



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE CARBONO  
EN EL DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO DE FOTOÁNODOS  
DE HEMATITA CRECIDOS SOBRE SUBSTRATOS CERÁMICOS  
BASADOS EN  $SnO_2$ .

TESIS:

PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA EN FÍSICA APLICADA

PRESENTA:

LAURA SARAHI DÍAZ YESCAS.

DIRECTOR DE TESIS:

DR. IVÁN RENÉ CORRALES MENDOZA.

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DR. OLEXANDR BONDARCHUK.

HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA, DICIEMBRE DE 2024.

## **Agradecimientos.**

Concluir esta etapa de mi vida es gracias a todas las personas que forman parte de ella, en especial agradezco a mi mamá María Dolores Yescas Alcántara, por amarme, cuidarme, apoyar mis sueños y alentarme a seguir en todo. También, agradezco a mi papá, Ulises Díaz Gómez por los consejos, el amor incondicional y el apoyo que tuve de él para mis proyectos. A ambos, agradezco su paciencia, amor y cariño que siempre tienen por mí. Y sepan que este logro no solo es mío, sino también de ustedes. Los amo.

A mi hermanita Dana, por apoyarme e impulsarme, por mostrarme lo valiente que puede ser una persona y por compartir muchos momentos toda la vida. Sin duda eres la mejor amiga, hermana y mi persona favorita en este mundo. Te amo demasiado.

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca (UTM) por permitir mi desarrollo profesional y al mismo tiempo por brindarme el espacio para la realización de mi trabajo de tesis.

Al Dr. Iván Corrales Mendoza por las enseñanzas que recibí durante toda mi estancia en la universidad, en especial, al asistir a sus clases que siempre eran entretenidas. Asimismo, por todas sus palabras de aliento, su guía, sus consejos y toda la ayuda que me brindó para la elaboración de mi proyecto de tesis siendo mi director.

Al Dr. Olexandr Bondarchuk por ser mi director de tesis y brindarme comentarios y revisiones constantes para la realización de esta investigación.

A mis sinodales Dr. Julián Carmona, Dra. Denisse Barreiro y Dra. Yesica Espinoza, por sus comentarios y tiempo invertido en la revisión de mi tesis. De igual manera, les agradezco por el conocimiento impartido durante todas sus clases.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo financiero para el desarrollo de este estudio y el otorgamiento de la beca para titulación a

través del proyecto #A1-S-20353.

A Luis Arellanes Mendoza técnico del laboratorio de microscopia de barrido de la UTM por su apoyo para la realización de las mediciones de las muestras en esta investigación.

A todos mis amigos que estuvieron conmigo dentro y fuera del salón. Con quienes compartí muchos momentos increíbles. En especial a Diego Acuca, Uziel, Mikeily, Heber, Aldair, Isaac y Carlos. Agradezco las risas, la compañía y celebro los grandes momentos que vivimos durante estos cinco años.

Finalmente, quiero agradecer a todas las personas que estuvieron de una u otra forma durante mi estancia en la universidad ya que gracias a todos he podido crecer mediante su apoyo y sus consejos.

## Resumen.

Los fotoelectrodos son primordiales en los procesos de fotoelectrólisis del agua para la obtención de hidrógeno verde, el cual representa una alternativa viable como un combustible libre de emisiones de carbono. En ese sentido, el uso de fotoánodos de hematita se han destacado debido a su estabilidad en medios acuosos, la posición de su banda prohibida y su bajo costo de fabricación que permitiría obtener materiales de grandes dimensiones. En este trabajo se reporta la formación de fotoánodos de hematita crecidos sobre sustratos cerámicos porosos basados en  $SnO_2$  con distinto contenido de carbono sobre su superficie. Éstos fotoánodos fueron obtenidos mediante la técnica de depósito por vapores químicos por fuentes metalorgánicas (MO-CVD) propiciando carbono residual en la superficie de la muestra, la variación del contenido de carbono se realizó por medio de tratamientos térmicos en una atmósfera de  $N_2 - H_2$  (90% - 10%) variando la duración de estos (0 h, 0.5 h, 1 h, 1.5 h, 2 h, 4 h). Las muestras fueron caracterizadas mediante microscopía de barrido con electrones (SEM), espectroscopía de dispersión de energía de rayos X(EDS) y voltamperometría cíclica. Obteniendo para la muestra de 0 h un valor de alrededor de  $0.435 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.23 \text{ V vs RHE}$  bajo radiación AM1.5G 1 Sol, mostrando en la superficie del fotoelectrodo la razón carbono-hierro de 77:23. Asimismo, se mostró que mientras el carbono en la superficie del fotoelectrodo disminuye también con ello su desempeño fotocatalítico.

## Abstract.

Photoelectrodes are fundamental in photoelectrochemical water splitting processes for obtaining “green hydrogen”, which represents a viable alternative as a carbon-free fuel. In this respect, the use of hematite photoanodes has stood out due to their stability in aqueous media, the position of their bandgap, and their low manufacturing cost, which would allow for the production of large-scale materials. This work reports the formation of hematite photoanodes grown on porous ceramic based on  $SnO_2$  with varying carbon content on their surface. These photoanodes were obtained through the Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MO-CVD) technique, promoting residual carbon on the sample surface, the variation in carbon content was achieved through thermal treatment in an  $N_2 - H_2$  (90% – 10%) atmosphere, varying the duration from 0 h to 4 h (0 h, 0.5 h, 1 h, 1.5 h, 2 h, 4 h). The samples were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), and cyclic voltammetry. For the 0 h sample, a current density of approximately  $0.435 \text{ mA/cm}^2$  at 1.23 V vs RHE under AM1.5G 1 Sun radiation was obtained, showing a C-Fe ratio of 77:23 on the photoelectrode surface. Additionally, it was demonstrated that as the carbon content on the photoelectrode surface decreases, its photocatalytic performance also diminishes.

# Índice

<b>1. Introducción.</b>	<b>11</b>
1.1. Planteamiento del problema. . . . .	14
1.2. Justificación. . . . .	15
1.3. Hipótesis. . . . .	16
1.4. Objetivos. . . . .	16
1.4.1. Objetivo general . . . . .	16
1.4.2. Objetivos específicos . . . . .	16
1.5. Metas . . . . .	17
<b>2. Marco teórico</b>	<b>18</b>
2.1. Electrólisis del agua. . . . .	18
2.1.1. Celdas fotoelectroquímicas. . . . .	20
2.2. Radiación solar. . . . .	22
2.3. Semiconductores. . . . .	25
2.4. Hematita ( $Fe_2O_3$ ). . . . .	28
2.4.1. Estructura cristalina y magnética. . . . .	29
2.4.2. Propiedades optoelectrónicas. . . . .	30
2.4.3. Ventajas y desventajas de la hematita en la fotoelectrólisis del agua. . . . .	30
2.5. Depósito por vapores químicos (CVD). . . . .	30
2.5.1. MO-CVD. . . . .	33
2.6. Técnicas de caracterización de materiales. . . . .	35
2.6.1. Microscopía de barrido con electrones. . . . .	35
2.6.2. Voltamperometría cíclica. . . . .	41
<b>3. Desarrollo experimental.</b>	<b>44</b>
3.1. Substratos. . . . .	44
3.2. Recubrimiento de hematita. . . . .	45
3.3. Tratamientos térmicos en atmósfera de $N_2 - H_2$ . . . . .	47
3.4. Formación de los Ag-contactos eléctricos. . . . .	48

