteriormente la muestra era introducida rápidamente, y después de un intervalo de tiempo retirada rápidamente. Fueron realizados dos principales tratamientos térmicos rápidos:

- a) La muestra fue introducida lentamente durante 10 minutos aproximadamente y con cuidado al centro del tubo donde la temperatura era máxima. Después de estar 3 minutos a la temperatura máxima, la muestra se dejó enfriar a $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar temperatura ambiente. Los valores de temperatura máximos a los que se sometió la muestra para este tratamiento se encontraron entre los $550\text{-}950\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- b) Para este tratamiento la muestra fue expuesta previamente a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h a una tasa de calentamiento y enfriamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Esto para procurar la cristalización del óxido de hierro en hematita. Posteriormente, cuando alcanzó temperatura ambiente se sometió a un calentamiento rápido a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante intervalos tiempo entre 1 y 16 min, de manera muy similar a como se explicó en el inciso a), con tiempos de entrada/salida de 3 min. Un perfil de temperaturas del tratamiento térmico rápido para un tiempo de 10 min a temperatura máxima se muestra en la figura 3.3.2

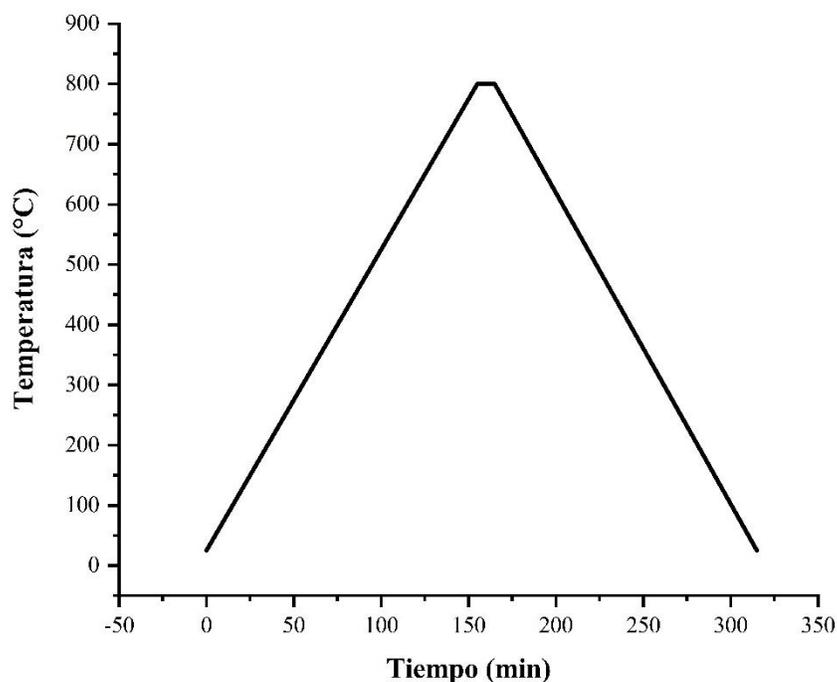


Figura 3.3.1. Perfil de temperatura del tratamiento térmico lento programado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ para cerámica con recubrimiento de óxido de hierro, de acuerdo con cómo se detalla en el punto número 2.

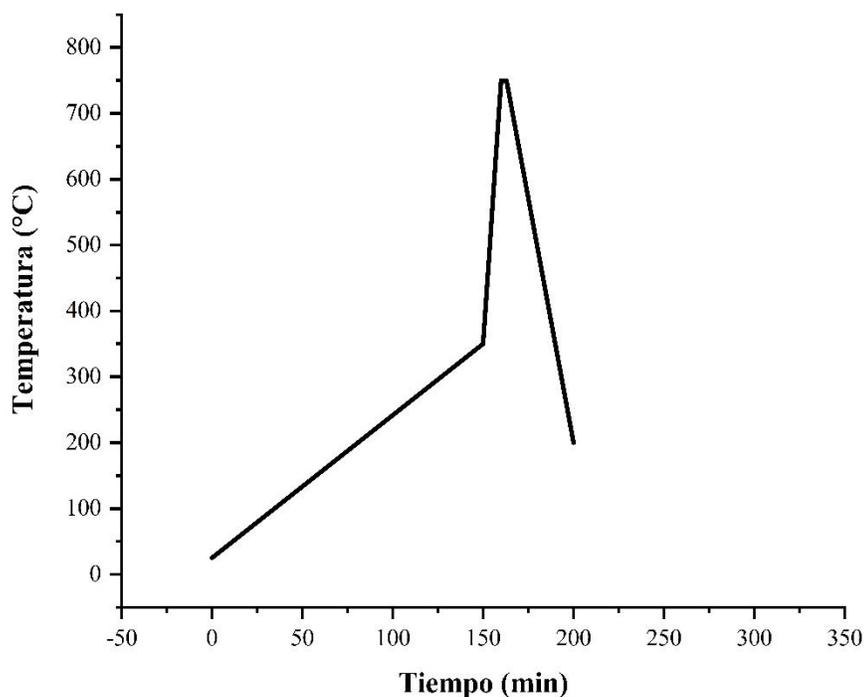


Figura 3.3.2. Perfil de temperatura aproximado del tratamiento térmico rápido realizado a 750 °C para cerámica con recubrimiento de óxido de hierro, como se detalla en el punto número 3 b).

Es importante mencionar que no todos los tratamientos térmicos fueron aplicados sobre todos los distintos tipos de muestras. Los distintos tratamientos térmicos fueron aplicados según fue desarrollándose la investigación y el desarrollo de los objetivos y metas, como se detalla en la sección de resultados.

3.4 Finalización de los fotoelectrodos de hematita

Una vez que la formación de las películas de hematita con o sin dopaje sobre los substratos cerámicos fue completada, fue necesario condicionar la estructura obtenida para que pudiera formar parte de un circuito y fueran realizadas las pruebas de fotocorriente.

Primero, en la superficie que no fue cubierta por hematita fue formado un electrodo, usando pasta de plata de secado rápido SPI Supplies/05002-AB. El procedimiento fue el siguiente: Primero la pasta de plata fue aplicada (con la brocha del recipiente) intentando formar un cuadrado de 3-4 mm de lado, y posteriormente se realizó un secado a 100° C por dos horas. Después, se soldó con estaño un alambre aislado de cobre de aproximadamente 10 cm. Finalmente la superficie sin



Figura 3.4.1. Fotoelectrodo terminado y listo para caracterización. A la izquierda se observa la parte trasera con el contacto y el cable soldado aislado, y a la derecha la superficie del fotoelectrodo.

depósito fue cubierta con parafina que se derritió a 290 °C. El resultado final es el electrodo mostrado en la figura 3.4.1.

3.5 Caracterización

Para realizar las mediciones electroquímicas se utilizó una unidad Autolab que funciona como un potenciostato en una configuración de tres electrodos donde un alambre de Pt funge como electrodo contador (counter electrode), el fotoánodo de hematita como electrodo de trabajo (working electrode) y un radiómetro REF201 con un sistema KCl saturado como electrodo de referencia (reference electrode). La solución electrolítica usada consistió en NaOH a 1M en agua desmineralizada (pH = 13.65). Como fuente de luz se utilizó el simulador solar PICO G2Voptics, con el objetivo de reportar una aproximación de su rendimiento bajo luz solar real. Las pruebas de corriente y voltaje de la cerámica sin hematita fueron realizadas en aire con el método de dos puntas utilizando una fuente Keithley-2410 formando dos electrodos de plata en ambos lados del substrato. La morfología de los materiales fue evaluada con microscopía electrónica de barrido con (SEM, TESCAN Vega 3 y FESEM, JEOL JSM-7900F) y con el detector Bruker espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). La identificación de fase se realizará usando un difractómetro Bruker AXSD8 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$) que opera a 40

kV y 30 mA. El estudio de la superficie, para las muestras tratadas a 750 °C fue realizado con un espectrometro Thermo Scientific K-Alpha provisto de una fuente monocromática de rayos X K-alpha. Todas las señales se calibraron utilizando el pico C1s a 284.6 eV resultante del carbono residual presente en la muestra, mientras que las señales obtenidas a 550 °C fueron obtenidas con ayuda de un Escalab 250Xi Thermo Scientific K-Alpha con una fuente de rayos X monocromática AlK α . Todas las señales se calibraron utilizando el pico de C 1s a 284.8 eV.

4. RESULTADOS

En esta sección se presentan y discuten los resultados del estudio de los fotoelectrodos de hematita que fueron obtenidos por medio de la técnica de MOCVD sobre sustratos formados desde cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ sinterizada a $1300\text{ }^\circ\text{C}$. El recubrimiento de hematita fue modificado mediante el dopaje de Sn, Sb y Nb, que se introdujo desde los sustratos cerámicos durante los tratamientos térmicos realizados a diferentes temperaturas y tiempos en presencia de aire. Los detalles de la preparación de los fotoelectrodos se pueden consultar en la Metodología (página 35).

En los subcapítulos 4.1-4.2 se detallan los resultados relacionados con el desempeño en fotocorriente de los fotoelectrodos obtenidos, seguido del subcapítulo 4.3 donde se describen sus características morfológicas, estudiadas mediante SEM y EDS. En la sección 4.4 están descritos los resultados sobre la estructura de los fotoelectrodos, estudiada con difracción de rayos X. Finalmente en la sección 4.5 el estudio fisicoquímico de la superficie de los fotoelectrodos, realizado con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

4.1 Fotoelectrodos formados sobre sustratos de $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$

Al inicio de este trabajo de tesis, fue reproducido el fotoelectrodo de hematita reportado en [51], que fue formado con un tratamiento térmico en aire a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora sobre un sustrato cerámico de composición $0.2\%\text{CuO-1}\%\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-98.8}\%\text{SnO}_2$ (**Sb1**). Este fotoelectrodo muestra una fotocorriente de 0.38 mA/cm^2 a 1.23V vs. RHE bajo una radiación AM1.5G ($350\text{ nm} - 1100\text{ nm}$; 79.1 mW/cm^2) en electrolito a 1 M (NaOH). Sin embargo, la temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ utilizada para formar la hematita en el trabajo [51], no es lo suficientemente alta para la difusión de Sn, Sb o Nb desde el sustrato al recubrimiento de hematita. Conforme a la literatura [61, 62, 66, 112], la difusión de Sn se espera a temperaturas superiores a los $650\text{ }^\circ\text{C}$ y la difusión de Sb y Nb ha sido observada a temperaturas de 800 y $750\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Por este motivo, con el propósito observar el efecto en la fotocorriente del dopaje de la hematita, con Sn o con Sb originado desde el sustrato, en el presente trabajo de tesis, las muestras con el precursor de hematita depositado por la misma ruta tecnológica anteriormente descrita (capítulo 3) fueron sometidas a tratamientos térmicos en aire con una temperatura máxima (T_{max}) que varió desde los 600 hasta los $1000\text{ }^\circ\text{C}$. En estos experimentos, todos los fotoelectrodos fueron crecidos sobre los sustratos formados desde la cerámica de $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ por la misma técnica de depósito (MOCVD) y recocidos en aire con cambios de temperatura de 5° por minuto, aplicando un tiempo de tratamiento a T_{max} de 10 min . El desempeño fotocatalítico de los fotoelectrodos obtenidos fue evaluado por medio

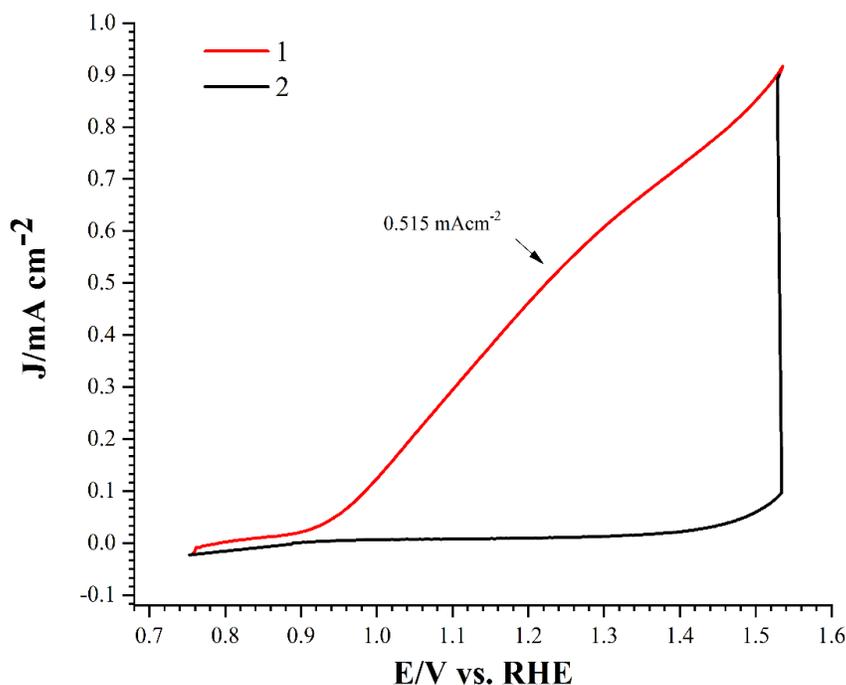


Figura 4.1.1. Voltamperograma (tasa de escaneo 2.5 mV s^{-1} ; electrolito a 1 M NaOH) para el fotoelectrodo de hematita bajo iluminación con radiación AM1.5G (curva 1) y condiciones de oscuridad (curva 2). El fotoelectrodo fue crecido sobre substratos de **Sb1** a $380 \text{ }^\circ\text{C}$ por 25 min y recibió un tratamiento térmico a T_{max} de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 min); la velocidad de calentamiento y enfriamiento fue $5 \text{ }^\circ\text{/min}$.

de voltamperometría cíclica realizada en oscuridad y bajo radiación AM1.5G generada por el simulador solar PICO (350 nm – 1100 nm; 79.1 mW/cm^2). Un ejemplo de los datos de voltamperometría cíclica que fueron obtenidos para cada fotoelectrodo se muestra en la figura 4.1.1.

Los valores de fotocorriente registrados para fotoelectrodos obtenidos con tratamientos térmicos a diferentes $T_{\text{máx}}$ ($600\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 10 min en aire se presentan en la figura 4.1.2. Estos valores fueron registrados a 1.23 V vs RHE por voltamperometría cíclica bajo radiación AM1.5G del simulador solar.

Como es posible observar en la figura 4.1.2, el aumento en la temperatura máxima T_{max} desde los $600 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $800 \text{ }^\circ\text{C}$ resulta en el aumento de la densidad de fotocorriente registrada a 1.23 V vs RHE. Sin embargo, el aumento posterior de T_{max} desde $850 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ produce la disminución de la densidad de fotocorriente. Conforme a estos datos (figura 4.1.2), el mejor desempeño fotocatalítico lo tienen los fotoelectrodos que fueron formados con el tratamiento

térmico a 800 °C. Estos fotoelectrodos muestran una densidad de fotocorriente de 0.515 mAcm⁻² a 1.23V vs RHE bajo radiación AM1.5G en electrolito a 1 M (NaOH). No obstante, los fotoelectrodos tratados a 750, 800 y 850 °C presentan una densidad de corriente cercana, con 0.511 y 0.505 mAcm⁻².

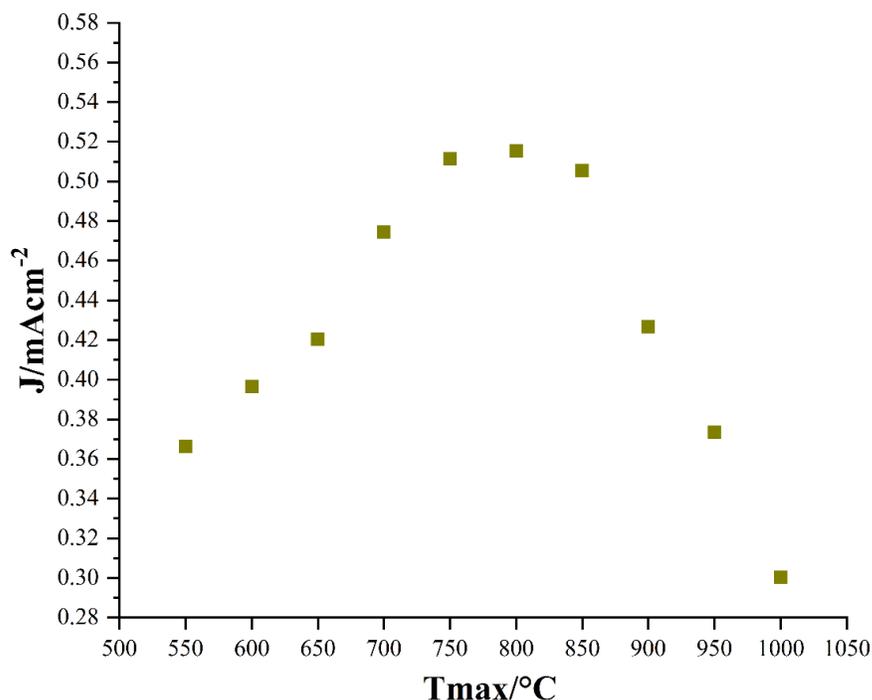


Figura 4.1.2. Densidad de fotocorriente (J) bajo iluminación registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita que fueron formados durante tratamientos térmicos en aire con diferente temperatura máxima (T_{\max}) durante 10 min.