3.5. Caracterización de fotoelectrodos. . . . .	48
3.5.1. Voltamperometría cíclica. . . . .	48
3.5.2. Estudios de morfología y análisis elemental. . . . .	50
<b>4. Resultados.</b>	<b>51</b>
4.1. Desarrollo de la metodología para variar el contenido de carbono en la su- perficie del fotoelectrodo. . . . .	51
4.2. Caracterización electroquímica. . . . .	55
4.3. Morfología y caracterización elemental. . . . .	58
<b>5. Conclusiones.</b>	<b>65</b>
<b>6. Trabajos a futuro.</b>	<b>67</b>
<b>7. Referencias y bibliografía.</b>	<b>68</b>
<b>Anexos.</b>	<b>73</b>

## Índice de figuras

1.	Diagrama de una típica celda electrolítica para la producción de hidrógeno y oxígeno. . . . .	18
2.	Esquema de los procesos de fotoelectrólisis del agua. . . . .	21
3.	La línea delgada es el espectro de un cuerpo negro a una temperatura de 5800 K y la línea gruesa es la densidad de corriente de energía por longitud de onda del Sol en función de la longitud de onda fuera de la atmósfera terrestre. . . . .	23
4.	Espectro solar AM0 y AM1.5. . . . .	24
5.	Ancho de banda de distintos semiconductores con el electrolito acuoso (pH=0) en relación con los potenciales redox y el nivel de vacío. . . . .	28
6.	Estructura de la hematita: a) Celda unitaria hexagonal b) octaedro de cara compartida de (a), c) celda primitiva romboédrica, d) Las caras compartidas octaédrica de (c). O en rojo. . . . .	29
7.	Partes generales de un equipo de CVD. . . . .	31
8.	Esquema del proceso del CVD convencional. . . . .	32
9.	Diagrama de los componentes de SEM. . . . .	36
10.	Interacción del haz de electrones con la muestra y las señales generadas por la muestra. . . . .	38
11.	a) Esquema de la técnica de voltamperometría b) Potenciostato, se encarga de controlar la diferencia del potencial entre el electrodo de trabajo y de referencia. . . . .	41
12.	Representaciones de los voltamperogramas en convenciones US y IUPAC. . . . .	43
13.	Gráficos que representan el potencial de entrada (E), el tiempo y la corriente en la voltamperometría cíclica. . . . .	43
14.	Sustrato cerámico de $CuO - Sb_2O_5 - SnO_2$ . . . . .	44
15.	Partes del sistema de depósito MO-CVD. . . . .	45



16.	a) Configuración del tubo interno del reactor, b) Posición del sustrato en la cuña. . . . .	46
17.	Contacto de Ag soldado con alambre de cobre para conexiones externas formado en el lado del fotoelectrodo sin recubrimiento de hematita. . . . .	48
18.	Celda electroquímica de 3 electrodos que se encuentra en la Universidad Tecnológica de la Mixteca. . . . .	49
19.	Posicionamiento de la celda electroquímica respecto al simulador solar. . . . .	49
20.	Voltagrama cíclico del fotoelectrodo de hematita bajo la radiación de AM1.5G sometido al tratamiento térmico en la atmósfera de aire a 550°C. La fotografía muestra el frente de la muestra y se presenta en el recuadro. . . . .	52
21.	Fotografías de la misma muestra después de los tratamientos térmicos consiguientes: (a) en aire a 550°C durante 1 hora y (b), (c) en atmósfera de $N_2 - H_2$ a 450°C (0 h). Las fotografías (a) y (b) muestran el lado del sustrato con el recubrimiento, mientras que la fotografía (c) muestra su lado opuesto, sin recubrimiento. . . . .	53
22.	Fotoelectrodos sometidos a a) 0h, b) 2h y c) 6h en tratamiento térmico en la atmósfera de $N_2 - H_2$ (90% - 10%) seguidos de un tratamiento térmico a 550°C en aire durante 1 hora. . . . .	54
23.	Voltamperogramas cíclicos registrados bajo la radiación AM1.5G para fotoelectrodos de hematita sometidos a tratamientos térmicos en atmósfera de $N_2 - H_2$ (90% - 10%) durante diferentes tiempos, como se indica en la figura. . . . .	56
24.	Densidad de fotocorriente (J) registrada a 1.23V vs RHE bajo la radiación de AM1.5G en fotoelectrodos obtenidos con diferentes tiempos de tratamiento térmico a 450°C en una atmósfera de $N_2 - H_2$ . . . . .	56
25.	a) Voltagramas cíclicos registrados para los fotoelectrodos 1 y 2 bajo la radiación AM1.5G y b) la evaluación de sus potenciales de inicio de los fotoelectrodos antes mencionados. . . . .	57
26.	Microfotografías de la superficie con el recubrimiento de hematita de los fotoelectrodos: a) sin tratamiento térmico en la atmósfera de $N_2 - H_2$ y b) con tratamiento térmico a 450 °C en atmósfera de $H_2 - N_2$ durante 2 horas. . . . .	59

27.	Datos de análisis elemental (EDS) que muestran la distribución típica promedio del Fe y C en la sección lateral del a) fotoelectrodo 1 sin tratamiento en la atm $N_2 - H_2$ , b) fotoelectrodo 4 con tratamiento térmico a 450 °C en atm $N_2 - H_2$ durante 1h y c) fotoelectrodo 6 con lo mismo tratamiento, pero durante 2h. . . . .	62
28.	Mapeo de la distribución de carbono típico en la sección lateral de los fotoelectrodos: (a) sin tratamiento y (b, c) con tratamiento en atmósfera de $N_2 - H_2$ a 450°C durante 1 hora (b) y 2 horas (c). . . . .	64

## Índice de tablas

1.	El código de muestra y su tiempo de tratamiento a 450 °C en una atmósfera de $N_2 - H_2$ . . . . .	47
2.	Propiedades fotoelectroquímicas de los fotoelectrodos después del tratamiento térmico en la atmósfera de $N_2 - H_2$ . . . . .	58
3.	Composición elemental y densidad de fotocorriente de los fotoelectrodos obtenidos con diferente tiempo de tratamiento a 450 °C en la atmósfera de $N_2 - H_2$ . . . . .	60

# 1. Introducción.

Con el aumento de la población mundial se ha hecho evidente una problemática respecto al requerimiento de energía, el cual ha aumentado en promedio un 2.47% año tras año [1]. Algunas entidades como el Consejo de Energía Mundial, ha predicho un crecimiento de la economía y en consecuencia de la demanda energética de un 45 – 60% para el 2030, asimismo la Agencia Internacional de Energía prevé que en ese mismo año los recursos mundiales de energía primaria aumentarán aproximadamente 334 millones de barriles diarios en equivalente de petróleo, es decir, 1.5 veces más que en el año 2000 [2].

Esta necesidad energética se satisface con diversos recursos que son clasificados en tres categorías: combustibles fósiles, recursos renovables y recursos nucleares [3]. Alrededor del 81.2% de la energía producida a nivel mundial es basada en combustibles fósiles como el petróleo, carbón o gas natural [1]. Aún cuando los combustibles fósiles mejoraron el estilo de vida de los seres humanos también trajeron un impacto negativo con el medio ambiente, además de presentar desventajas como tener reservas limitadas y el aumento de costos. Al ir agotando las fuentes accesibles de hidrocarburos se ha tenido que recurrir a nuevos yacimientos que se encuentran en zonas más difíciles para su extracción ya sea por motivos económicos, políticos o físicos. Por esto, muchos expertos sugieren que en los próximos años se alcanzará un límite de estos recursos, lo cual nos indica que solo es cuestión de tiempo para que la utilización de esta fuente de energía disminuya, lo que abre una gran puerta para la creación de nuevas tecnologías [1].

En los últimos años ha crecido el interés por buscar alternativas viables para el planeta y los intereses del hombre, es por ello que se ha prestado atención al Sol como una fuente limpia e inagotable de energía que aparece en forma de radiación solar, la cual podemos poner a disposición en forma de electricidad o gas, reduciendo las emisiones contaminantes en comparación con las fuentes utilizadas en la actualidad [4]. Teóricamente, la energía solar posee el potencial suficiente para satisfacer la demanda energética de todo el mundo siempre y cuando las tecnologías se encuentren disponibles. A la Tierra anualmente

llegan casi cuatro millones de exajulios ( $1EJ = 10^{18}$  J) de los cuales pueden aprovecharse alrededor de  $5 \times 10^4$  EJ, no obstante su contribución en comparación con otras fuentes energéticas aún es pequeña. Además, la investigación sobre el aprovechamiento del sol está asociado con la reducción de emisiones de carbono ya que ha sido un problema ambiental, social y económico en los últimos años [5]. Por tales razones, la investigación y generación de dispositivos solares ayudaría a reducir problemas asociados con la demanda energética. Entre estos dispositivos se encuentran las celdas fotoelectroquímicas para la producción de hidrógeno verde.

El hidrógeno es atractivo debido a su potencial para ser un combustible sostenible (libre de emisiones de carbono) porque es compatible con el medio ambiente ya que su producción, almacenamiento, transporte y uso final no producen contaminantes de efecto invernadero [6]. En la actualidad, alrededor del 96% de la producción del hidrógeno es generada por combustibles fósiles y como resultado de esto, se tiene una baja eficiencia en el proceso de conversión y existencia del carbono, lo que conlleva a un alto costo y baja pureza en los productos del hidrógeno. Mientras tanto el 4% restante es producido a partir de energía eléctrica generada por sistemas eólicos, fotovoltaicos o con energía hidroeléctrica si se une a procesos de electrólisis del agua porque pueden generar hidrógeno limpio y sostenible [7].

La primera vez que se logró la separación del agua en hidrógeno y oxígeno por medio de una celda fotoelectroquímica fue con un semiconductor de  $TiO_2$  en un trabajo reportado por Fujishima y Honda en los años 70 [6], pero este semiconductor solo podía utilizar una pequeña fracción del espectro solar, es por ello, que durante los años 70 y 80 se hicieron investigaciones para encontrar nuevos semiconductores capaces de conducir la división del agua bajo la radiación solar con buenas eficiencias para la realización del proceso [6].

La eficiencia del proceso de fotoelectrólisis depende de los fotoelectrodos, es por ello que las investigaciones se centran en encontrar materiales que cumplan requerimientos específicos como son: su ancho de banda, la estabilidad en medios acuosos y también la ab-

sorción del espectro de luz solar, además que puedan ser reproducibles en grandes áreas y a bajos costos. Entre varios materiales utilizados para este proceso, se destaca la hematita por tener una banda de valencia aproximada de 2.2 eV, estabilidad en medios acuosos y abundancia en la Tierra [8].

Este trabajo pretende realizar recubrimientos fotocatalíticos de hematita e indagar la relación del contenido de carbono en los recubrimientos con el desempeño fotocatalítico de los fotoánodos. Los recubrimientos se realizarán por la técnica de MO-CVD (Depósito por vapores químicos de fuentes metalorgánicas). La variación del contenido de carbono se realizó por medio de tratamientos térmicos en una atmósfera de  $N_2 - H_2$  (90% - 10%) variando la duración de éstos.

## 1.1. Planteamiento del problema.

La demanda energética a nivel mundial sigue en aumento ya que desempeña un rol importante a la hora de realizar procesos productivos, sin embargo, se han basado en la explotación de combustibles fósiles. No obstante, la utilización de éstos está contribuyendo al cambio climático global por la emisión gases de efecto invernadero ya que más del 80% de la energía mundial es generada por combustibles fósiles [9]. En cambio, las energías renovables representan una esperanza para la mitigación de las emisiones contaminantes que se producen.

Recientemente ha tomado gran relevancia la conversión de energía solar a combustibles por medio de la fotoelectrólisis del agua para la generación de hidrógeno. En este proceso se utilizan fotoelectrodos creados a partir de diversos materiales como  $TiO_2$ ,  $BiVO_4$ ,  $Fe_2O_3$  entre otros. Para este proceso el material debe tener características específicas para un desempeño óptimo, un material que promete ser un buen fotoelectrodo es la hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) ya que presenta características importantes como su abundancia en la tierra, tener una estabilidad química en medios acuosos, su ancho de banda (2.2 eV) y sobre todo su bajo costo. La eficiencia teórica de conversión solar-hidrógeno para la hematita es alrededor de 15% y se necesita tan solo 10% para aplicaciones prácticas [10]. El trabajo de A. Mao y colaboradores ha logrado obtener una alta eficiencia con valores de fotocorriente de  $8 \text{ mA/cm}^2$  creciendo la hematita sobre un sustrato de nanovarillas de oro (Au) [11], sin embargo el proceso de la obtención del fotoelectrodo tiene un alto costo y complejidad en su elaboración, lo que representa un problema si se quieren obtener materiales de grandes dimensiones.

Se ha reportado en [12] fotoánodos de hematita crecidos por medio de la técnica de MO-CVD (Deposición por vapores químicos con fuentes metalorgánicas) en donde la producción de los fotoánodos es sencilla y su costo es mas bajo en comparación con el trabajo realizado por Mao y colaboradores [11]. Sin embargo, éstos fotoánodos presentan carbono residual debido a la naturaleza del precursor y a la técnica de crecimiento. Y se desconoce si la presencia de este elemento tiene una contribución benéfica o no, por ello es nece-

sario realizar la investigación al respecto para determinar la influencia del carbono en el desempeño fotocatalítico de fotoánodos de hematita.

## 1.2. Justificación.

El crecimiento de la humanidad ha exigido una gran demanda de energía basada en combustibles fósiles por lo cual existe una necesidad urgente de obtener energías a partir de fuentes limpias, por ello las energías renovables juegan un rol importante para lograr mitigar la contaminación de los gases de efecto invernadero y cubrir la demanda de energía mundial.

Nuestro país tiene la ventaja de pasar por la “franja solar” que tiene la peculiaridad de albergar al 70% de la población mundial y recibir la mayor cantidad de energía solar del planeta. Además de eso, la zona del noroeste del país como son los estados de Chihuahua, Sonora o Baja California poseen el recurso solar más abundante que rebasan los  $6 \frac{kWh}{m^2}$  al día [1]. Una opción de aprovechar los recursos renovables es la conversión de energía solar a un combustible amigable con el ambiente como la fotoelectrólisis del agua para la obtención de hidrógeno. El hidrógeno es un portador de energía flexible con aplicaciones potenciales en los sectores energéticos además que es uno de los pocos portadores de energía con el potencial de emisiones de carbono cercanas a cero [13].

Una parte fundamental para el proceso de fotoelectrólisis del agua son los fotoelectrodos, pues son los encargados de realizar las reacciones de óxido-reducción. La eficiencia del proceso depende mucho de los fotoelectrodos, es por eso que existen diversas investigaciones sobre materiales que tienen un buen desempeño fotocatalítico, entre estos materiales la hematita destaca por sus propiedades fotocatalíticas y bajos costos.