El efecto de la temperatura T_{\max} en la fotocorriente en los fotoelectrodos obtenidos con diferentes tratamientos térmicos (figura 4.1.2), puede ser causado por la variación del dopaje de Sn en el recubrimiento de hematita. La difusión de átomos de estaño desde el sustrato de SnO₂ a la hematita resulta en que los iones Sn⁴⁺ sustituyen los iones Fe³⁺ en la red cristalina del Fe₂O₃ y actúan como impureza tipo n. La incorporación de átomos de Sn en la red cristalina de hematita aumenta la densidad de electrones libres en su banda de conducción y así facilita el transporte de carga eléctrica. Con el aumento de temperatura la difusión de estaño desde el sustrato crece, lo que resulta en el aumento de fotocorriente en los fotoelectrodos formados con tratamientos térmicos con diferente T_{\max} que varía en el rango desde 600 hasta 800 °C (figura 4.1.2). Sin embargo, altos niveles de dopaje de la hematita con Sn aumentan también el número de defectos en su red cristalina, lo que causa una mayor dispersión de electrones por defectos, que resultan en la disminución de

su movilidad. Asimismo, el aumento de la densidad de portadores de carga disminuye la zona de agotamiento creada entre el electrolito y el semiconductor, lo que disminuye la separación de carga en la interfaz. Por eso, con el aumento posterior de T_{\max} arriba de 800 °C, la conductividad de la hematita comienza a disminuir, lo que se refleja en la caída de la fotocorriente (figura 4.1.2). Este comportamiento de la fotocorriente en función de la temperatura del tratamiento térmico también ha sido observado y reportado por otros autores en fotoelectrodos de hematita formados sobre sustratos de FTO [113, 114]. Conforme a la literatura [61], la difusión de átomos de Sn en la hematita se registró a temperaturas de tratamiento térmico que superan los 650 °C, pero no ha sido observado a temperaturas más bajas. Respecto de los materiales obtenidos en este trabajo de tesis, cabe mencionar que la presencia del dopaje de Sn en el recubrimiento de hematita obtenido a $T_{\max}=750$ °C durante 10 min fue confirmada con los datos de XPS que se presentan y se discuten más abajo (ver subcapítulo 4.5).

Dado que los procesos de difusión dependen tanto de la temperatura como del tiempo del tratamiento térmico, también se llevaron a cabo estudios de los fotoelectrodos formados con tratamientos térmicos más prolongados (30 minutos) y más cortos (0 y 5 min) a temperaturas máximas de 700 °C, 750 °C, 800 °C y 850 °C (figura 4.1.3). La elección de estos valores de T_{\max} se basa en los datos presentados

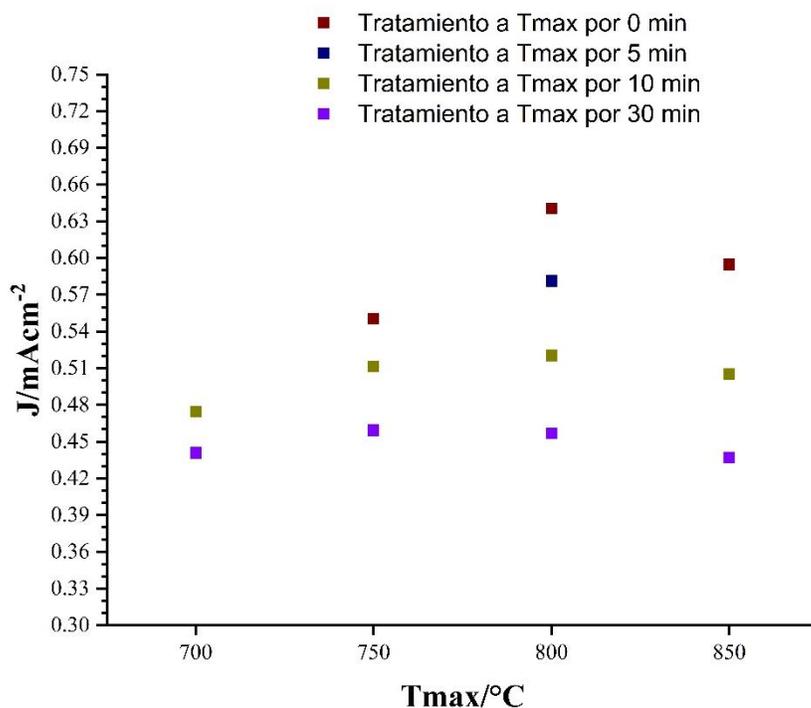


Figura 4.1.3. Densidad de fotocorriente (J) bajo iluminación registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita formados durante tratamientos térmicos en aire con diferente temperatura máxima (T_{\max}) y diferentes tiempos a T_{\max} .

en la figura 4.1.3, que muestra más altas fotocorrientes para los fotoelectrodos que fueron obtenidos en el rango de temperaturas entre 700 y 850 °C.

Como se muestra en la figura 4.1.3, al aumentar el tiempo de tratamiento de 10 minutos a 30 minutos a temperatura máxima T_{\max} , se observa una disminución en la respuesta de la fotocorriente para los fotoelectrodos de hematita. Asimismo, cuando el tiempo de tratamiento fue extendido a 30 minutos, se registró un ligero desplazamiento del máximo en fotocorriente hacia temperaturas más bajas (750 °C), en comparación con su posición observada previamente a 800 °C, cuando las muestras fueron tratadas a T_{\max} durante 10 minutos (figura 4.1.3).

Para verificar la influencia de tratamientos térmicos con tiempos más cortos que 10 min, fue realizado un experimento adicional. Una muestra típica crecida por MOCVD recibió un tratamiento posterior al depósito que consistió en calentarla a una $T_{\max} = 800$ °C, y una vez el horno alcanzó dicha temperatura, entonces empezaba a enfriarse inmediatamente, lo que corresponde a un tiempo de 0 min a T_{\max} . Como es posible ver desde los datos presentados en la figura 4.1.3, la fotocorriente de este fotoelectrodo fue de 0.64 mA/cm² la más alta fotocorriente alcanzada con estos tratamientos térmicos. Asimismo, se exploraron las temperaturas de 750 y 850 °C bajo la misma metodología. Obteniendo corrientes similares, pero ligeramente inferiores de 0.55 y 0.594 mA/cm² respectivamente. Adicionalmente se trató otra muestra a la misma temperatura, pero durante 5 min a T_{\max} , que obtuvo una fotocorriente de 0.582 mA/cm² (figura 4.1.3). Estos experimentos ponen en manifiesto la importancia de considerar tanto el tiempo como la temperatura del tratamiento térmico que se aplica.

Teniendo esto en consideración, se estudió el efecto de tratamientos térmicos a alta temperatura en muestras con recubrimientos de hematita previamente formado a 550 °C. Este procedimiento consistió en exponer las muestras a un tratamiento térmico inicial de 550 °C por una hora para promover la formación de hematita. Posteriormente esperar que alcanzaran temperatura ambiente y después someterlas a un tratamiento térmico rápido en un horno tubular por diferentes tiempos de exposición (1-16 min) a una temperatura máxima $T_{\max}=750$ °C. La temperatura de 750 °C fue seleccionada basándose en los datos presentados en la figura 4.1.2 que señalan a esta temperatura como una más favorable para alcanzar altas fotocorrientes en los fotoelectrodos. El tiempo que tomaba insertar y quitar la muestra en el horno durante estos tratamientos rápidos era de aproximadamente 3 minutos. Los resultados de estos experimentos se muestran en la figura 4.1.4.

Conforme se observa en la figura 4.1.4, el efecto de estos tratamientos térmicos realizados con la metodología previamente descrita muestra un comportamiento suficientemente complicado. Primero, una disminución en la

corriente de los fotoelectrodos fue observada para tiempos de exposición relativamente pequeños a 750 °C de 1 a 4 min (figura 4.1.4). Aquí, el punto a 0 min corresponde a la muestra que fue recocida a 550 °C por 1 h sin tratamientos adicionales. Posteriormente, se observó un aumento en la fotocorriente en las muestras recocidas a partir de los 7 minutos, alcanzando su punto máximo en la respuesta fotoeléctrica a los 10 minutos (figura 4.1.4). Finalmente, para tiempos más prolongados de exposición (>10 min), un decaimiento en fotocorriente fue observado (figura 4.1.4). Así, la máxima corriente registrada bajo esta metodología fue de 0.571 mAcm⁻² a 1.23 V vs. RHE correspondiente a un tiempo de exposición de 10 min. Aunque, los valores de fotocorrientes son cercanos a los obtenidos por la metodología anterior para la T_{max}=850 °C por 0 min y 800 °C por 5 min. Sin embargo, la diferencia entre el valor máximo bajo esta metodología y el más alto resultado obtenido es de 12 % aproximadamente.

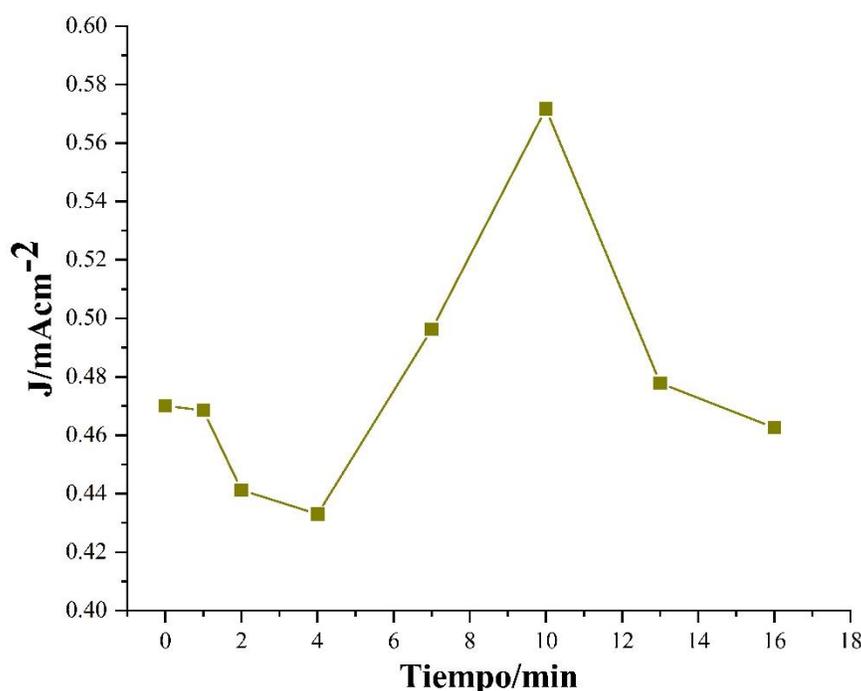


Figura 4.1.4. Densidad de fotocorriente (J) bajo iluminación registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita formados durante tratamientos térmicos a 750 °C durante diferentes tiempos de exposición.

Finalmente, considerando que el sustrato CuO-Sb₂O₅-SnO₂ contiene además de átomos de Sn, átomos de Sb, fue necesario determinar el posible efecto de dopaje con Sb en la hematita en la respuesta fotoeléctrica de los fotoelectrodos. Con este propósito, se obtuvieron sustratos CuO-Sb₂O₅-SnO₂ con contenidos de antimonio más bajos (0.5% mol) y más altos (2% mol) en comparación con los

utilizados en los experimentos anteriores (1% mol). Sobre estos sustratos se formó el recubrimiento de hematita con tratamientos térmicos a 550 °C durante 1 hora, que se complementaron con un tratamiento a 750 °C durante 10 minutos, siguiendo el procedimiento anterior. Los resultados de mediciones de fotoelectrodos obtenidos se muestran en la figura 4.1.5.

Como se puede observar en la Figura 4.1.5, los valores de fotocorriente más altos se registran en los fotoelectrodos que fueron obtenidos sobre sustratos con un 1% molar de Sb_2O_5 en la mezcla. La fotocorriente en los fotoelectrodos que fueron formados sobre sustratos con porcentaje de 0.5% y 2% molar de Sb_2O_5 es un poco menor que la registrada en los fotoelectrodos que crecieron sobre sustratos con un 1% molar de Sb_2O_5 . No obstante, las fotocorrientes en los tres tipos de fotoelectrodos son comparables y no presentan cambios superiores al 11%. Estos datos (figura 4.1.5) indican que la fotocorriente de los fotoelectrodos no varía significativamente al cambiar el contenido de Sb en el rango de 0.5% a 2% molar.

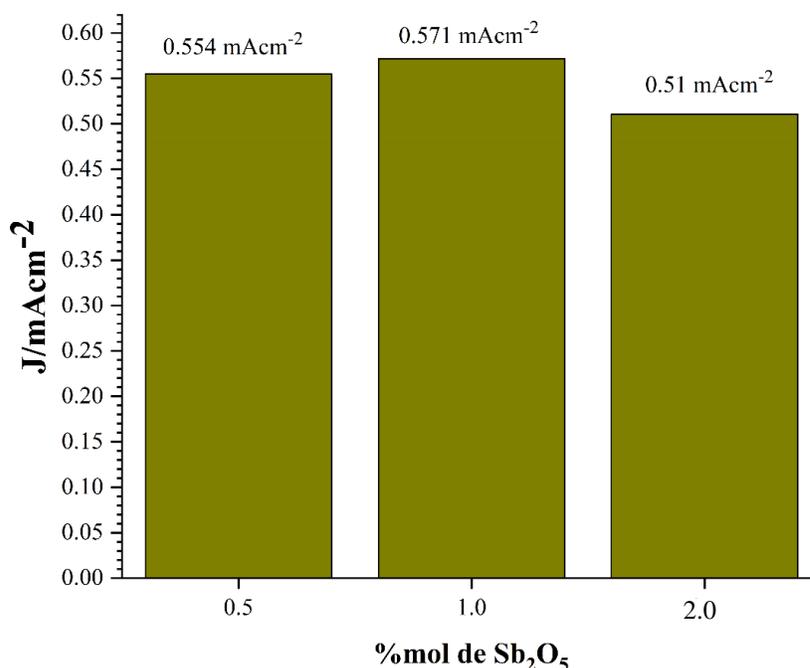


Figura 4.1.5. Densidad de fotocorriente (J) bajo iluminación registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre cerámicas con diferente concentración de pentóxido de antimonio ($X\%\text{Sb}_2\text{O}_5-0.2\text{CuO}-(98.8-X)\%\text{SnO}_2$, $X = 0.5, 1, 2$) con tratamiento térmico de 550 °C por 1 hora y tratamiento térmico adicional a 750 °C por 10 min.

Es importante mencionar que todos los sustratos presentan una alta conductividad y los sustratos con 0.5% y 2% de Sb_2O_5 presentan una conductividad mayor (340 S/m y 220 S/m respectivamente) en comparación a la cerámica con 1% (de 177 S/m). En este caso, estos datos sugieren que la conductividad de los sustratos no

está directamente relacionada con los valores de fotocorriente y que la caída de voltaje recae principalmente en el recubrimiento de hematita.

A su vez, los datos presentados en la Figura 4.1.5 sugieren que, si existe, el dopaje de Sb en la hematita es leve y no influye notablemente a la fotocorriente. Es probable que la sinterización de la cerámica CuO-Sb₂O₅-SnO₂ a una temperatura de 1300 °C haga que el antimonio penetre profundamente en los granos de SnO₂, lo que dificulta su difusión hacia la hematita a una temperatura de 750°C.

4.2 Foelectrodos formados sobre substratos de CuO-Nb₂O₅-Sb₂O₅-SnO₂

Para investigar la posibilidad de dopar el recubrimiento de hematita con Nb desde el substrato cerámico y estudiar su efecto en la fotocorriente de los fotoánodos, se depositaron recubrimientos de Fe₂O₃ sobre substratos cerámicos con una adición de 0.05% Nb₂O₅, o **Nb1**. El crecimiento del precursor de Fe₂O₃ sobre los substratos **Nb1** fue realizado con MOCVD por lo misma ruta tecnológica como en el caso de los substratos **Sb1**.

Posteriormente, se llevaron a cabo tratamientos térmicos en aire para formar la hematita y realizar el dopaje del recubrimiento fotocatalítico desde el substrato, siguiendo el siguiente esquema. La muestra se colocó en un horno tubular precalentado hasta la temperatura máxima (T_{max}) y se mantuvo a esta temperatura durante 3 minutos. El valor de T_{max} varió en diferentes experimentos entre 550 y 950 °C. El tiempo necesario para insertar y retirar la muestra en el horno durante estos tratamientos rápidos fue de aproximadamente 3 minutos. Los fofoelectrodos resultantes se caracterizaron mediante voltamperometría cíclica. El ejemplo de este estudio se presenta en la figura 4.2.1. Los valores de fotocorriente registrados a 1.23 V vs. RHE bajo radiación AM1.5G en los fofoelectrodos formados a diferentes T_{max} se presentan en la figura 4.2.2.

En la figura 4.2.2 es posible observar que los valores de la densidad de fotocorriente (J) en los fofoelectrodos crecidos sobre los substratos **Nb1** presentan un comportamiento similar en comparación con los fofoelectrodos que fueron crecidos sobre los substratos CuO-Sb₂O₅-SnO₂ que no contienen niobio (figura 4.1.2). El valor máximo de fotocorriente (0.516 mAcm⁻²) que se observa para los fofoelectrodos crecidos sobre los substratos **Nb1** (figura 4.2.2) es cercano a lo que fue observado en los fofoelectrodos crecidos sobre los substratos de CuO-Sb₂O₅-SnO₂, con 0.571 mAcm⁻² (figura 4.2.2). Asimismo, los picos de fotocorriente en los fofoelectrodos crecidos sobre los substratos con y sin Nb también son cercanos y se observan alrededor de 750-800 °C (figura 4.1.2 y figura 4.2.2). Estos datos permiten suponer que el comportamiento de J vs T_{max} con el máximo presentado en la figura

4.2.2 puede ser principalmente causado por la difusión de átomos de Sn a la hematita que por el dopaje de hematita con Nb.