En la Universidad Tecnológica de la Mixteca un grupo de investigación ha desarrollado fotoánodos de hematita por la técnica del MO-CVD (Depósito por vapores químicos con fuentes metalorgánicas) en donde su elaboración es sencilla y de bajo costo obteniendo valores de fotocorriente de  $4.79 \text{ mA/cm}^2$  bajo luz azul de Thorlabs LED M455L2 (455



nm) [12]. A causa de éstas investigaciones se sabe de la existencia del carbono residual en las películas de hematita y aunque los valores de fotocorriente son prometedores aún no son aptos para aplicaciones comerciales. Por otra parte, Deng y colaboradores [14] mostraron que el carbono puede influir en el desempeño fotocatalítico del fotoelectrodo, por eso surge la necesidad de investigar cómo el contenido de carbono en la superficie de los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos cerámicos basados en  $SnO_2$  por medio de la tecnología de MO-CVD influye en su fotocorriente.

### **1.3. Hipótesis.**

Es posible obtener fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos a base de dióxido de estaño con diferentes contenidos de carbono y estudiar la influencia de este elemento en la respuesta fotocatalítica de los mismos.

### **1.4. Objetivos.**

#### **1.4.1. Objetivo general**

Desarrollar fotoelectrodos de hematita con diferentes contenidos de carbono crecidos sobre sustratos cerámicos basados en  $SnO_2$  y estudiar su respuesta fotocatalítica.

#### **1.4.2. Objetivos específicos**

- a) Sintetizar fotoelectrodos de hematita a través del método de depósito por vapores químicos de fuentes metalorgánicas (MO-CVD) y ajustar el contenido del carbono en las superficies de los fotoelectrodos obtenidos con tratamientos térmicos subsecuentes en atmósfera de Nitrógeno-Hidrógeno.
- b) Estudiar la influencia del contenido de carbono en el desempeño fotocatalítico de los fotoelectrodos obtenidos.
- c) Estudiar los parámetros de obtención, la morfología y las propiedades fotoeléctricas de los fotoelectrodos con diferente contenido de carbono.

## 1.5. Metas

1. Obtener recubrimientos de hematita con diferentes contenidos de carbono crecidos sobre los substratos basados en  $SnO_2$ .
2. Determinar la influencia del contenido de carbono en la respuesta fotocatalítica de los fotoelectrodos obtenidos.
3. Precisar la cantidad de carbono que dé como resultado un mejor desempeño fotocatalítico de los fotoelectrodos de hematita.
4. Conocer la morfología y estructura de los fotoelectrodos obtenidos.
5. Reportar las características eléctricas de los fotoelectrodos obtenidos mediante voltamperometría cíclica.

## 2. Marco teórico

### 2.1. Electrólisis del agua.

La electrólisis del agua consiste en la separación del agua en hidrógeno y oxígeno molecular descritas por la reacción presentada en (1) a condiciones estándar de temperatura y presión [15].



La electrólisis del agua ha tomado gran importancia para la conversión mutua de la energía eléctrica y energía química por medio de celdas electrolíticas. En la Figura 1 se muestra una celda electrolítica típica que se constituye por: (1) solución electrolítica; (2) fuente de alimentación externa; (3) cátodo para la reducción del agua y el (4) ánodo para la oxidación del agua.

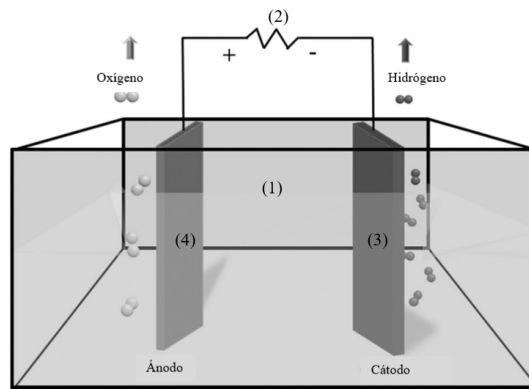


Figura 1: Diagrama de una típica celda electrolítica para la producción de hidrógeno y oxígeno [7].

Una clasificación de celdas electroquímicas desde un punto de vista energético son [16]:

- Celdas galvánicas : Que producen energía neta.
- Celdas electroquímicas : Consumen energía eléctrica.

De acuerdo a esta clasificación, la división del agua se puede obtener con el segundo tipo de celda que contiene dos electrodos separados por un electrolito en donde hay movimiento de iones pero bloqueo del movimiento de electrones. Los electrones viajan a través de

un circuito conductor externo (para pasar de un electrodo a otro) [17].

La celda contiene dos electrodos que están inmersos en una solución electrolítica que puede ser dividida en ácidas, neutras y alcalinas; estos electrodos se conectan a una fuente de alimentación externa y forman un circuito. En la Figura 1 se observa como el electrodo del cátodo está conectado con el electrodo negativo de la fuente de alimentación externa y el electrodo del ánodo está conectado con el electrodo positivo de la fuente de la alimentación externa [7].

Para llevar a cabo la electrólisis del agua, la dirección del flujo de electrones es del polo negativo de la fuente de alimentación externa, al cátodo de la celda electrolítica, después al ánodo de la celda electrolítica y luego al polo positivo de la fuente de alimentación, en tanto la dirección del flujo de corriente es en sentido contrario. De este modo la reacción de oxidación del  $O_2$  tiene lugar en el material que funge como el ánodo, y la reacción de reducción del  $H^+$  se da en el material que funge como el cátodo de la celda electrolítica [7].

Los electrodos son importantes para la eficiencia de este proceso, es por ello que se deben considerar características tales como: ser resistentes a la corrosión, tener buenas propiedades catalíticas, mostrar integridad estructural adecuada y tener una buena conductividad eléctrica. Además, el electrolito no debe tener un cambio durante el proceso para que no reaccione con los electrodos [18].

En las celdas electroquímicas se producen reacciones de oxidación-reducción simultáneamente denominadas reacciones redox, que son definidas de la siguiente manera [19]:

- Oxidación: es un proceso en el que el estado de oxidación de algún elemento aumenta al perder electrones.
- Reducción: es un proceso en el que el estado de oxidación de algún elemento disminuye al ganar electrones.

En una reacción electroquímica la reducción ocurre en un electrodo y la oxidación en el otro electrodo (es decir, la oxidación se separa espacialmente de la reducción) esto implica que la reacción redox se realiza en dos semiceldas. Las reacciones electroquímicas son siempre heterogéneas, es decir, ocurren en la interfaz entre el electrolito y un electrodo [17].

### 2.1.1. Celdas fotoelectroquímicas.

En años más recientes han tomado gran importancia las celdas fotoelectroquímicas (PEC, por sus siglas en inglés) para convertir la luz solar en forma de energía almacenable, ya que dividen el agua en hidrógeno y oxígeno molecular por procesos electroquímicos persuadidos por la luz. La celda fotoelectroquímica consiste en un fotoelectrodo (semiconductor) que recibe fotones con suficiente energía para suministrar electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del semiconductor, formando pares electrón-hueco, los huecos oxidan el agua en la superficie del semiconductor, mientras que los electrones pasan a través de la capa del semiconductor y llegan al cátodo vía el circuito externo para realizar la reducción del agua en la superficie. El circuito se cierra cuando los aniones generados en el cátodo se difunden de nuevo a la superficie del fotoánodo para recombinarse con los huecos. Las reacciones que se presentan son de oxidación y reducción descritas en las ecuaciones químicas (1) y (2). El principio de la celda fotoelectroquímica se describe en la Figura 2.



La conversión de una molécula de  $H_2O$  a  $H_2$  y  $1/2O_2$  en condiciones estándar necesita una energía libre de  $\Delta G = 237.2kJ/mol$ , de acuerdo con la ecuación de Nernst se necesita  $\Delta E^{\circ} = 1.23V$  por electrón transferido. Teóricamente, un semiconductor con una energía de banda de conducción mayor a 1.23 eV puede realizar la reacción de hidrógeno y la reacción de oxígeno utilizando los electrones y huecos que se generan bajo la luz si tiene una energía de borde de banda de conducción y una banda de valencia que abarque los

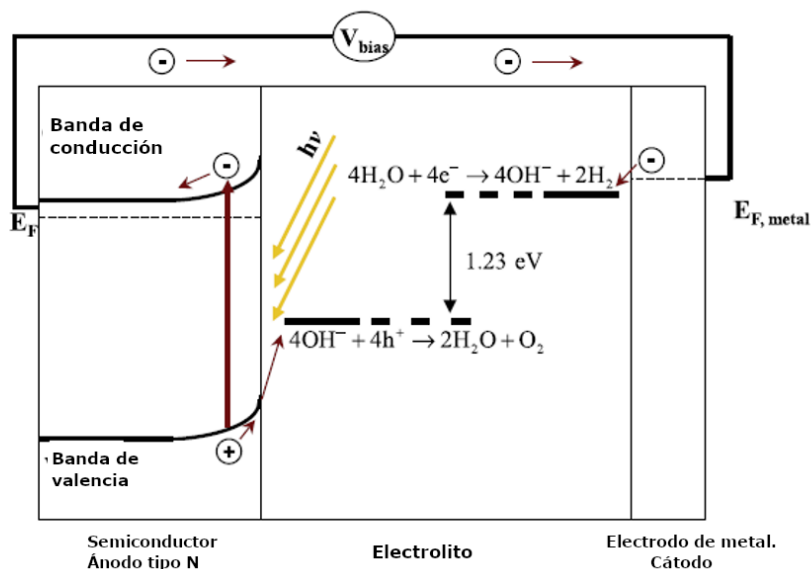


Figura 2: Esquema de los procesos de fotoelectrólisis del agua [6].

potenciales electroquímicos de  $E^\circ(H^+/H_2)$  y  $E^\circ(O_2/H_2O)$ . Para que las reacciones se produzcan, los electrones o huecos que son foto-inducidos en el semiconductor deben viajar a las interfaces semiconductor/electrolito y luego reaccionar con las especies de electrolitos directamente en la superficie del semiconductor sin recombinación. El proceso de transferencia de carga en las interfaces semiconductor/electrolito como consecuencia tiene pérdidas debido a la concentración y potenciales cinéticos para los procesos de reducción y oxidación. Por lo tanto, la energía requerida para la división del agua fotoelectroquímica en un fotoelectrodo es regularmente de 1.6 -2.4 eV por el par de electrón-hueco que se genera [20]. Esta energía necesaria para la fotoelectrólisis del agua nos la proporcionará la radiación solar incidente en la Tierra.

Otro punto importante a considerar en el proceso de división del agua por medio de celdas fotoelectroquímicas es la eficiencia con la que la luz solar se convierte en energía química. Generalmente, en las celdas PEC, las propiedades del electrolito acuoso son fijas, entonces la captación de luz y las propiedades superficiales de los fotoelectrodos son variables. Y la eficiencia puede ser el resultado de diversos factores como la formación de pares electrón-hueco [21].

Para conocer el rendimiento de una celda PEC se utiliza un indicador para la eficiencia de conversión energética. Si consideramos que todos los electrones y huecos foto-generados se utilizan para la reacción de división del agua, la eficiencia total solar a hidrógeno está dada por la ecuación 4 [22]:

$$\eta_{STH} = \frac{P_{out-electrical} - P_{in-electrical}}{P_{light}} = \frac{j_{photo}(V_{redox} - V_{bias})}{P_{light}} \quad (4)$$

Donde  $V_{redox}$  suele ser 1.23 V (a temperatura ambiente), basado en un cambio de la energía libre de Gibbs para la división del agua de 237 kJ/mol. Algunas veces se usa el cambio de entalpía (286 kJ/mol), que corresponde a un potencial redox de 1.48 V, este valor es adecuado cuando el hidrógeno producido se utilizará en un proceso de combustión, mientras que el primero es más apropiado cuando el hidrógeno se convierte en electricidad en una pila de combustible. También es importante mencionar que  $V_{bias}$  se refiere a la diferencia de potencial real entre los electrodos de trabajo y contador.

Al reportar las eficiencias de STH, se debe tener en cuenta a) la reacción de división del agua sea estequiométrica, b) no haya otras reacciones y c) la fuente luminosa esté bien especificada y coincida con el espectro AM1.5G en intensidad y distribución espectral. Al tratar de identificar factores limitantes del rendimiento en los fotoelectrodos que se utilizan en las celdas fotoelectroquímicas, la eficiencia cuántica como función de la longitud de onda es un parámetro bastante importante. A esta eficiencia cuántica se le conoce como IPCE (por sus siglas en inglés) que significa eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente. Definida como la fracción de los fotones incidentes que se convierten en electrones que pueden ser medidos por el circuito externo y se describe en la ecuación 5 [22]:

$$IPCE(\lambda) = \frac{hc}{e} \left( \frac{j_{photo}(\lambda)}{\lambda P(\lambda)} \right) \quad (5)$$

## 2.2. Radiación solar.

La Tierra recibe grandes cantidades de energía solar y se presenta en distintas formas como la evaporación de los océanos, las masas de aire caliente que causan el viento o como

luz directa utilizada para la fotosíntesis de las plantas, la energía solar que se recibe es diez veces más grande que la contenida en las reservas conocidas de petróleo, gas natural, carbón y uranio. Además, la luz solar es la mayor fuente de energía libre de carbono, que en una hora golpea la Tierra con  $4.3 \times 10^{20} J$  y llega principalmente por ondas electromagnéticas que pueden ser representadas por fotones [23].

El espectro solar se define como la densidad de corriente de energía por intervalo de longitud de onda en función de la longitud de onda como se muestra en la Figura 3, el espectro solar tiene como máximo  $\lambda_{max} = 0.5 \mu m$  correspondiente a una energía de fotón  $\hbar\omega = 2.48 eV$ . La densidad de corriente de energía fuera de la atmósfera (la integral sobre la curva de la Figura 3) tiene un valor de  $J_{E,AM0} = 1353 \frac{W}{m^2}$ .

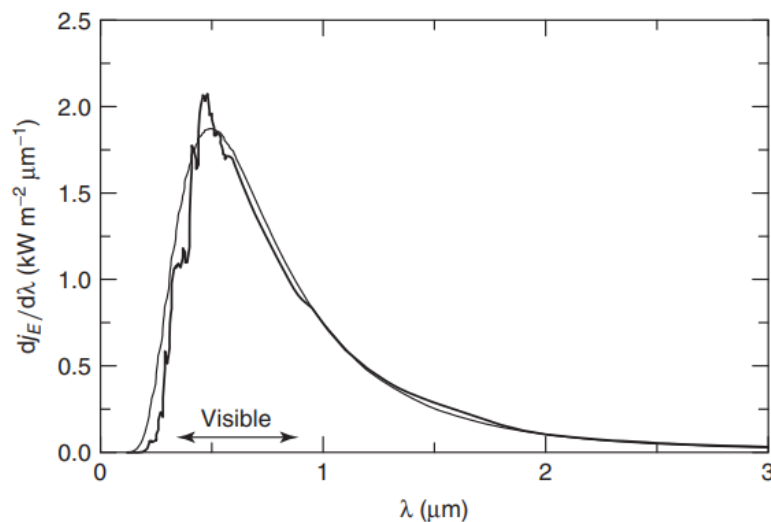


Figura 3: La línea delgada es el espectro de un cuerpo negro a una temperatura de 5800 K y la línea gruesa es la densidad de corriente de energía por longitud de onda del Sol en función de la longitud de onda fuera de la atmósfera terrestre [24].