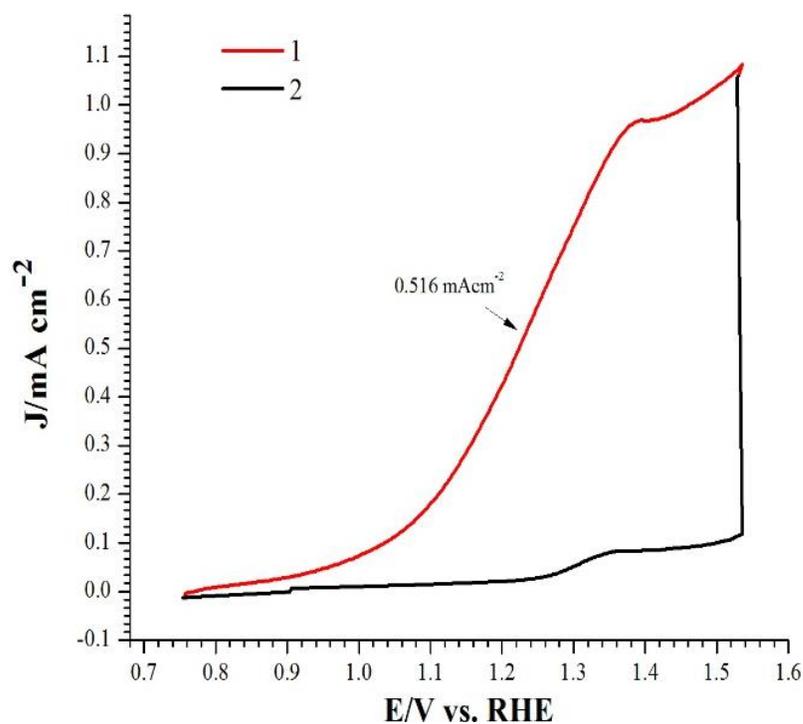


Figura 4.2.1. Voltamperograma (tasa de escaneo 2.5 mV s^{-1} ; electrolito a 1 M de NaOH) para el fotoelectrodo de hematita bajo iluminación con radiación AM1.5G (curva 1) y condiciones de oscuridad (curva 2). El fotoelectrodo fue crecido sobre substratos de $0.05\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ - $0.2\% \text{CuO}$ - $1\% \text{Sb}_2\text{O}_5$ - $98.75\% \text{SnO}_2$ y formado con tratamiento térmico de 750°C durante 3 min en aire.

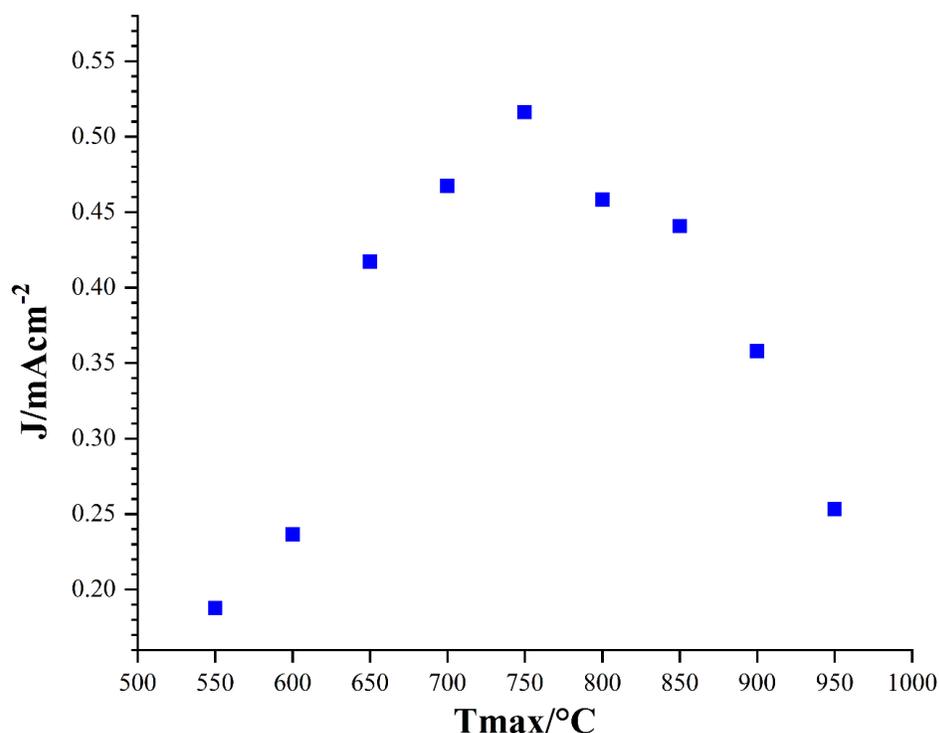


Figura 4.2.2. Densidad de fotocorriente (J) bajo condiciones de iluminación registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos con 0.05% de Nb₂O₅ y formados con los tratamientos térmicos en aire a diferentes T_{max} durante 3 min. La muestra fue insertada en el horno precalentado hasta T_{max}.

Para determinar cómo afecta el tiempo de tratamiento térmico con T_{max}=750 °C al valor de fotocorriente en los fotoelectrodos crecidos sobre los substratos Nb₂O₅-CuO-Sb₂O₅-SnO₂, se obtuvieron los datos que se presentan en la figura 4.2.3. La elección de la temperatura de 750°C se basó en el hecho de que, a esta temperatura, se observa el valor máximo de fotocorriente en estos fotoelectrodos cuando el tiempo de tratamiento térmico es de 3 minutos (figura 4.2.2).

Como se puede observar en la figura 4.2.3, en el caso de los fotoelectrodos crecidos sobre los substratos Nb₂O₅-CuO-Sb₂O₅-SnO₂, la variación del tiempo de tratamiento térmico a T_{max} produce un efecto similar al observado en las estructuras formadas sobre substratos CuO-Sb₂O₅-SnO₂ (figura 4.1.4). Este hecho indirecto respalda la suposición previamente hecha de que en los experimentos con los fotoelectrodos crecidos sobre los substratos **Nb1** se observa el efecto de dopaje de la hematita con Sn y no con Nb.

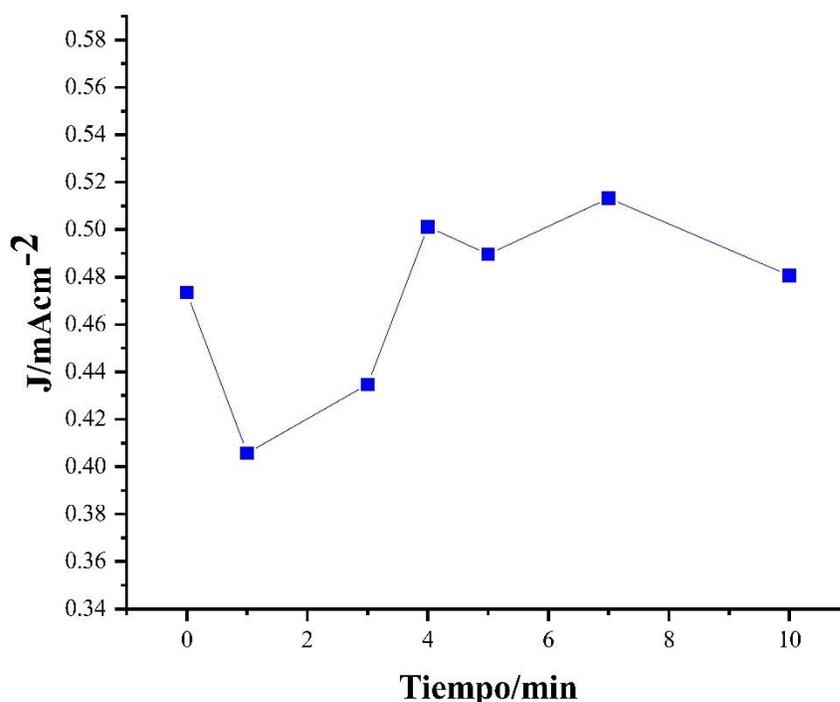


Figura 4.2.3. Densidad de fotocorriente (J) bajo iluminación registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita formados durante tratamientos térmicos a 750 °C durante diferentes tiempos de exposición. Los fotoelectrodos fueron crecidos sobre substratos cerámicos **Nb1**.

Cabe mencionar que los valores de fotocorriente son inferiores en aproximadamente un 10% para los fotoelectrodos crecidos sobre substratos con Nb (figura 4.2.3) en comparación con los que se registran para los fotoelectrodos formados sobre substratos CuO-Sb₂O₅-SnO₂ (figura 4.1.4). Sin embargo, esta diferencia podría estar relacionada también con la morfología de la superficie del fotoelectrodo: menor tamaño de granos y porosidades en la cerámica con Nb (ver más detalles en el capítulo 4.3 Morfología). Respecto a la conductividad de la cerámica, esta mostró un valor de 195 S/m muy cercano a la conductividad de la cerámica sin Nb.

Finalmente, con el propósito de observar cómo la variación del contenido de Nb₂O₅ en el substrato cerámico influye en el desempeño en fotocorriente de las estructuras fotocatalíticas, se obtuvieron y aplicaron como substratos para los fotoánodos cerámicas con la composición X%Nb₂O₅-0.2%CuO-1%Sb₂O₅-(98.8-X)%SnO₂, donde X = 0.05, 0.1, 0.5 en porcentaje molar. Fue encontrado que una pequeña adición de Nb₂O₅ produjo un ligero aumento en la conductividad de la cerámica mientras un posterior aumento en la concentración disminuyó la conductividad con 195 S/m para 0.05%, 83 S/m para 0.1% y 17 S/m para 0.5% de Nb₂O₅ en la mezcla.

Los valores de fotocorriente registrados en los fotoelectrodos crecidos sobre substratos con diferente contenido de Nb_2O_5 se muestran en la figura 4.2.4, donde es posible ver una clara disminución en fotocorriente, con el aumento de la cantidad del niobio. Considerando que el aumento del contenido de óxido de niobio en el substrato cerámico disminuye su conductividad (195 S/m para 0.05%, 83 S/m para 0.1% y 17 S/m para 0.5%), la disminución de la fotocorriente de los fotoelectrodos observada en la figura 4.2.4 puede explicarse como el resultado de la redistribución del voltaje aplicado entre el recubrimiento de hematita y el substrato. Los substratos con un contenido más alto de Nb_2O_5 tienen una conductividad más baja, y por eso una parte más grande del voltaje aplicado cae sobre su material, lo que disminuye el voltaje aplicado al recubrimiento de hematita y resulta en una fotocorriente más baja del fotoelectrodo.

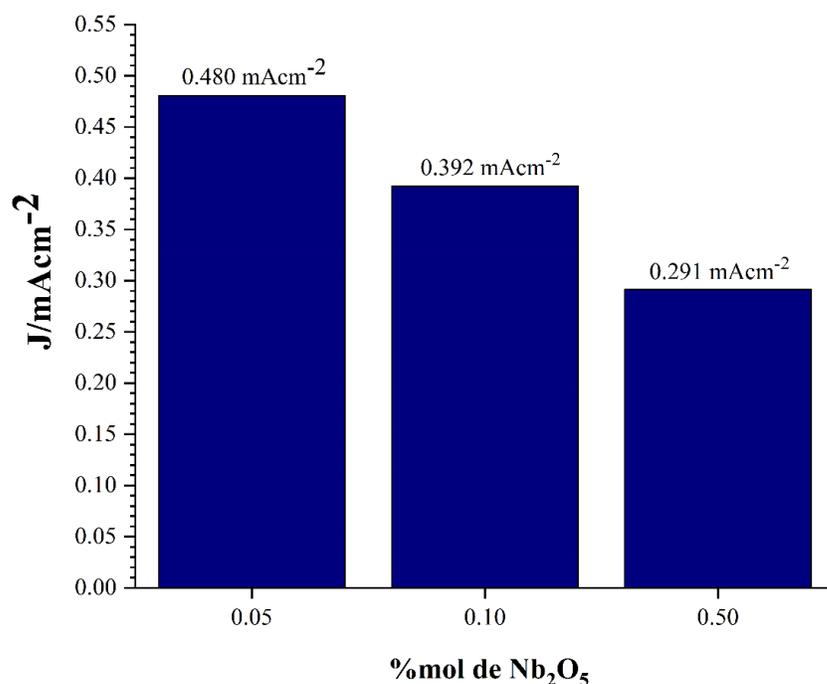


Figura 4.2.4. Densidad de fotocorriente (J) bajo iluminación registrada a 1.23 V vs. RHE en los fotoelectrodos de hematita bajo la radiación AM1.5G, que fueron crecidos sobre cerámicas con diferente concentración de pentóxido de niobio: $X\%\text{Nb}_2\text{O}_5-0.2\%\text{CuO}-1\%\text{Sb}_2\text{O}_5-(98.8-X)\%\text{SnO}_2$, donde $X = 0.05, 0.1, 0.5$ en % mol. Los fotoelectrodos fueron preparados con tratamiento térmico de 550 °C por 1 hora y tratamiento térmico adicional a 750 °C por 10 min.

Así, los fotoelectrodos formados sobre substratos cerámicos $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ muestran una fotocorriente más baja que los formados sobre substratos $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$.

4.3 Morfología

El estudio de los recubrimientos crecidos sobre los sustratos cerámicos fue realizado con microscopía de barrido con electrones (SEM), con electrones de emisión de campo (FESEM) y con espectrometría de rayos X por energía dispersiva (EDS).

Al inicio fueron investigados los sustratos **Sb1** sin recubrimiento (figura 4.3.1, a y b) y con recubrimientos de hematita formados con un tratamiento térmico a 550 °C por 1 hora en el aire (figura 4.3.1, c-d). Como es posible apreciar en la figura 4.3.1 inciso (a), en la imagen del sustrato desnudo sin recubrimiento, la cerámica presenta una geometría 3D compleja de naturaleza granular. En la parte (b) se muestra una sección aumentada, donde se observan granos de diversos tamaños con forma de poliedro irregular surgidos de la geometría truncada. Con base a estos datos se puede establecer que el tamaño de grano en la cerámica oscila de los 100 nm para los granos más pequeños hasta cerca de 1 μm para los más grandes.

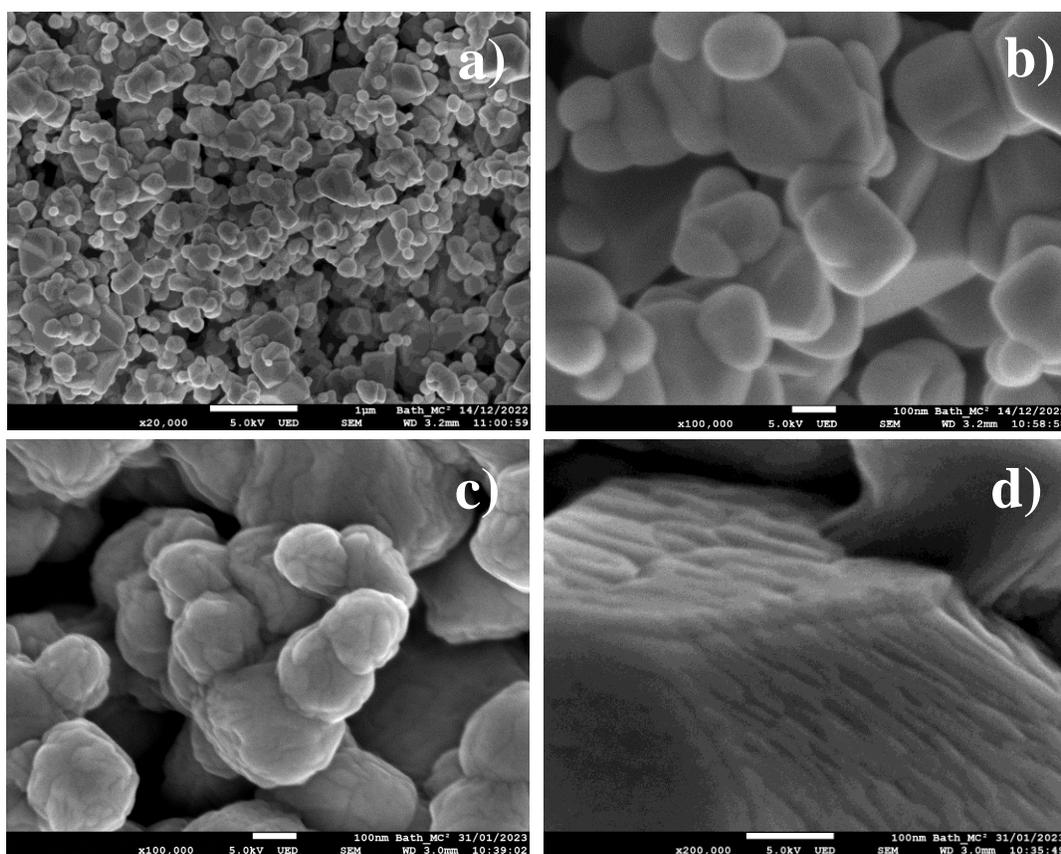


Figura 4.3.1. Micrografías FESEM del sustrato **Sb1** desnudo (a y b) y del sustrato con recubrimiento de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (c y d). La línea blanca representa 100 nm

Cabe mencionar que los granos con tamaño de 1 μm o más se encuentran muy raras veces y la mayoría de los granos tienen tamaños que están por debajo de 1 μm . Asimismo, estas micrografías nos permiten apreciar la superficie suave de los granos sin rugosidad aparente y la alta porosidad de la cerámica, provocada por la aglomeración aleatoria de los granos de distinto tamaño. El área superficial específica de esta cerámica fue reportada de 1.43 m^2/g [115].