La radiación solar se absorbe durante su paso por la atmósfera, esta absorción es causada por gases de baja concentración en la región infrarroja del espectro solar como por vapor de agua, metano, hidrocarburos, dióxido de carbono o el polvo y en la región ultravioleta del espectro por oxígeno y ozono. La absorción aumenta con la longitud de la trayectoria a través de la atmósfera y por lo tanto con la masa de aire a través de la cual pasa radiación.



Si la atmósfera tiene un espesor de  $l_0$ , la longitud de la trayectoria  $l$  a través de la atmósfera para la radiación del sol incidente en un ángulo  $\alpha$  relativo a la normal de la superficie de la tierra se da por:

$$\frac{l}{l_0} = \frac{1}{\cos\alpha} \quad (6)$$

En donde la relación  $l/l_0$  es llamado el *coeficiente de aire-masa*, que caracteriza al espectro solar real de adsorción de una capa de aire de espesor  $l$ . En la Figura 4 se da a conocer el espectro fuera de la atmósfera y se designa como AM0, el de la superficie de la Tierra para la incidencia normal por AM1, pero un espectro típico para climas moderados es AM1.5 la cual corresponde al ángulo de incidencia de la radiación de  $48^\circ$  relativa con la superficie normal de la Tierra [24].

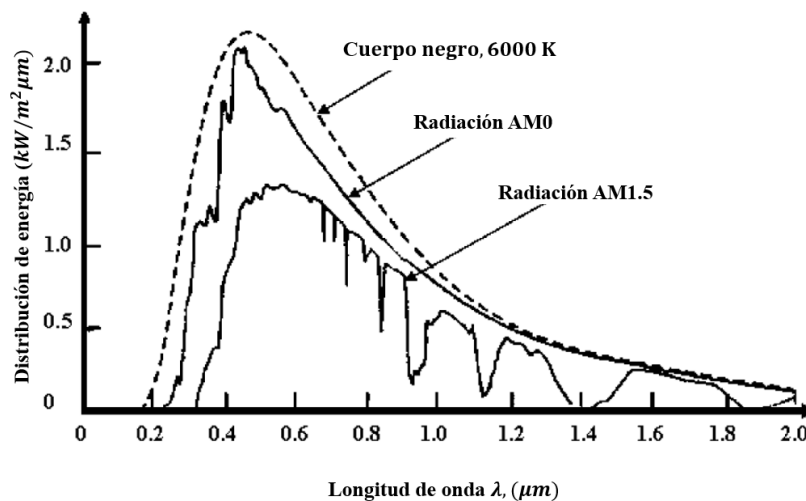


Figura 4: Espectro solar AM0 y AM1.5 [25].

El espectro solar puede ser dividido en tres partes principales tomando en cuenta un ángulo de  $45^\circ$  de incidencia del Sol con la superficie de la Tierra [26]:

- Región ultravioleta ( $\lambda < 0.4\mu m$ ).
- Región visible ( $0.4\mu m < \lambda < 0.7\mu m$ ).
- Región infrarroja ( $\lambda > 0.7\mu m$ ).

La energía de un fotón de 1.23 V o mayor es equivalente a una longitud de onda de 1008 nm o menos (de acuerdo a la relación de Plank-Einstein), esto indica que gran parte de los fotones en el espectro solar tienen suficiente energía para dividir el agua (Fig. 3). Los semiconductores que pueden absorber longitudes de onda  $\leq 390$  nm (región ultravioleta) sólo logran alcanzar una eficiencia máxima de conversión solar del 2% mientras que semiconductores que llegan absorber longitudes de onda  $\leq 600$  nm pueden tener una eficiencia alrededor del 16%. Es por eso, que la división solar bajo irradiación de luz visible ha sido de gran interés desde el descubrimiento del efecto Honda-Fujishima y con ello la importancia de los materiales semiconductores que pueden ofrecer las propiedades específicas para esta aplicación [21].

### 2.3. Semiconductores.

Los materiales semiconductores han traído consigo un desarrollo extenso de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos realizando avances en la tecnología y repercutiendo en nuestra sociedad debido a que tienen características atractivas que pueden ser aprovechadas para distintas aplicaciones. El término “semiconductor” se atribuyó a causa de que estos materiales tienen una conductividad buena, es decir, superior a la de los aislantes pero menor que a la de los metales y tienen adicionalmente otras propiedades [27].

De manera general, se mencionan algunas características de los semiconductores [28]:

- Los semiconductores tienen resistividad eléctrica en el rango entre metales y aislantes, es decir entre  $10^{-3}$  y  $10^9 \Omega \cdot cm$ .
- Los semiconductores suelen tener un coeficiente de temperatura negativo de resistencia.
- La conductividad eléctrica de los semiconductores puede variar en signo como en magnitud en función del contenido de impurezas, la temperatura, la introducción de portadores de carga en exceso o la excitación óptica.

Una característica importante de los semiconductores es que la conductividad dependa de la temperatura, es decir, que su conductividad aumente con el aumento de la temperatura, a diferencia de los metales que disminuye conforme aumenta la temperatura. También es importante recalcar que su conductividad puede ser modificada en varios órdenes de magnitud dependiendo de diversos factores como se mencionó anteriormente. Así mismo, un parámetro importante que a menudo determina las aplicaciones de un semiconductor es su banda prohibida (la separación de energía entre bandas de valencia y conducción) que típicamente está en el rango de 0 a 4 eV. Estas características dan puerta a distintas aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos tales como transistores, diodos entre otros [28].

La clasificación de los semiconductores depende de sus propiedades y aplicaciones. Generalmente, los factores que determinan las propiedades básicas de los semiconductores tienen relación con su composición química, su estructura, las dimensiones de la estructura del semiconductor y la presencia de defectos e impurezas en el material. Por ejemplo, la estructura y composición química determinan la estructura de la banda electrónica que influye en propiedades del semiconductor. También, la presencia de defectos o impurezas en el material propicia varios estados electrónicos que afectan a propiedades eléctricas y ópticas [28].

Una forma de clasificar a los semiconductores es en semiconductores intrínsecos y semiconductores extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son aquellos que no tienen ninguna impureza o defecto, en ese caso la activación térmica de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción puede producir a) un electrón libre en la banda de conducción y b) un hueco libre en la banda de valencia, además que las densidades de electrones y huecos es igual. En los semiconductores tanto los electrones como los huecos contribuyen a la corriente, entonces esto conlleva a que la conductividad de un semiconductor intrínseco se exprese por medio de la ecuación 7.

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (7)$$

donde  $n$  y  $\mu_e$  son la concentración y movilidad de los electrones, de manera similar para  $p$  y  $\mu_h$  son la concentración y movilidad de los huecos y  $e$  es la carga del portador. Para el caso de los semiconductores intrínsecos  $n = p$  [28].

Por otro lado, la disponibilidad de portadores de carga en las bandas de valencia y conducción se ven afectadas por la presencia de impurezas que se introducen deliberadamente (o no), esto es que átomos distintos sean incorporados en la estructura del semiconductor. Justamente, que a un material se le introduzcan impurezas ayuda a la obtención de propiedades específicas y se les conoce como semiconductores extrínsecos y al proceso de añadir impurezas se le conoce como dopaje. Las impurezas que aportan electrones a la banda de conducción se llaman donantes y las que suministran huecos a la banda de valencia se llaman aceptores. Los donantes son impurezas sustitucionales que tienen una valencia más alta que los átomos del material anfitrión; cuando una impureza donante está ionizada, un electrón se dona a la banda de conducción lo que provoca un exceso de electrones móviles y a este material se le denomina tipo n. Los electrones que fueron donados a la banda de conducción pueden contribuir en el proceso de conducción. En cuanto a las impurezas aceptoras, éstas tienen una valencia más baja que la del material anfitrión, esto propicia un enlace atómico incompleto en la red; así que capturan electrones y suministran huecos a la banda de valencia y el semiconductor se le nombra tipo p. En un semiconductor extrínseco se pueden distinguir semiconductores tipo n y p. En los semiconductores extrínsecos tipo n, los electrones son portadores mayoritarios y los huecos son los portadores minoritarios. Mientras que para el semiconductor tipo p, los electrones son portadores minoritarios y los huecos son los portadores mayoritarios [28].

Los semiconductores trajeron consigo el desarrollo de distintos dispositivos como lo son diodos, transistores, dispositivos optoelectrónicos entre muchos otros. Aunado a esto, un área en la que también se han destacado es en la división solar del agua mediante celdas fotoelectroquímicas, ya que son utilizados debido a la capacidad que tienen para absorber fotones incidentes y convertirlos en electrones libres. El material semiconductor absorberá un fotón con una energía mayor o igual a su brecha de banda, excitando a un electrón

desde la banda de valencia hasta la banda de conducción produciendo un par electrón-hueco. Entonces los electrones y huecos generados reducen protones a  $H_2$  y oxidan  $H_2O$  a  $O_2$  respectivamente [21]. Hoy en día, siguen realizando investigaciones sobre diversos materiales para esta aplicación en específico entre ellos ha resaltado la hematita por sus propiedades fotocatalíticas.

## 2.4. Hematita ( $Fe_2O_3$ ).

Los materiales para la fotoelectrólisis del agua deben cumplir ciertas características como la estabilidad química en medios acuosos, la alta absorción de la luz visible, su viabilidad comercial, y un ancho de banda adecuado para la relación con el potencial de oxidación y reducción. En la Figura 5 se muestran materiales semiconductores en relación con los potenciales mencionados anteriormente [29].

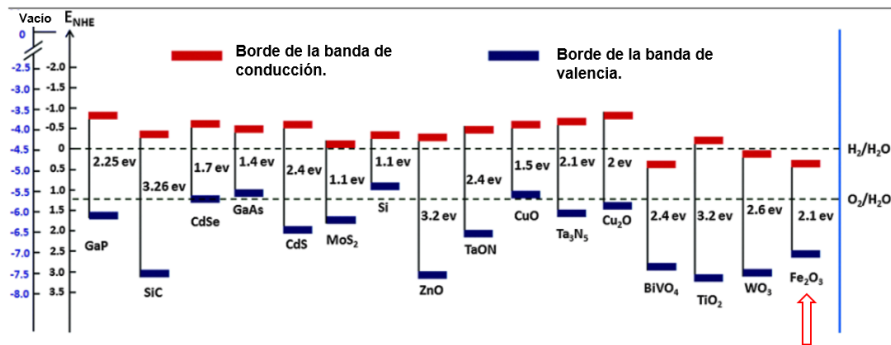


Figura 5: Ancho de banda de distintos semiconductores con el electrolito acuoso (pH=0) en relación con los potenciales redox y el nivel de vacio [29].

La hematita es un material fotocatalítico que por sus características pertenece a la familia de los óxidos ferrosos y tiene un color característico rojo-marrón. Existen alrededor de 16 óxidos férricos que difieren en su composición, su estructura cristalina o el estado de oxidación del Fe, por eso cada tipo de óxido férrico obtiene propiedades distintas que son utilizadas en diversas aplicaciones tanto en la industria como en la investigación. Entre los óxidos férricos, la hematita es la más común en la Tierra además que es un material rentable con aplicaciones fotoelectrocatalíticas [30]. En las subsecciones siguientes se

describirán características importantes de la hematita.

#### 2.4.1. Estructura cristalina y magnética.

La hematita ( $Fe_2O_3$ ) es el óxido más abundante en la tierra debido a que es la forma más termodinámicamente estable en condiciones ambientales. Los átomos de hierro y oxígeno se disponen en una estructura trigonal-hexagonal con el grupo espacial R-3C. Para la estructura de celda unitaria hexagonal tiene parámetros de red  $a = b = 0.5034$  nm y  $c = 1.375$  nm y 6 unidades por unidad de celda, mientras que para la celda unitaria trigonal (romboédrica)  $a = 0.5427$  nm y  $\alpha = 55.3^\circ$ . Los aniones  $-O_2$  están dispuestos en la estructura hcp a lo largo de la dirección [001] con los cationes  $Fe^{+3}$ . Dos tercios de los sitios están llenos de iones  $Fe^{+3}$  que están dispuestos regularmente con dos sitios llenos siendo seguidos por un sitio vacante en el plano (001), formando así seis anillos plegables. La disposición de los cationes produce pares de octaedros  $FeO_6$  que comparten bordes con tres octaedros vecinos en el mismo plano con una cara de un plano adyacente en la dirección [100] (ver Figura 6) [29].

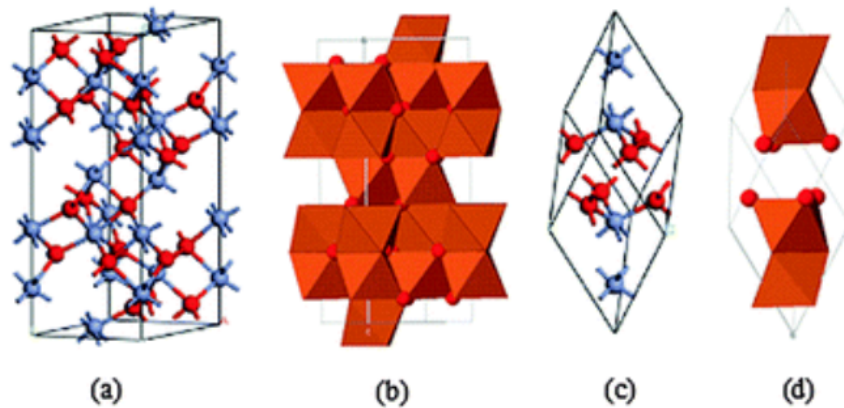


Figura 6: Estructura de la hematita: a) Celda unitaria hexagonal b) octaedro de cara compartida de (a), c) celda primitiva romboédrica, d) Las caras compartidas octaédrica de (c). O en rojo [29].

El arreglo de los oxígenos ( $O_2$ ) y los cationes Fe de alto espín afectan la orientación del momento magnético de espín de los átomos de hierro y por ende a sus propiedades magnéticas. La hematita es antiferromagnética a temperaturas inferiores a 260 K y un ferroimán

débil a temperatura ambiente. Por otro lado, la configuración del espín del hierro influye en las propiedades optoelectrónicas y de transporte de la hematita.

#### **2.4.2. Propiedades optoelectrónicas.**

La banda de absorción óptica de la hematita comienza en la región del infrarrojo cercano y se extienden a la región UV [29]. La transmisión de fotones de color naranja a infrarrojo y la fuerte absorción de los fotones de color amarillo a ultravioleta en la región visible de la hematita le dan un color rojo característico. Pero, su reflectividad que es bastante uniforme en función de la longitud de onda de la luz visible le da a la hematita una apariencia metálica [8]. Otra característica importante de la hematita es que su ancho de banda prohibida es de 2.2 eV aproximadamente, lo que permite la utilización de casi el 40% del espectro solar incidente [6].