A partir de las micrografías realizadas sobre los sustratos con recubrimiento que se muestra en los incisos c y d de la figura 4.3.1 fue observado que el recubrimiento de hematita formado tiene una apariencia rugosa y que cubre por completo la superficie de los granos. Asimismo, no aumenta significativamente su tamaño. La película formada con el depósito del precursor durante 25 min presentó un grosor variable que no excede los 50 nm, como fue observado en la micrografía aumentada del recubrimiento sobre un grano individual (figura 4.3.2). Por lo tanto, se puede afirmar que el recubrimiento de hematita en este caso está formado por una película muy delgada.

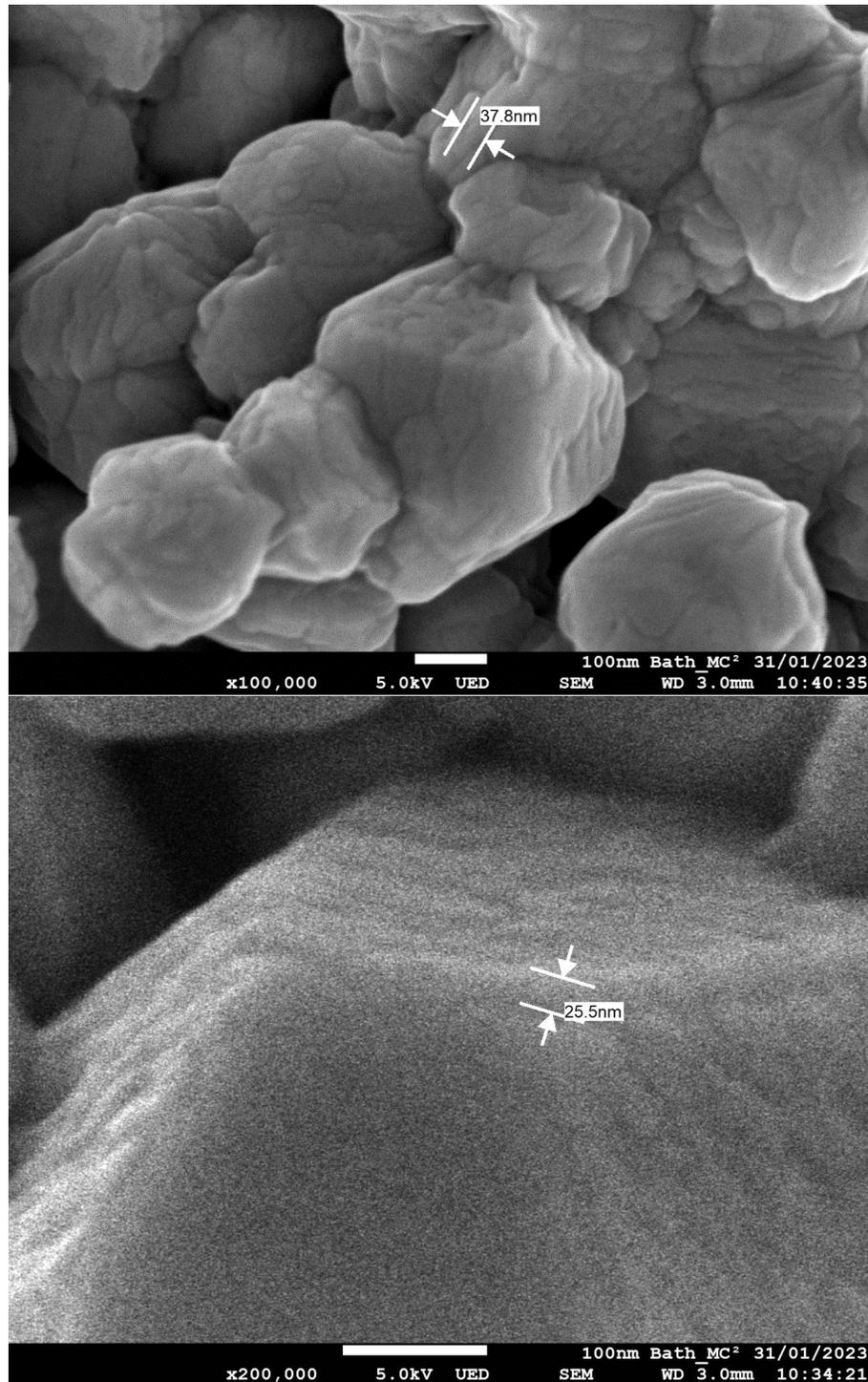


Figura 4.3.2. Micrografías FESEM del recubrimiento de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formado con un depósito del precursor de 25 min y tratamiento térmico a 550 °C en aire por 1 h sobre el sustrato cerámico **Sb1**.

El estudio de EDS de la sección transversal sobre los substratos con recubrimiento (figura 4.3.3), donde se muestra un mapeo elemental de hierro, así como el registro de la señal del mismo elemento a lo largo de una línea que cruza a través del material, mostró que los granos cerámicos recubiertos con hematita forman una capa fotoactiva en la superficie del fotoelectrodo con un grosor de aproximadamente 3 μm . Es importante destacar que la longitud de difusión de huecos en la hematita se estima en 2-4 nm, y la región superficial de agotamiento formada en la interfaz entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y el electrolito tiene alrededor de 7 nm [39]. Un recubrimiento delgado de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un espesor inferior a 50 nm, que se forma sobre un grano de SnO_2 , facilita la difusión de huecos fotogenerados sin recombinación hacia la superficie del fotoelectrodo, mientras que los electrones se desplazan hacia el grano conductor. Asimismo, la capa activa del fotoelectrodo obtenido, con un grosor de 3 μm y un relieve tridimensional (3D) creado por granos con tamaños comparables a la longitud de onda de la luz visible, asegura una buena absorción de la radiación solar. Como resultado, esta arquitectura del fotoelectrodo obtenido asegura una alta fotorespuesta.

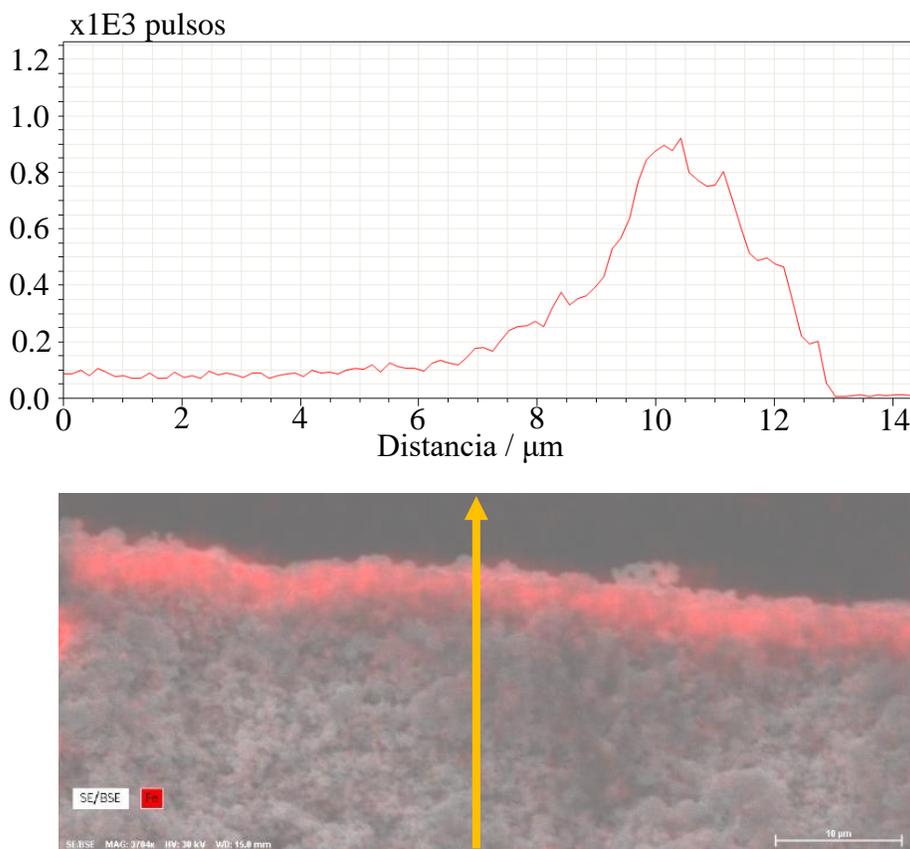


Figura 4.3.3. Mapeo elemental EDS de la sección transversal del substrato con recubrimiento y el registro de la señal de Fe a través de una línea que atraviesa el material

Por otro lado, en la figura 4.3.4 se muestra una micrografía de las cerámicas fabricadas con 0% de niobio (inciso a) y con 0.5% de niobio (inciso b) donde es posible apreciar que la adición de este elemento disminuye el tamaño de grano y la porosidad. Esto podría explicar la disminución en la fotocorriente del fotoelectrodo que fue anteriormente descrita en la sección 4.2, dado que una menor porosidad puede resultar en una capa fotoactiva más delgada. Si bien en la literatura existe, hasta el mayor de nuestro conocimiento, poca información relacionada con el uso de los dopantes utilizados en este trabajo en conjunto, para una cerámica de SnO_2 , el uso de Nb en SnO_2 ha mostrado resultados variables aumentando o disminuyendo el tamaño de grano, así como aumentando o disminuyendo la conductividad de la cerámica [116-121].

Finalmente es importante, indagar sobre si las diferencias en la respuesta fotoelectroquímica de los fotoelectrodos pudieran deberse a los cambios en la morfología de la superficie de los fotoelectrodos, provocados por su exposición a altas temperaturas. En la figura 4.3.5 se muestra la comparación entre el fotoelectrodo de hematita formado sobre la cerámica **Sb1** con el tratamiento térmico de 550 °C por 1 h y el que recibió tratamiento térmico de 1000 °C por 10 min. Como es posible observar en las imágenes, ninguna diferencia notable es evidente. Los estudios eléctricos de los substratos que fueron realizados después del tratamiento térmico de 500 y 1000 °C en aire tampoco revelaron un cambio notable en su conductividad. Todo esto permite concluir que los substratos cerámicos resisten tratamientos térmicos a temperaturas en el rango de 700 a 1000 °C sin cambios notables en la morfología de su superficie.

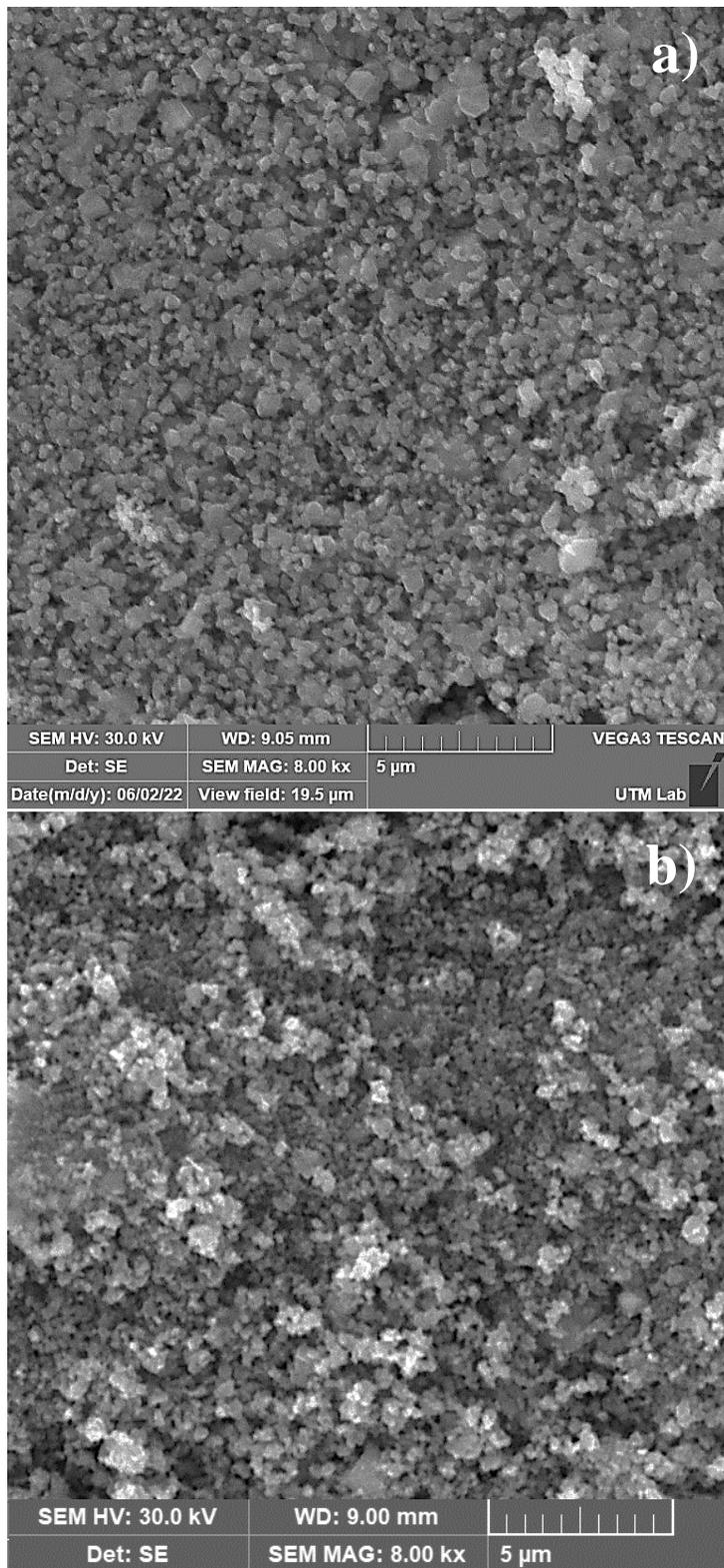


Figura 4.3.4. Micrografías de los substratos cerámicos sin recubrimiento: a) cerámica de composición 0.2%CuO-1% Sb_2O_5 -98.8% SnO_2 ; b) cerámica de composición 0.5% Nb_2O_5 -0.2%CuO-1% Sb_2O_5 -98.3% SnO_2 .

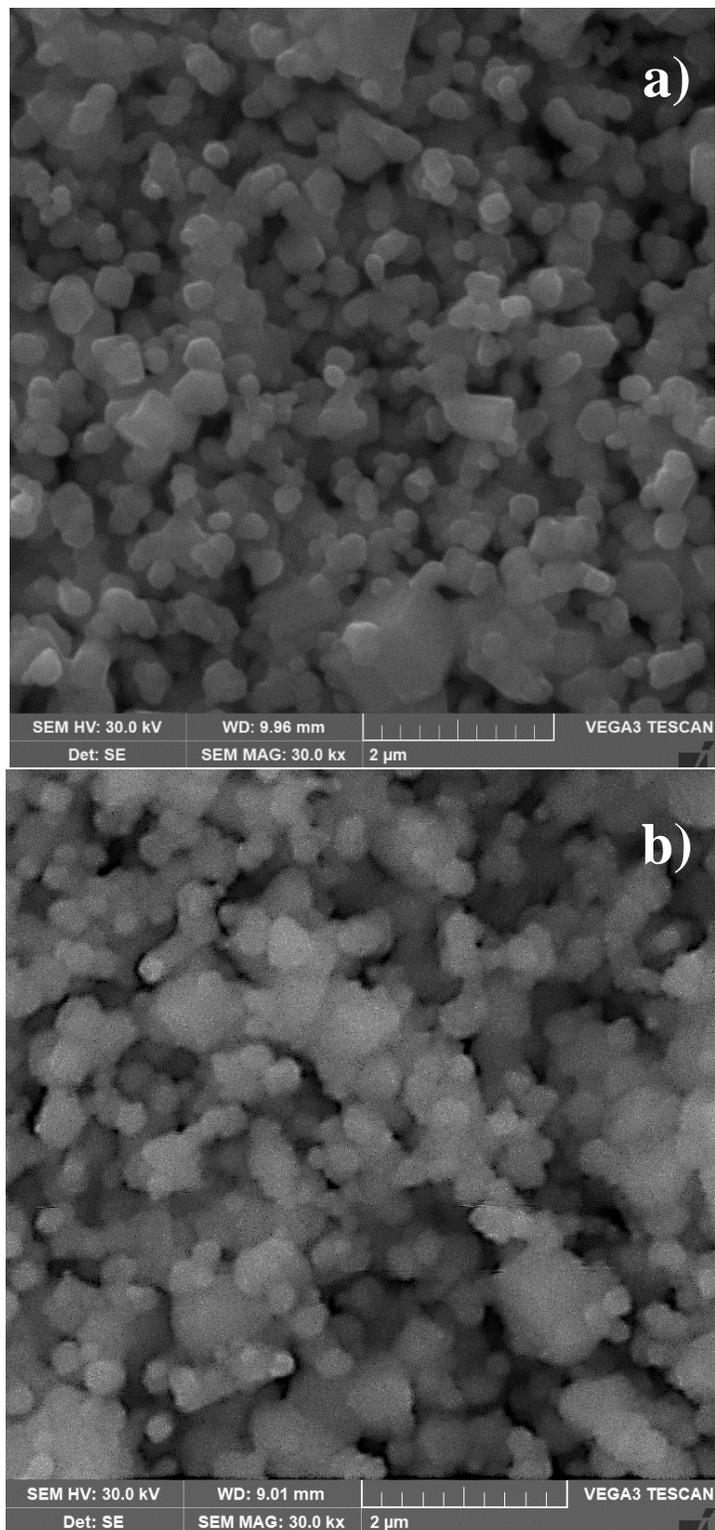


Figura 4.3.5. Micrografías de fotoelectrodos de hematita formados sobre cerámica **Sb1** con tratamiento térmico: a) 550 °C por 1 h; b) 1000 °C por 10 min. Tasa de enfriamiento/calentamiento de 5 °C/min

Todo esto permite concluir que los fotoelectrodos cerámicos reportados son porosos y con geometría 3D nanoestructurada formada por la aglomeración de granos con una capa fotoactiva de 3 micras que resisten tratamientos térmicos a temperaturas en el rango de 700 a 1000 °C sin cambios notables en la morfología. Por otro lado, la adición de Nb₂O₅ en un porcentaje molar de 0.5 disminuye el tamaño de grano y la porosidad.

4.4 Difracción de rayos X

La estructura de los fotoelectrodos obtenidos y substratos cerámicos sin recubrimiento de hematita, fue investigada mediante el análisis de difracción de rayos X. Los datos correspondientes al fotoelectrodo de hematita formado sobre el substrato de 0.2%CuO-1%Sb₂O₅-98.8%SnO₂ con el tratamiento térmico a 550 °C durante 1 hora en aire se presentan en la figura 4.4.1a. Para comparación, en la figura 4.4.1b se muestran los datos de difracción de rayos X obtenidos para este substrato sin recubrimiento de hematita.

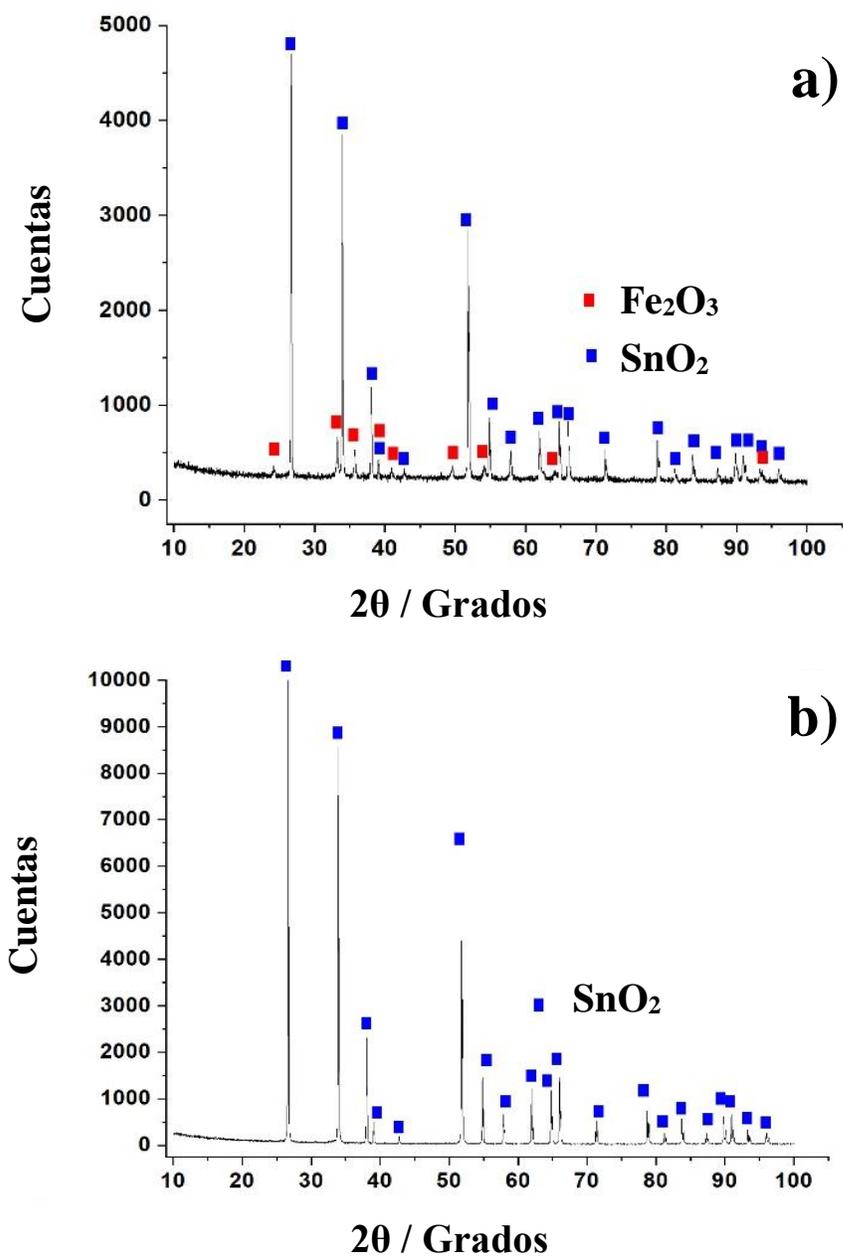


Figura 4.4.1. Patrón de difracción de rayos X obtenido sobre sustratos 0.2%CuO-1% Sb_2O_5 -98.8% SnO_2 : a) con recubrimiento de Fe_2O_3 crecido por MOCVD durante 60 minutos con tratamientos de 550 °C durante 1 h y b) sin recubrimiento.

En ambos casos se observó la presencia de la fase tetragonal del SnO_2 , lo que sugiere que esta fase se origina en el sustrato debido a la naturaleza policristalina de la cerámica utilizada a base de óxido de estaño. Otras fases cristalinas asociadas al óxido de cobre o de antimonio no fueron detectadas, muy probablemente debido a la baja concentración de dopajes correspondientes (0.2% molar de CuO y 1% molar de Sb_2O_5) utilizados para la formación del sustrato, que se encuentra debajo de la capacidad de detección del difractómetro.

La presencia de hematita fue confirmada mediante el análisis con rayos X únicamente en los fotoelectrodos formados con el depósito del precursor de hematita durante 60 minutos (fig. 4.4.1, inciso a). En el caso de los fotoelectrodos obtenidos por la misma ruta tecnológica, pero con el depósito del precursor durante 25 minutos, no se registró la señal de hematita; solo se detectó la fase tetragonal del SnO_2 , que se origina en el sustrato. En este caso, el patrón de difracción de rayos X para los fotoelectrodos con el recubrimiento de hematita depositados durante 25 minutos es similar al de la cerámica sin recubrimiento que se muestra en la figura 4.4.1b.

Estos datos sugieren que el recubrimiento de hematita formado durante 25 minutos es demasiado delgado como para que su débil señal sea detectada por el difractómetro. Además, la accidentada y compleja geometría provocada por el relieve 3D formado con la aglomeración de granos dificulta la detección de la señal mediante métodos comúnmente utilizados para películas delgadas, como la difracción de rayos X, como se ha reportado anteriormente en [51, 56], donde ninguna señal fue observada en recubrimientos de grosor similar. Sin embargo, la apariencia rojiza típica de la hematita que se observa en los fotoelectrodos obtenidos sugiere su presencia en los recubrimientos formados durante 25 minutos. Además, la presencia de hematita en los fotoelectrodos obtenidos con el depósito durante 25 minutos se confirma mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, cuyos datos se presentan en la sección siguiente.

4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Para estudiar las propiedades fisicoquímicas de la superficie de los fotoelectrodos y comprobar la difusión de átomos de Sn hacia la hematita desde el sustrato cerámico durante los tratamientos térmicos, se llevó a cabo el análisis de materiales obtenidos mediante XPS. Al inicio, fueron investigados los fotoelectrodos de hematita crecidos durante 25 min por MOCVD, los cuales recibieron tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 h y posteriormente fueron sometidos a tratamientos térmicos rápidos a 750 °C durante 4, 10 y 16 min. Para comparación, también se obtuvieron datos de XPS para el fotoelectrodo tratado térmicamente durante 1 hora en aire a una temperatura de 550 °C, la cual resulta

insuficiente para la difusión de Sn en la hematita [61, 62, 66, 112]. Los datos correspondientes se presentan en las figuras 4.5.1 a 4.5.3.

Los espectros generales correspondientes al sondeo completo realizado sobre todas las muestras se muestran en la figura 4.5.1. Se observaron claramente las señales correspondientes al hierro, estaño y oxígeno, los principales elementos de nuestros fotoelectrodos. Como se aprecia en la figura 4.5.1a, las curvas registradas para las muestras obtenidas con diferentes tiempos (4, 10 y 16 min) de tratamiento a 750 °C tienen una forma muy similar. Sus señales correspondientes registradas en mayor resolución se presentan en las figuras 4.5.2-4.5.3.

La figura 4.5.2a muestra las señales de Fe obtenidas para las muestras formadas con tratamientos térmicos a 550 °C (1 h), seguidos de un tratamiento adicional a 750 °C durante diferentes tiempos: 4, 10 y 16 minutos. Para comparación, la señal correspondiente a la muestra formada a la temperatura máxima de 550 °C durante 1 hora se muestra en la figura 4.5.2b. Ambas señales de Fe2p (Fig. 4.5.2a y Fig. 4.5.2b) contienen dos picos prominentes centrados alrededor de 710 eV y 724 eV, los cuales son típicos del óxido de hierro, α -Fe₂O₃ [122-129]. En el caso del fotoelectrodo formado a la temperatura máxima de 550 °C (Fig. 4.5.2b), también se observan claramente dos picos satélites alrededor de 733 y 719 eV. Según la literatura, el pico observado alrededor de 719 eV (Fig. 4.5.2b) es evidencia de la presencia de especies Fe³⁺ en la superficie del fotoelectrodo [122, 124-129].

En el caso del fotoelectrodo formado a la temperatura máxima de 750 °C, se observa un aumento en la señal de Fe alrededor de 716 eV (Fig. 4.5.2a), fenómeno que no se observa a estos valores de energía en la señal registrada para el fotoelectrodo obtenido a 550 °C (Fig. 4.5.2b). Este aumento en la señal de Fe alrededor de 716 eV (Fig. 4.5.2a) se puede considerar como evidencia de la incorporación de Sn en la hematita en los fotoelectrodos obtenidos a 750 °C, ya que, según la literatura [126], la introducción de Sn se manifiesta con un pico a 715.8 eV. En los fotoelectrodos preparados a la temperatura máxima de 550 °C, la penetración de los átomos de Sn en la hematita no ocurre debido a la temperatura de tratamiento relativamente baja [61, 62, 66, 112], como ya ha sido mencionado.

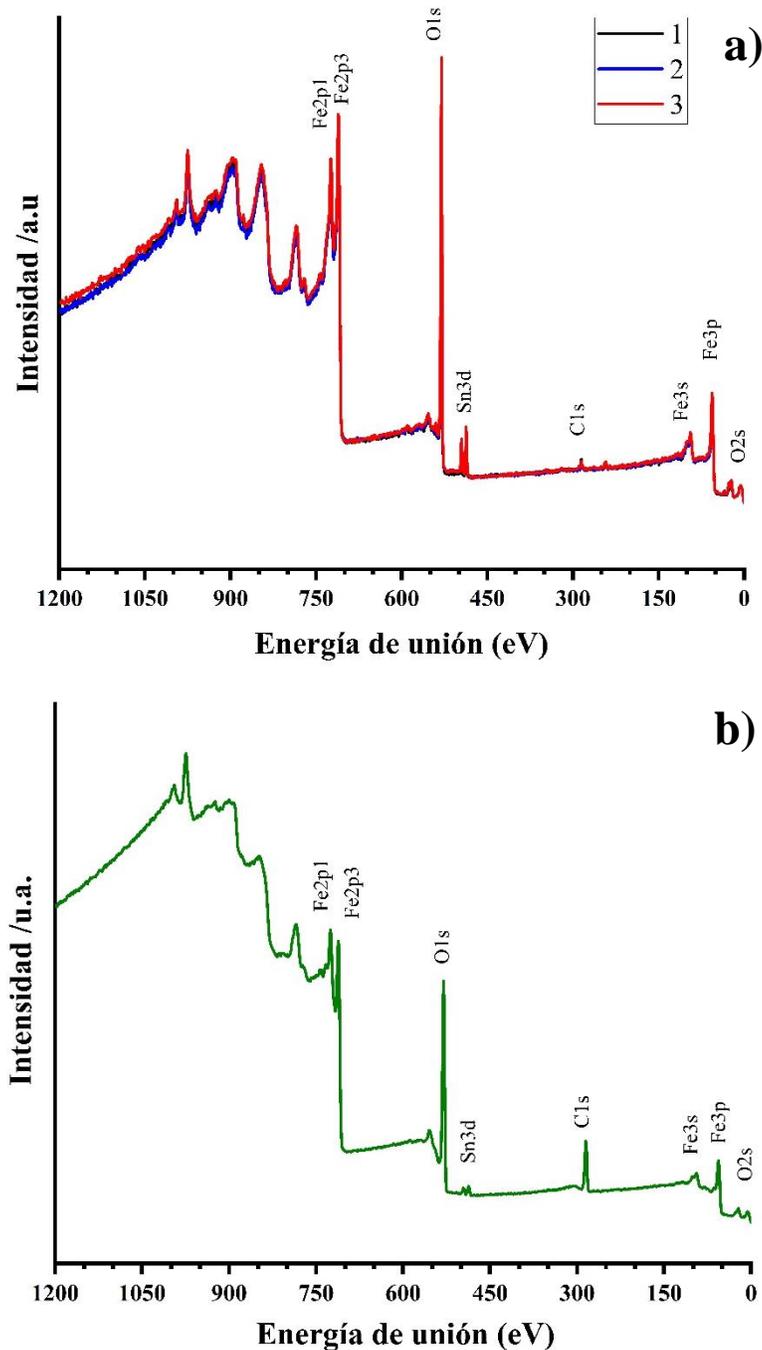


Figura 4.5.1. Espectro general de XPS para los fotoelectrodos de hematita, obtenidos por las siguientes rutas: (a) depósito de precursor de hematita durante 25 minutos con tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora, más un tratamiento rápido adicional a temperatura de 750 °C durante diferentes intervalos de tiempo: 4 minutos (curva 1), 10 minutos (curva 2) y 16 minutos (curva 3). (b) Depósito de precursor de hematita durante 60 minutos; tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora.

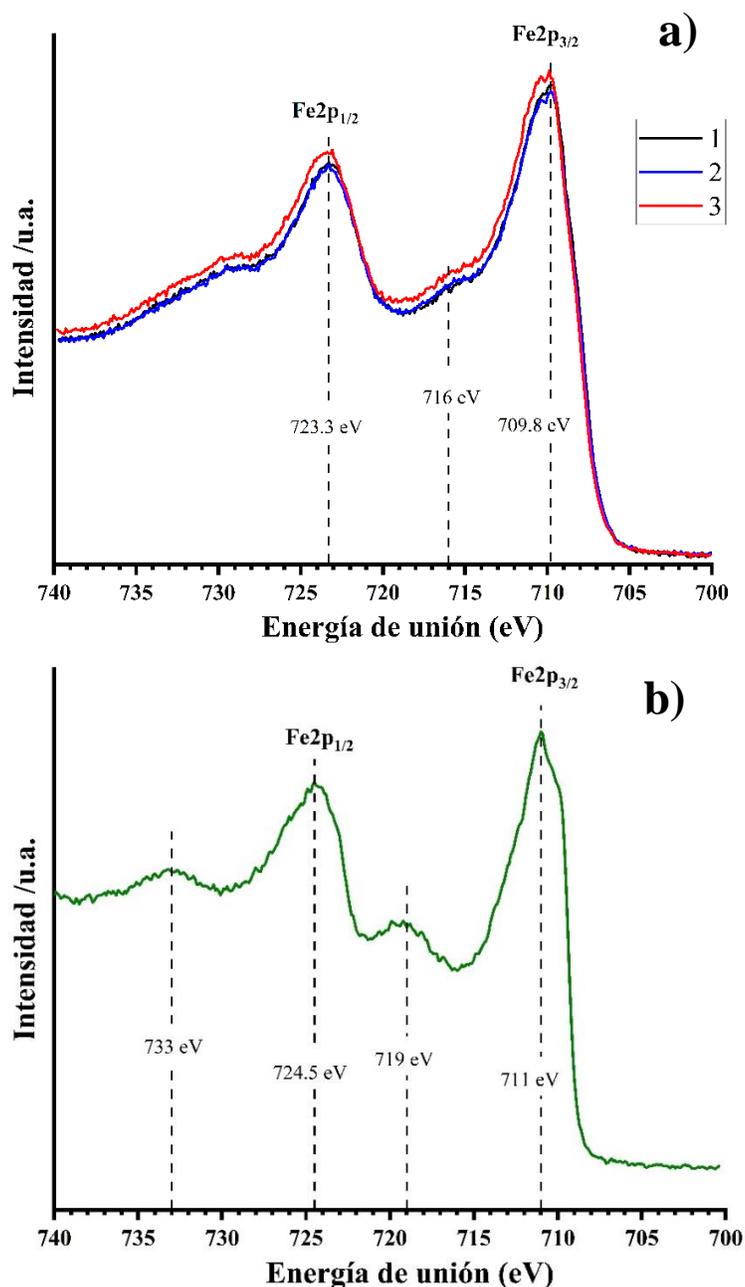


Figura 4.5.2. Señales de Fe2p de los fotoelectrodos de hematita, obtenidos por: a) depósito del precursor de hematita durante 25 minutos y un tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora más un tratamiento adicional rápido a temperatura de 750 °C durante diferentes intervalos de tiempo: 4 minutos (curva 1), 10 minutos (curva 2) y 16 minutos (curva 3); b) depósito de precursor de hematita durante 60 minutos y con tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora.

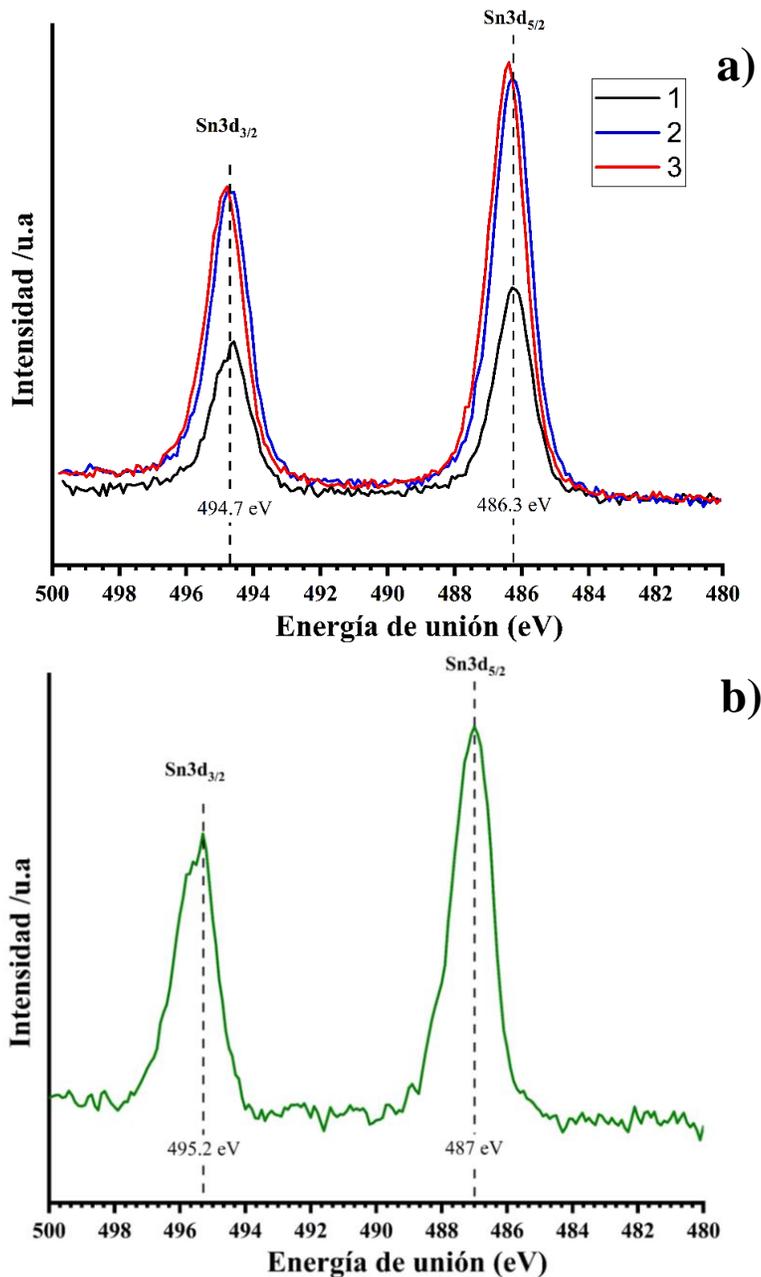


Figura 4.5.3. Señales Sn3d registradas para los fotoelectrodos de hematita formados con diferentes tratamientos térmicos en aire realizados por las siguientes rutas: a) depósito de precursor de hematita durante 25 minutos y tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora más un tratamiento adicional rápido a temperatura de 750 °C durante diferentes intervalos de tiempo: 4 minutos (curva 1), 10 minutos (curva 2) y 16 minutos (curva 3); b) depósito de precursor de hematita durante 60 minutos; tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora.

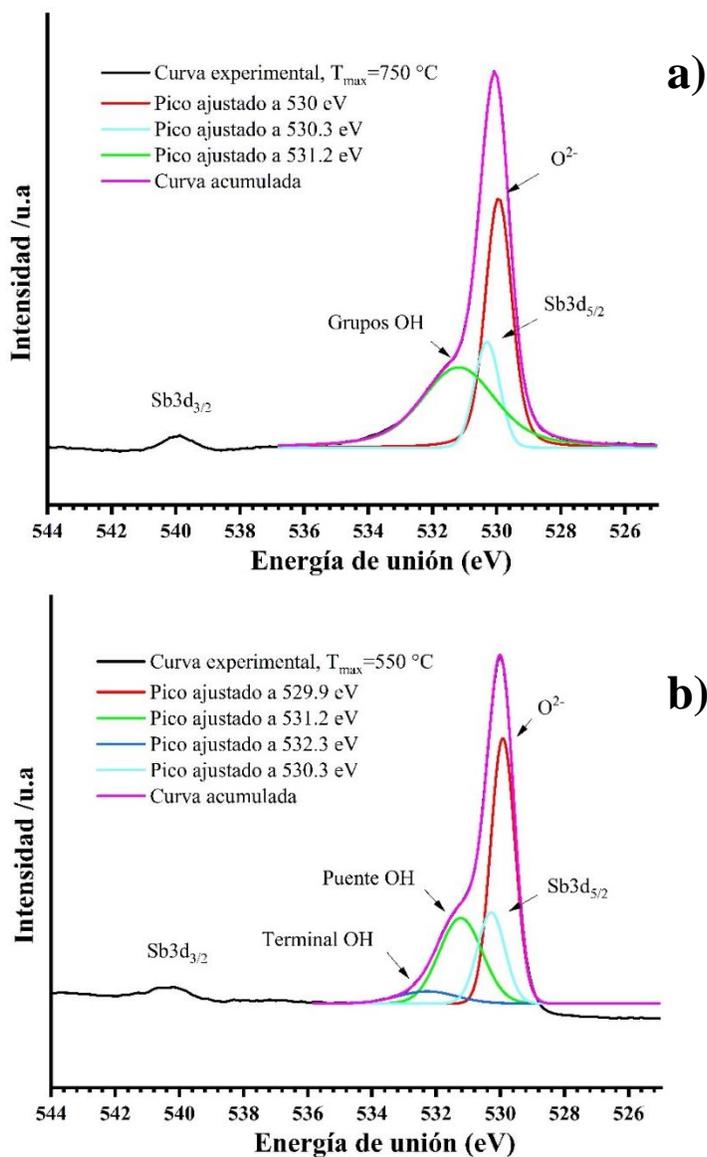


Figura 4.5.4. Las señales Sb3d y O1s registradas para los fotoelectrodos de hematita formados con diferentes tratamientos térmicos en aire realizados por las siguientes rutas: a) depósito de precursor de hematita durante 25 minutos; tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora; un tratamiento adicional rápido a temperatura de 750 °C por 10 min b) el depósito de precursor de hematita durante 60 minutos con tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora.

Las señales de Sn registradas en la superficie de los fotoelectrodos de hematita que fueron formados a temperaturas de 750 °C y 550 °C se presentan en la figura 4.5.3a y la figura 4.5.3b, respectivamente. En ambos casos, las señales contienen dos picos prominentes centrados en energías alrededor de 495 y 487 eV. Estos aumentos de señal corresponden a los picos Sn 3d_{3/2} y Sn 3d_{5/2}, observados para SnO₂ y SnO [123]. Su existencia puede estar relacionada con los átomos de Sn incorporados en la red cristalina de hematita, pero también podría ser causada por óxidos de estaño presentes en el sustrato, en la cerámica CuO-Sb₂O₅-SnO₂. Considerando que estos picos se observan claramente en los fotoelectrodos formados a una temperatura de 550 °C, es posible suponer que la contribución del sustrato domina sobre la de los átomos de Sn incorporados en el recubrimiento de Fe₂O₃.

Las señales de Sb3d y O1s registradas para los fotoelectrodos formados a una temperatura de 750 °C se muestran en la figura 4.5.4a. Es posible observar que las señales se superponen a energías menores de 535 eV. La descomposición de la señal con tres picos muestra la posición del pico Sb3d_{5/2} a 530.3 eV y las posiciones de los picos del oxígeno alrededor de los 530 eV y de los grupos OH alrededor de 531.3 eV. Asimismo, aparece un pico alrededor de los 539.9 eV correspondiente a Sb3d_{3/2} lo que corresponde a los datos de la literatura [62]. Sin embargo, la presencia de los picos Sb3d podría originarse en los óxidos del sustrato, como se observa en la gráfica deconvolucionada 4.5.4b, correspondiente a una muestra de hematita tratada a 550 °C por 1 h, donde aparecen picos similares.

Así, los datos de XPS confirman la presencia de átomos de Sn en el recubrimiento de hematita para los fotoelectrodos formados a la temperatura máxima de 750 °C y muestran su ausencia en el caso de los fotoelectrodos obtenidos a 550 °C.

5. CONCLUSIONES

Fueron obtenidos los fotoelectrodos de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) crecidos mediante la técnica de MOCVD, y se examinó la posibilidad de dopar este recubrimiento con los elementos Sn, Sb y Nb desde sustratos cerámicos mediante tratamientos térmicos en aire a diferentes temperaturas entre 550 y 1000 °C. Se emplearon sustratos cerámicos con las siguientes composiciones (% molar): $0.2\text{CuO-X}_1\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-(99.8-X}_1\text{)SnO}_2$ y $\text{X}_2\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-0.2CuO-1Sb}_2\text{O}_5\text{-(98-X}_2\text{)SnO}_2$, con variados contenidos de Sb_2O_5 ($\text{X}_2= 0.5\text{-}2$) y Nb_2O_5 ($\text{X}_1= 0.05\text{-}5$). Los resultados principales de este estudio fueron reportados en el congreso internacional “XVI-International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum (XVI-ICSMV)”. El estudio de los fotoelectrodos obtenidos demostró que:

1. La fotocorriente en los fotoelectrodos obtenidos depende de la temperatura máxima del tratamiento térmico en aire y del tiempo de exposición de la muestra a esta temperatura. La más alta fotorepuesta de 0.64 mA/cm^2 registrada a 1.23 V vs. RHE bajo radiación AM1.5G en 1 M de NaOH, se observa en los fotoelectrodos con el sustrato cerámico de composición $0.2\% \text{CuO-1}\% \text{Sb}_2\text{O}_5\text{-98.8}\% \text{SnO}_2$ preparados con un tratamiento térmico en aire durante 0 minutos a una temperatura máxima de 800 °C , con una tasa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min . Su fotorepuesta supera en un 68% lo reportado en [51, 56]. Al aumentar la temperatura máxima o el tiempo de exposición de la muestra, la fotocorriente disminuye.

2. La influencia de la temperatura máxima y el tiempo de exposición en la fotocorriente de los fotoelectrodos se relaciona con el dopaje del recubrimiento de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con átomos de Sn desde un sustrato a altas temperaturas. El análisis de XPS realizado en los fotoelectrodos de hematita formados sobre los sustratos de $0.2\% \text{CuO-1}\% \text{Sb}_2\text{O}_5\text{-98.8}\% \text{SnO}_2$ revela la presencia de Sn en el recubrimiento fotocatalítico de las muestras que fueron sometidas a tratamientos térmicos a 750 °C durante 4, 10 y 16 minutos. Sin embargo, la presencia de Sn en el recubrimiento de hematita no se observa en los fotoelectrodos formados con tratamiento térmico a 550 °C durante 1 hora.

3. La variación del contenido del antimonio en los sustratos cerámicos con la composición de $0.2\% \text{CuO-X}\% \text{Sb}_2\text{O}_5\text{-(99-X)}\% \text{SnO}_2$ ($\text{X}=0.5, 1, 1.5$ en porcentaje molar) no influye notablemente en la fotocorriente de los fotoelectrodos correspondientes que fueron preparados con un tratamiento térmico a 550 °C (1 h), seguido por un segundo tratamiento rápido de 10 min a 750 °C en aire. Las fotorepuestas correspondientes de estos fotoelectrodos no muestran cambios mayores al 11% al variar el contenido de antimonio entre 0.5 % mol y 1.5 % mol . La fotocorriente más alta (0.57 mA/cm^2 a 1.23 V vs RHE bajo radiación AM1.5G) se

observa en los fotoelectrodos formados sobre substratos 0.2%CuO-1%Sb₂O₅-98.8%SnO₂.

4. La adición de Nb₂O₅ a la composición de la cerámica para preparar los substratos de XNb₂O₅-0.2%CuO-1%Sb₂O₅-(99-X)%SnO₂ con X=0, 0.05, 0.1, 0.5 en porcentaje molar, resultó en un ligero aumento de la conductividad para concentración de 0.05% y la posterior disminución de la conductividad del substrato, siendo de 195, 83 y 17 S/m respectivamente.

5. La fotorespuesta de los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre los substratos cerámicos Nb₂O₅-CuO-Sb₂O₅-SnO₂ disminuye con el aumento del contenido de Nb arriba de 0.05%, lo que puede estar relacionado con la disminución de la conductividad del substrato y la redistribución correspondiente del voltaje aplicado entre el substrato y el recubrimiento de hematita, así como por la disminución de la capa fotoactiva. La fotocorriente más alta (0.48 mA/cm² a 1.23 V vs RHE bajo radiación AM1.5G) se observa en los fotoelectrodos de hematita fabricados sobre substratos de composición 0.05%Nb₂O₅-0.2%CuO-1%Sb₂O₅ - 98.75%SnO₂, los cuales fueron preparados con un tratamiento térmico a 550 °C durante 1 hora, seguido por un segundo tratamiento rápido de 10 minutos a 750 °C en aire.

6. La fase romboédrica del óxido de hierro (α -Fe₂O₃) en los fotoelectrodos de hematita, crecidos durante tiempos de depósito de 60 minutos, así como la fase tetraédrica del óxido de estaño en el substrato, se confirman mediante el análisis de difracción de rayos X. Las fases relacionadas con el óxido de cobre y antimonio no son detectadas, ya que la cantidad presente está por debajo de la sensibilidad del equipo. Asimismo, la presencia de hematita para tiempos de depósito de 25 minutos no se detecta debido a la morfología compleja y la delgadez del recubrimiento.

7. Los substratos cerámicos resisten distintos tratamientos térmicos a temperaturas en el rango de 700 a 1000 °C sin cambios notables en su morfología y conductividad.

6. REFERENCIAS

- [1] “Consumo de energía eléctrica (kWh per cápita)”, World Bank Open Data. Consultado: el 26 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.ELEC.KH.PC?end=2019&start=1960>.
- [2] P. Malanima, “World Energy Consumption A Database 1820-2020”. Center for History and Economics, 2022. [En línea]. Disponible en: [https://histecon.fas.harvard.edu/energyhistory/DATABASE\(WEC\)WithEmissions\(MALANIMA2022\).pdf](https://histecon.fas.harvard.edu/energyhistory/DATABASE(WEC)WithEmissions(MALANIMA2022).pdf).
- [3] U. Nations, “Población | Naciones Unidas”, United Nations. Consultado: el 28 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.un.org/es/global-issues/population>.
- [4] “The Sustainable Development Goals Report 2020”. Consultado: el 26 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: https://unstats.un.org/sdgs/report/2020/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2020_Spanish.pdf.
- [5] C. Johnson, “Informe: El acceso universal a la energía sostenible seguirá siendo inalcanzable, a menos que se aborden las desigualdades”. Consultado: el 26 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.who.int/es/news/item/07-06-2021-global-launch-tracking-sdg7-the-energy-progress-report>.
- [6] A. F. Alhajji, “U.s. Energy Policy and the Invasion of Iraq: Does Oil Matter?”, *The Journal of Energy and Development*, vol. 29, núm. 2, pp. 209–232, 2004.
- [7] M. Eddy, “Why Germany Can’t Just Pull the Plug on Russian Energy”, *The New York Times*, el 5 de abril de 2022. Consultado: el 26 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.nytimes.com/2022/04/05/business/germany-russia-oil-gas-coal.html>.
- [8] “Llegar a cero emisiones netas de carbono para 2050, ¿es posible? | Noticias ONU”. Consultado: el 26 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://news.un.org/es/story/2019/10/1464591>.
- [9] U. Nations, “El Acuerdo de París”. Consultado: el 28 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://unfccc.int/es/acerca-de-las-ndc/el-acuerdo-de-paris>.
- [10] U. Nations, “Acuerdo de París”. 2015. [En línea]. Disponible en: https://unfccc.int/sites/default/files/spanish_paris_agreement.pdf.

- [11] L. Nathan S. y G. Crabtree, “Basic Research Needs for Solar Energy Utilization”, U.S. Department of Energy, Washington DC, abril de 2005. [En línea]. Disponible en: http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/SEU_rpt.pdf.
- [12] E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A. A. Adelodun, y K.-H. Kim, “Solar energy: Potential and future prospects”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 894–900, febrero de 2018.
- [13] B. Machol y S. Rizk, “Economic value of U.S. fossil fuel electricity health impacts”, *Environment International*, vol. 52, pp. 75–80, febrero de 2013.
- [14] K. Ardani, P. Denholm, T. Mai, R. Margolis, E. O’Shaugh, T. Silverman y J. Zuboy, “Solar Futures Study”, U.S. Department of Energy, septiembre de 2021.
- [15] “Results The Lens - Free & Open Patent and Scholarly Search”, The Lens - Free & Open Patent and Scholarly Search. Consultado: el 8 de junio de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.lens.org/lens>.
- [16] P. Carreño King, “La industria solar fotovoltaica y fototérmica en México”, ProMéxico, Ciudad de México, 2017.
- [17] A. Badgett, W. Xi, y M. Ruth, “The Potential for Electrons to Molecules Using Solar Energy”, NREL/TP-6A20-78719, 1819945, MainId:32636, septiembre de 2021.
- [18] Furat Dawood, “Hydrogen production for energy: An overview”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 3847–3869, enero de 2020.
- [19] L. Fan, Z. Tu, y S. H. Chan, “Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review”, *Energy Reports*, vol. 7, pp. 8421–8446, noviembre de 2021.
- [20] Y.-K. Park, J.-M. Ha, S. Oh, y J. Lee, “Bio-oil upgrading through hydrogen transfer reactions in supercritical solvents”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 404, p. 126527, enero de 2021.
- [21] S. Shiva Kumar y H. Lim, “An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production”, *Energy Reports*, vol. 8, pp. 13793–13813, noviembre de 2022.
- [22] M. Ruth, P. Jadun, N. Gilroy, E. Connelly, R. Boardman, A. J. Simon, A. Elgowainy y J. Zuboy, “The Technical and Economic Potential of the H₂@Scale Hydrogen Concept within the United States”, NREL/TP--6A20-77610, 1677471, MainId:29536, octubre de 2020.

- [23] S. van Renssen, “The hydrogen solution?”, *Nature Climate Change*, vol. 10, núm. 9, Art. núm. 9, septiembre de 2020.
- [24] E. Connelly, M. Penev, A. Milbrandt, B. Roberts, N. Gilroy, y M. Melaina, “Resource Assessment for Hydrogen Production”, NREL/TP-5400-77198, 1660128, MainId:26144, julio de 2020.
- [25] H. Ishaq y I. Dincer, “Comparative assessment of renewable energy-based hydrogen production methods”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 135, p. 110192, enero de 2021.
- [26] L. Mastropasqua, I. Pecenati, A. Giostri, y S. Campanari, “Solar hydrogen production: Techno-economic analysis of a parabolic dish-supported high-temperature electrolysis system”, *Applied Energy*, vol. 261, p. 114392, marzo de 2020.
- [27] Vishnu Kumar Budama, J. P. Rincon Duarte, M. Roeb, y C. Sattler, “Potential of solar thermochemical water-splitting cycles: A review”, *Solar Energy*, vol. 249, pp. 353–366, enero de 2023.
- [28] R. Van De Krol y M. Grätzel, Eds., *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, *Electronic Materials: Science & Technology*, vol. 102. Boston, MA: Springer US, 2012.
- [29] B. D. James, G. N. Baum, J. Perez, y K. N. Baum, “Technoeconomic Analysis of Photoelectrochemical (PEC) Hydrogen Production”, 1218403, diciembre de 2009.
- [30] “Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan”, U.S. Department of Energy, 2012.
- [31] A. Fujishima y K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *Nature*, vol. 238, núm. 5358, Art. núm. 5358, julio de 1972,
- [32] J. L. Young, M. A. Steiner, H. Döscher, R. M. France, J. A. Turner, y T. G. Deutsch, “Direct solar-to-hydrogen conversion via inverted metamorphic multi-junction semiconductor architectures”, *Nature Energy*, vol. 2, núm. 4, Art. núm. 4, marzo de 2017.
- [33] Y. Wang, J. Schwartz, J. Gim, R. Hovden, y Z. Mi, “Stable Unassisted Solar Water Splitting on Semiconductor Photocathodes Protected by Multifunctional GaN Nanostructures”, *ACS Energy Letters*, vol. 4, núm. 7, pp. 1541–1548, julio de 2019.

- [34] B. AlOtaibi, M. Harati, S. Fan, H. P. T Nguyen, M. G. Kibria y Z. Mi, “High efficiency photoelectrochemical water splitting and hydrogen generation using GaN nanowire photoelectrode”, *Nanotechnology*, vol. 24, núm. 17, p. 175401, abril de 2013.
- [35] X. Peng, C. Pi, X. Zhang, S. Li, K. Huo, y P. K. Chu, “Recent progress of transition metal nitrides for efficient electrocatalytic water splitting”, *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 3, núm. 2, pp. 366–381, enero de 2019.
- [36] J. Joo, T. Kim, J. Lee, S.-I. Choi, y K. Lee, “Morphology-Controlled Metal Sulfides and Phosphides for Electrochemical Water Splitting”, *Advanced Materials*, vol. 31, núm. 14, p. 1806682, 2019.
- [37] Y. Yang, S. Niu, D. Han, T. Liu, G. Wang, y Y. Li, “Progress in Developing Metal Oxide Nanomaterials for Photoelectrochemical Water Splitting”, *Advanced Energy Materials*, vol. 7, núm. 19, p. 1700555, 2017.
- [38] W. Wang, M. Xu, X. Xu, W. Zhou, y Z. Shao, “Perovskite Oxide Based Electrodes for High-Performance Photoelectrochemical Water Splitting”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, núm. 1, pp. 136–152, 2020.
- [39] K. Sivula, F. Le Formal, y M. Grätzel, “Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes”, *ChemSusChem*, vol. 4, núm. 4, pp. 432–449, 2011.
- [40] Y. Lin, G. Yuan, S. Sheehan, S. Zhou, y D. Wang, “Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities”, *Energy & Environmental Science*, vol. 4, núm. 12, pp. 4862–4869, noviembre de 2011.
- [41] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W.-N. Su, y B.-J. Hwang, “Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges”, *Nanoscale Horizons*, vol. 1, núm. 4, pp. 243–267, junio de 2016.
- [42] D. Zhou y K. Fan, “Recent strategies to enhance the efficiency of hematite photoanodes in photoelectrochemical water splitting”, *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 42, núm. 6, pp. 904–919, junio de 2021.
- [43] Y. Zhang, H. Ji, W. Ma, C. Chen, W. Song, y J. Zhao, “Doping-Promoted Solar Water Oxidation on Hematite Photoanodes”, *Molecules*, vol. 21, núm. 7, Art. núm. 7, julio de 2016.
- [44] Z. Wang, X. Mao, P. Chen, M. Xiao, S. A. Monny, S. Wang, M. Konarova, A. Du y L. Wang, “Understanding the Roles of Oxygen Vacancies in Hematite-Based Photoelectrochemical Processes”, *Angewandte Chemie*, vol. 131, núm. 4, pp. 1042–1046, 2019.

- [45] S. Kment, P. Schmuki, Z. Hubicka, L. Machala, R. Kirchgeorg, N. Liu, L. Wang, K. Lee, J. Olejnicek, M. Cada, I. Gregora y R. Zboril, “Photoanodes with Fully Controllable Texture: The Enhanced Water Splitting Efficiency of Thin Hematite Films Exhibiting Solely (110) Crystal Orientation”, *ACS Nano*, vol. 9, núm. 7, pp. 7113–7123, julio de 2015.
- [46] F. L. Formal, N. Tétreault, M. Cornuz, T. Moehl, M. Grätzel, y K. Sivula, “Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers”, *Chemical Science*, vol. 2, núm. 4, pp. 737–743, 2011.
- [47] K. C. Bedin, D. N. F. Muche, M. A. Melo Jr., A. L. M. Freitas, R. V. Gonçalves, y F. L. Souza, “Role of Cocatalysts on Hematite Photoanodes in Photoelectrocatalytic Water Splitting: Challenges and Future Perspectives”, *ChemCatChem*, vol. 12, núm. 12, pp. 3156–3169, 2020.
- [48] 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, septiembre de 2017.
- [49] A. N. Bondarchuk, M. L. Peter, G. Kissling, E. Madrid, J. Aguilar-Martínez, Z. Rymansaib, P. Iravani, M. Gromboni, L. H. Mascaro, A. Walsh y F. Marken, “Vacuum-annealing induces sub-surface redox-states in surfactant-structured α -Fe₂O₃ photoanodes prepared by ink-jet printing”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 211, pp. 289–295, agosto de 2017.
- [50] A. N. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, S. A. Tomás, y F. Marken, “A hematite photoelectrode grown on porous and conductive SnO₂ ceramics for solar-driven water splitting”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, núm. 36, pp. 19667–19675, julio de 2019.
- [51] A. N. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, F. Marken, L. A. Arellanes-Mendoza, F. Marken, J. Aguilar-Martínez, L. G. Silva-Vidaurre, G. Curiel-Olivares y F. Montejo-Alvaro, “Hematite photoelectrodes grown on porous CuO–Sb₂O₅–SnO₂ ceramics for photoelectrochemical water splitting”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 221, p. 110886, marzo de 2021.
- [52] A. C. Solís, “Influencia de diferentes tratamientos térmicos en el desempeño fotocatalítico de fotoelectrodos de hematita”, Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapán de León, 2022.
- [53] F. Francisco, P. Dias, D. Ivanou, F. Santos, J. Azevedo, y A. Mendes, “Synthesis of Host-Guest Hematite Photoelectrodes for Solar Water Splitting”, *ChemNanoMat*, vol. 5, núm. 7, pp. 911–920, 2019.

- [54] I. Kondofersky, H. K. Dunn, A. Müller, B. Mandlmeier, J. M. Feckl, D. Fattakhova-Rohlfing, C. Scheu, L. M. Peter y T. Bein, “Electron Collection in Host–Guest Nanostructured Hematite Photoanodes for Water Splitting: The Influence of Scaffold Doping Density”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, núm. 8, pp. 4623–4630, marzo de 2015.
- [55] A. Mao, G. Y. Han, y J. H. Park, “Synthesis and photoelectrochemical cell properties of vertically grown α -Fe₂O₃ nanorod arrays on a gold nanorod substrate”, *Journal of Materials Chemistry.*, vol. 20, núm. 11, pp. 2247–2250, marzo de 2010,
- [56] Luis Ángel Arellanes Mendoza, “Fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos cerámicos para la obtención de hidrógeno desde agua usando energía solar”, Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapán de León, 2021. Consultado: el 1 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: http://jupiter.utm.mx/~tesis_dig/14296.pdf
- [57] A. E. Nogueira, M. R. S. Soares, J. B. S. Junior, C. A. O. Ramirez, F. L. Souza, y E. R. Leite, “Discovering a selective semimetal element to increase hematite photoanode charge separation efficiency”, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, núm. 28, pp. 16992–16998, julio de 2019.
- [58] R. Montahaei, S. A. Seyyed Ebrahimi, A. Yourdkhani, y R. Poursalehi, “Photoelectrochemical properties of butane flame-treated niobium-doped hematite thin films grown by the liquid-phase deposition method”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 894, p. 162428, febrero de 2022.
- [59] T.-P. Ruoko, A. Hiltunen, T. Livonen, R. Ulkuniemi, K. Lahtonen, H. Ali-Löyty, K. Mizohata, M. Valden, M. Leskelä y N. V. Tkachenko, “Charge carrier dynamics in tantalum oxide overlayers and tantalum doped hematite photoanodes”, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, núm. 7, pp. 3206–3215, 2019.
- [60] J. D. Desai, P. K. Baviskar, K. N. Hui, y H. M. Pathan, “Quadrivalently Doped Hematite Thin Films for Solar Water Splitting”, *ES Energy & Environment*, vol. 2, núm. 3, pp. 21–30, diciembre de 2018.
- [61] K. C. Bedin, A. L. M. Freitas, A. Tofanello, I. Rodríguez-Gutiérrez, y F. L. Souza, “Revealing the synergy of Sn insertion in hematite for next-generation solar water splitting nanoceramics”, *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, vol. 2, núm. 5, pp. 204–227, 2020.
- [62] A. Annamalai, R. Sandström, E. Gracia-Espino, N. Boulanger, J.-F. Boily, I. Mühlbacher, A. Shchukarev y T. Wagberg, “Influence of Sb⁵⁺ as a Double Donor on Hematite (Fe³⁺) Photoanodes for Surface-Enhanced Photoelectrochemical

Water Oxidation”, ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 10, núm. 19, pp. 16467–16473, mayo de 2018.

[63] J. H. Kennedy y K. W. Frese, “Photooxidation of Water at α - Fe₂ O₃ Electrodes”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 125, núm. 5, p. 709, mayo de 1978.

[64] F. C. de Lima, G. R. Schleder, J. B. Souza Junior, F. L. Souza, F. B. Destro, R. H. Miwa, E. R. Leite y A. Fazzio, “Unveiling the dopant segregation effect at hematite interfaces”, Applied Physics Letters, vol. 118, núm. 20, p. 201602, mayo de 2021.

[65] V. M. Aroutiounian et al., “Photoelectrochemistry of semiconductor electrodes made of solid solutions in the system Fe₂O₃–Nb₂O₅”, Solar Energy, vol. 80, núm. 9, pp. 1098–1111, septiembre de 2006.

[66] Y. Fu, C.-L. Dong, W.-Y. Lee, J. Chen, P. Guo, y L. Zhao, “Nb-Doped Hematite Nanorods for Efficient Solar Water Splitting: Electronic Structure Evolution Versus Morphology Alteration”, ChemNanoMat, vol. 2, marzo de 2016.

[67] M. A. Melo, I. M. Brito, J. V. S. B. Mello, P. S. M. Rocha, I. A. A. Bessa, B. S. Archanjo, F. S. Miranda, R. J. Cassella y C. M. Ronconi, “Niobium-doped Hematite Photoanodes Prepared through Low-Cost Facile Methods for Photoelectrochemical Water Splitting”, ChemCatChem, vol. 15, núm. 14, 2023.

[68] B. R. Lima, I. Rodriguez-Gutierrez, N. C. Verissimo, A. Albuquerque, G. T. Santos, J. Bettini y F. I. Souza, “Unraveling the impact of tetravalent and pentavalent ions on the charge dynamics of hematite photoelectrodes for solar water splitting”, Materials Today Chemistry, vol. 34, p. 101784, diciembre de 2023.

[69] H. Zhang, P. Li, H. Zhou, J. Xu, Q. Jiang, J. H. L. Hadden, Y. Wang, M. Wang, S. Chen, F. Xie y D. J. Riley, “Unravelling the synergy of oxygen vacancies and gold nanostars in hematite for the electrochemical and photoelectrochemical oxygen evolution reaction”, Nano Energy, vol. 94, p. 106968, abril de 2022.

[70] E. B. Babatunde, “Solar Radiation, a Friendly Renewable Energy Source”, en Solar Radiation, IntechOpen, 2012. doi: 10.5772/38994.

[71] J. Twidell y T. Weir, Renewable Energy Resources, Tercera. New York: Routledge, 2015. Consultado: el 13 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.routledge.com/Renewable-Energy-Resources/Twidell/p/book/9780415633581>.

[72] “Reference Air Mass 1.5 Spectra”. Consultado: el 12 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>.

[73] “Index of /solar”. Consultado: el 13 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://sbuv.gsfc.nasa.gov/solar/>.

[74] R. de Levie, “The electrolysis of water”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 476, núm. 1, pp. 92–93, octubre de 1999.

[75] M. El-Shafie, “Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review”, *Results in Engineering*, vol. 20, p. 101426, diciembre de 2023.

[76] A. Ursua, L. M. Gandia, y P. Sanchis, “Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends”, *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, núm. 2, pp. 410–426, febrero de 2012.

[77] J. Brauns y T. Turek, “Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review”, *Processes*, vol. 8, núm. 2, Art. núm. 2, febrero de 2020.

[78] K. Sivula y R. van de Krol, “Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion”, *Nature Reviews Materials*, vol. 1, núm. 2, pp. 1–16, enero de 2016.

[79] M. Grätzel, “Photoelectrochemical cells”, *Nature*, vol. 414, núm. 6861, pp. 338–344, noviembre de 2001.

[80] K. G. U. Wijayatha, “5 - Photoelectrochemical cells for hydrogen generation”, en *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*, J. A. Kilner, S. J. Skinner, S. J. C. Irvine, y P. P. Edwards, Eds., en *Woodhead Publishing Series in Energy*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 91–146e.

[81] A. J. Nozik y R. Memming, “Physical Chemistry of Semiconductor–Liquid Interfaces”, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, núm. 31, pp. 13061–13078, enero de 1996.

[82] H. Gerischer, “SEMICONDUCTOR ELECTROCHEMISTRY”, oct. 1968, Consultado: el 5 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://escholarship.org/uc/item/1j13q6jn>

[83] A. J. Nozik, “Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion”, *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 29, núm. Volume 29, pp. 189–222, octubre de 1978.

[84] M. Tomkiewicz y H. Fay, “Photoelectrolysis of water with semiconductors”, *Applied Physics*, vol. 18, núm. 1, pp. 1–28, enero de 1979.

- [85] M. Ahmed y I. Dincer, “A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, núm. 5, pp. 2474–2507, enero de 2019.
- [86] C. S. Tan, K. W. Kemp, M. R. Braun, A. C. Meng, W. Tan, C. E. D. Chidsey, W. Ma, F. Moghadam y P. C. McIntyre, “>10% solar-to-hydrogen efficiency unassisted water splitting on ALD-protected silicon heterojunction solar cells”, *Sustainable Energy Fuels*, vol. 3, núm. 6, pp. 1490–1500, mayo de 2019.
- [87] O. Khaselev y J. A. Turner, “A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting”, *Science*, vol. 280, núm. 5362, pp. 425–427, abril de 1998.
- [88] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, y H. Tributsch, “Efficient Solar Water Splitting, Exemplified by RuO₂-Catalyzed AlGaAs/Si Photoelectrolysis”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, núm. 38, pp. 8920–8924, septiembre de 2000.
- [89] G. Peharz, F. Dimroth, y U. Wittstadt, “Solar hydrogen production by water splitting with a conversion efficiency of 18%”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, núm. 15, pp. 3248–3252, octubre de 2007.
- [90] A. Nakamura, Y. Ota, K. Koike, T. Hidaka, K. Nishioka, M. Sugiyama y K. Fujii, “A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells”, *Applied Physics Express*, vol. 8, núm. 10, p. 107101, septiembre de 2015.
- [91] J. Jia, L. C. Seitz, J. D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J. W. D. Ng, T. Bilir y J. S. Harris, “Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%”, *Nature Communications*, vol. 7, núm. 1, p. 13237, octubre de 2016.
- [92] R. M. Cornell y U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, 2a ed., vol. 15. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. Consultado: el 10 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/CORRREV.1997.15.3-4.533/html>.
- [93] M. Catti, G. Valerio, y R. Dovesi, “Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of α -Fe₂O₃ (hematite)”, *Physical Review B*, vol. 51, núm. 12, pp. 7441–7450, marzo de 1995.

- [94] W. H. Butler, A. Bandyopadhyay, y R. Srinivasan, “Electronic and magnetic structure of a 1000 K magnetic semiconductor: α -hematite (Ti)”, *Journal of Applied Physics*, vol. 93, núm. 10, pp. 7882–7884, mayo de 2003.
- [95] Julian Velez, A. Bandyopadhyay, W. H. Butler, y S. Sarker, “Electronic and magnetic structure of transition-metal-doped α -hematite”, *Physical Review B*, vol. 71, núm. 20, mayo de 2005
- [96] R. F. G. Gardner, F. Sweett, y D. W. Tanner, “The electrical properties of alpha ferric oxide—II.: Ferric oxide of high purity”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 24, núm. 10, pp. 1183–1196, octubre de 1963.
- [97] T. Nakau, “Electrical Conductivity of α -Fe₂O₃”, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 15, núm. 4, pp. 727–727, abril de 1960.
- [98] D. Benjelloun, J.-P. Bonnet, J.-P. Doumerc, J.-C. Launay, M. Onillon, y P. Hagenmuller, “Anisotropie des proprietes electriques de l’oxyde de fer Fe₂O₃ α ”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 10, núm. 6, pp. 503–518, junio de 1984.
- [99] J. Y. Kim, G. Magesh, D. H. Youn, J.-W. Jang, J. Kubota, K. Domen y J. S. Lee, “Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting”, *Scientific Reports*, vol. 3, núm. 1, p. 2681, septiembre 2013.
- [100] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, y D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, NY: Springer, 2018.
- [101] C. R. Brundle, C. A. Evans, y S. Wilson, Eds., “MATERIALS CHARACTERIZATION SERIES”, en *Encyclopedia of Materials Characterization*, Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [102] S. Yao, H. Li, S. Pang, B. Zhu, X. Zhang, y S. Fatikow, “A Review of Computer Microvision-Based Precision Motion Measurement: Principles, Characteristics, and Applications”, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 70, pp. 1–28, 2021.
- [103] M. Lee, *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*. CRC Press, 2016.
- [104] N. de los Santos Álvarez y M. T. Fernández Abedul, “Chapter 2 - Determination of ascorbic acid in dietary supplements by cyclic voltammetry”, en *Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis*, M. T. Fernandez Abedul, Ed., Elsevier, 2020, pp. 13–23.

- [105] Z. Chen, H. N. Dinh, y E. Miller, Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols, en Springer Briefs in Energy. New York, NY: Springer, 2013.
- [106] J. F. Watts y J. Wolstenholme, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. John Wiley & Sons, 2019.
- [107] Y. W. Phuan, W.-J. Ong, M. N. Chong, y J. D. Ocon, “Prospects of electrochemically synthesized hematite photoanodes for photoelectrochemical water splitting: A review”, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, vol. 33, pp. 54–82, diciembre de 2017,
- [108] R. Shinar y J. H. Kennedy, “Photoactivity of doped α -Fe₂O₃ electrodes”, Solar Energy Materials, vol. 6, núm. 3, pp. 323–335, marzo de 1982,
- [109] C. Sanchez, K. D. Sieber, y G. A. Somorjai, “The photoelectrochemistry of niobium doped α -Fe₂O₃”, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, vol. 252, núm. 2, pp. 269–290, octubre de 1988.
- [110] K. D. Malviya, H. Dotan, D. Shlenkevich, A. Tsyganok, H. Mor, y A. Rothschild, “Systematic comparison of different dopants in thin film hematite (α -Fe₂O₃) photoanodes for solar water splitting”, Journal of Materials Chemistry A vol. 4, núm. 8, pp. 3091–3099, febrero de 2016.
- [111] H. Zhang, J. H. Park, W. J. Byun, M. H. Song, y J. S. Lee, “Activating the surface and bulk of hematite photoanodes to improve solar water splitting”, Chemical Science, vol. 10, núm. 44, pp. 10436–10444, noviembre de 2019.
- [112] A. Annamalai, A. Subramanian, U. Kang, H. Park, S. H. Choi, y J. S. Jang, “Activation of Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting: Effect of FTO Deformation”, J. Phys. Chem. C, vol. 119, núm. 7, pp. 3810–3817, febrero de 2015.
- [113] P. Quitério, A. Apolinário, D. Navas, S. Magalhaes, E. Alves, A. Mendes, C. T. Sousa, J. P. Araújo, “Photoelectrochemical Water Splitting: Thermal Annealing Challenges on Hematite Nanowires”, The Journal of Physical Chemistry C, vol. 124, núm. 24, pp. 12897–12911, junio de 2020.
- [114] T. T. Hien, N. D. Quang, N. M. Hung, H. Yang, N. D. Chinh, S. Hong, N. M. Hieu, S. Majumder, C. Kim, D. Kim, “Sn Doping into Hematite Nanorods for High-Performance Photoelectrochemical Water Splitting”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 166, núm. 15, pp. H743–H749, 2019.
- [115] A. N. Bondarchuk y F. Marken, “Hematite photoanodes for water splitting from directed assembly of Prussian blue onto CuO–Sb₂O₅–SnO₂ ceramics”, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 25, núm. 37, pp. 25681–25688, 2023.

- [116] G. Turgut, E. F. Keskenler, S. Aydın, M. Yılmaz, S. Doğan, y B. Düzgün, “An investigation of the Nb doping effect on structural, morphological, electrical and optical properties of spray deposited F doped SnO₂ films”, *Physica Scripta*, vol. 87, núm. 3, p. 035602, febrero de 2013.
- [117] G. Turgut, E. F. Keskenler, S. Aydın, E. Sönmez, S. Dogan, B. Düzgün, M. Ertugrul, “Effect of Nb doping on structural, electrical and optical properties of spray deposited SnO₂ thin films”, *Superlattices and Microstructures*, vol. 56, pp. 107–116, abril de 2013.
- [118] X. Ren, D. Yang, Z. Yang, J. Feng, X. Zhu, J. Niu, Y. Liu, W. Xhao, S. F. Liu, “Solution-Processed Nb:SnO₂ Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, núm. 3, pp. 2421–2429, enero de 2017.
- [119] V. Gokulakrishnan, S. Parthiban, K. Jeganathan, y K. Ramamurthi, “Investigations on the structural, optical and electrical properties of Nb-doped SnO₂ thin films”, *Journal of Materials Science*, vol. 46, núm. 16, pp. 5553–5558, agosto de 2011,
- [120] R. Ramarajan, M. Kovendhan, K. Thangaraju, y D. P. Joseph, “Indium-free large area Nb-doped SnO₂ thin film as an alternative transparent conducting electrode”, *Ceramics International*, vol. 46, núm. 8, Part B, pp. 12224–12231, junio de 2020.
- [121] Y. J. Seo, G. W. Kim, C. H. Sung, M. S. Anwar, C. G. Lee, y B. H. Koo, “Characterization of transparent and conductive electrodes of Nb-doped SnO₂ thin film by pulsed laser deposition”, *Current Applied Physics*, vol. 11, núm. 3, Supplement, pp. S310–S313, mayo de 2011.
- [122] R. Morrish, M. Rahman, J. M. D. MacElroy, y C. A. Wolden, “Activation of Hematite Nanorod Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting”, *ChemSusChem*, vol. 4, núm. 4, pp. 474–479, 2011.
- [123] J. F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [124] 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, núm. 17, pp. 4074–4079, 2012.
- [125] 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 NO₂-assisted

molecular-beam epitaxy”, *Physical Review B*, vol. 59, núm. 4, pp. 3195–3202, enero de 1999.

[126] L. Xi, S. Y. Chiam, W. F. Mak, P. D. Tran, J. Barber, S. C. J. Loo, L. H. Wong, “A novel strategy for surface treatment on hematite photoanode for efficient water oxidation”, *Chemical Science*, vol. 4, núm. 1, pp. 164–169, noviembre de 2012.

[127] T. Yamashita y P. Hayes, “Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials”, *Applied Surface Science*, vol. 254, núm. 8, pp. 2441–2449, febrero 2008.

[128] 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, núm. 2, pp. 413–444, diciembre de 1992.

[129] 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, núm. 2–3, pp. 63–74, 1987.

7. ANEXOS

A.1 Consumo de energía global

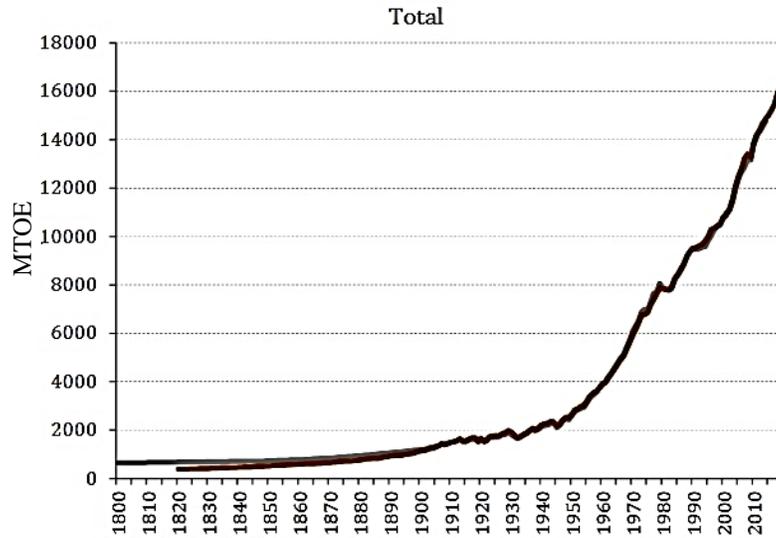


Figura A1. Consumo energético global total 1800-2020, recopilado por dos autores. En gris datos recopilados por Court y en café los recopilados por Malamina [2]. Es apreciable el impetuoso crecimiento en el consumo.

A.2 Irradiancia sobre la superficie de la Tierra

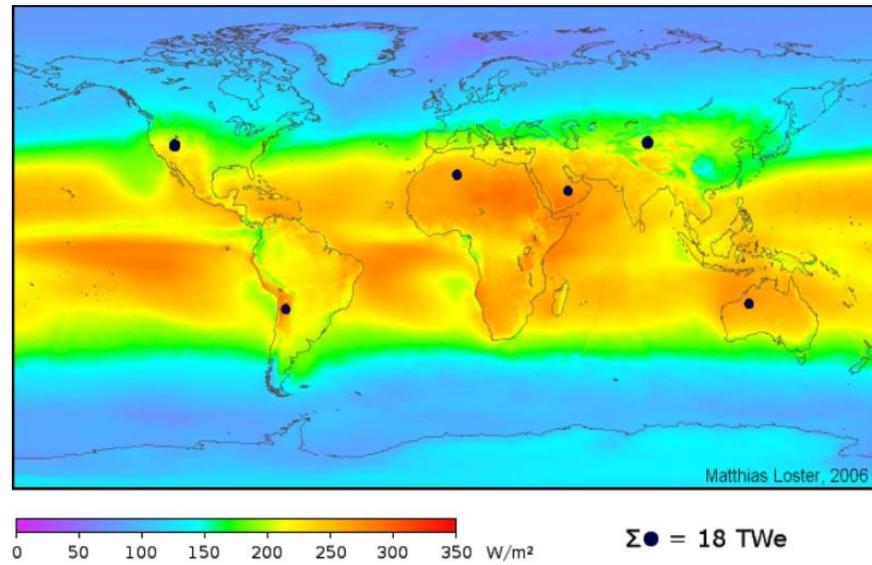


Figura A2. Distribución promedio de irradiancia solar anual sobre la superficie terrestre. El punto negro representa la superficie requerida para satisfacer la demanda eléctrica mundial usando paneles solares con una eficiencia del 8% [12].

A.3 Producción científica en energía solar por país.

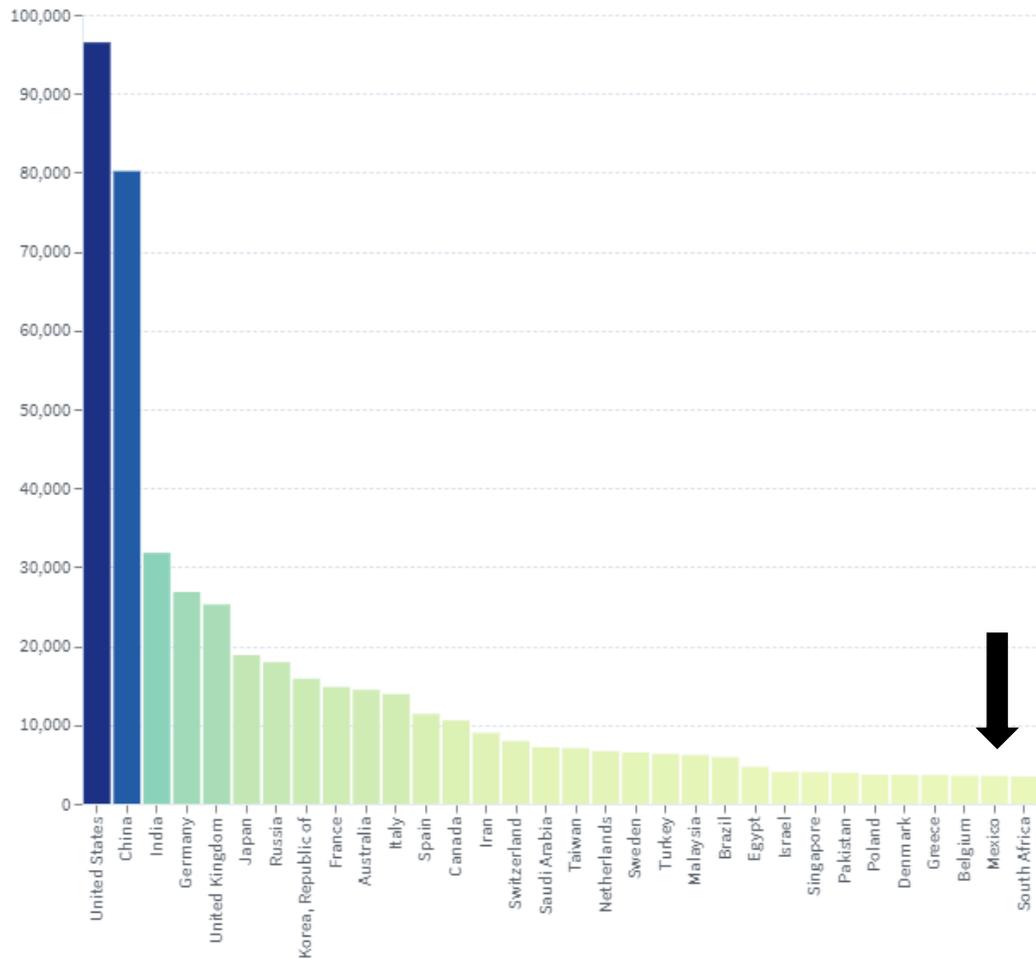


Figura A3. Gráfica que representa la cantidad de artículos científicos por país utilizando las palabras clave “Solar energy” en el buscador de artículos y patentes The Lens [15].

A.4 Sistema de energía integrado de hidrógeno

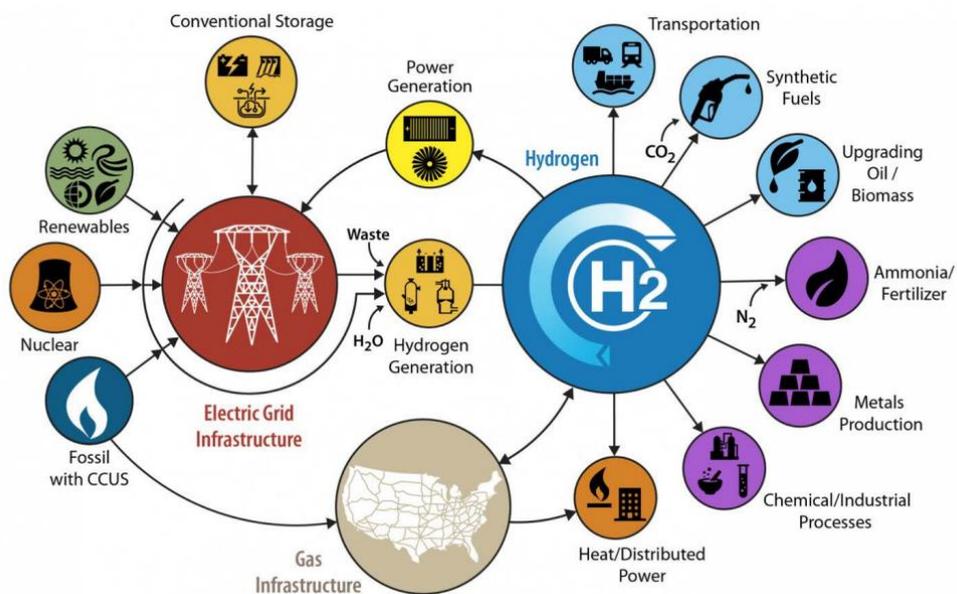


Figura A.4. Ilustración esquemática del concepto de un sistema energético integrado de hidrógeno donde se resume su alcance y su uso como intermediario de distintos sectores energéticos, económicos e industriales [22].