#### **2.4.3. Ventajas y desventajas de la hematita en la fotoelectrólisis del agua.**

La hematita tiene ventajas significativas como el ancho de banda prohibida de 2.2 eV aproximadamente, la excepcional estabilidad en medios acuosos y la abundancia en la Tierra lo que hace que sea viable para el almacenamiento de energía solar a través de la división de agua fotoelectroquímica. Sin embargo, algunas desventajas que representa la hematita para el proceso fotoelectroquímico son un coeficiente de absorción relativamente bajo que requiere películas entre 400 y 500 nm de espesor para la absorción completa de la luz, la baja conductividad de portadores mayoritarios y un potencial de banda plana con energía baja para la reducción del agua [8].

### **2.5. Depósito por vapores químicos (CVD).**

El depósito por vapores químicos o por sus siglas en inglés CVD es un proceso el cual implica la disociación y/o reacciones químicas de reactivos gaseosos en un ambiente activado por luz, plasma o calor, seguido por la formación de un producto sólido estable [31]. El depósito por vapores químicos (CVD) es una técnica versátil y es uno de los principales métodos para la depósito de películas delgadas, policristalinas, monocristalinas y

recubrimientos para muchas aplicaciones tales como:

- a) Semiconductores para la microelectrónica, optoelectrónica o dispositivos de conversión de energía.
- b) Dieléctricos para la microelectrónica.
- c) Películas metálicas para la electrónica.
- d) Fibras cerámicas y matrices de compositos.

Usualmente, el equipo de CVD para la depósito de películas delgadas consta de 3 partes como se muestra en la Figura 7. A grandes rasgos, el sistema de suministro de vapores

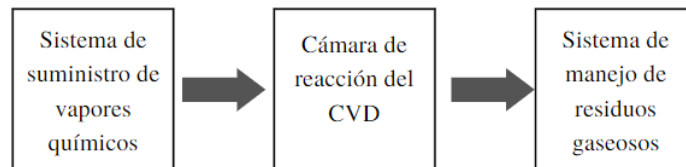


Figura 7: Partes generales de un equipo de CVD.

químicos genera los vapores químicos (precursores) para posteriormente llevarlos al reactor de CVD. La cámara de reacción del CVD tiene espacio para la colocación del sustrato, un soporte del sustrato y un sistema de calefacción con control de temperatura. Y el sistema de manejo de residuos gaseosos consiste en una pieza neutralizante para los gases de escape [31]. Los principales procesos que se suscitan en la técnica del CVD son los siguientes (ver Figura 8):

1. Generación de las especies reactivas gaseosas.
2. Transporte de las especies gaseosas dentro de la cámara de reacción.
3. Los gases reactivos se someten a reacciones de fase gaseosa.
  - a) A una temperatura elevada por encima de las temperaturas de descomposición de las especies intermedias dentro del reactor, puede producirse una reacción



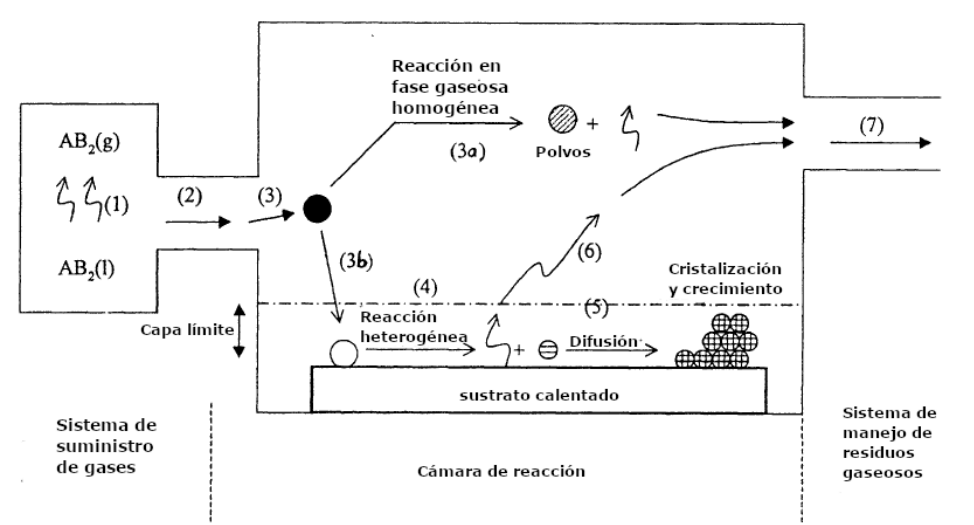


Figura 8: Esquema del proceso del CVD convencional [31].

en fase gaseosa homogénea cuando las especies intermedias se someten a descomposición subsiguiente, formando polvos y subproductos volátiles en fase gaseosa. El polvo se concentra en la superficie del sustrato y puede actuar como centros de cristalización, y los subproductos se transportan lejos de la cámara de deposición. La película depositada puede tener mala adhesión.

- b) A temperaturas por debajo de la disociación de las fases intermediarias, la difusión o convección de las especies intermedias a través de la capa límite se producen. Estas especies intermedias se someten a los pasos subsiguientes.
4. Absorción de los reactivos gaseosos en el sustrato calentado y las reacciones heterogéneas ocurren en la interface gas-sólido lo cual produce el depósito y especies de subproductos.
  5. Los depósitos se fundirán a lo largo de la superficie del sustrato calentado formando centros de cristalización y el crecimiento de la película.
  6. Los co-productos gaseosos son removidos de la capa límite a través de difusión y convección.
  7. Los precursores gaseosos no reactivos y los subproductos son transportados al sistema de manejo de residuos gaseosos, para extraerlos de la cámara de depósito.

Los equipos utilizados en el depósito por vapores químicos puede variar y se clasifican de la siguiente manera:

- Por la geometría y configuración del reactor.
- Tipo de pared.
- Método utilizado para generar el vapor.

### 2.5.1. MO-CVD.

Existen muchas variantes del método de síntesis por CVD, sin embargo Depósito por vapores químicos por fuentes metalorgánicas o MO-CVD (por sus siglas en inglés) ha asumido una gran importancia tecnológica en la fabricación de una serie de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y de alta velocidad en la cual las fuentes precursoras a utilizar son metalorgánicas [32]. Este proceso utiliza bajas temperaturas de sublimación y descomposición, también es más utilizado en comparación con otros métodos de CVD debido a la flexibilidad en la película manipulada de la precisión creciente y su capacidad de ser escalado hasta la producción a escala industrial [33].

El MO-CVD tiene ventajas significativas sobre procesos físicos principalmente su producción a gran escala, un buen recubrimiento, la selectividad y capacidad de desarrollar materiales metaestables y una automatización más fácil. No obstante, su desventaja principal del MO-CVD es la incorporación de carbono en las películas delgadas debido a los ligandos del precursor [34].

Para la técnica por MO-CVD los precursores metalorgánicos juegan un rol importante ya que ofrecen una ventaja de temperaturas de reacción y deposición más bajas que los haluros e hidruros [31]. Es por ello que se han realizado distintas investigaciones sobre materiales ideales con características determinadas como [34]:

- Alta volatilidad.
- Alta estabilidad térmica durante la evaporación y transporte en fase gaseosa

- Alta pureza (debe ser fácilmente purificable).
- Su descomposición debe ser limpia en pirólisis sin contaminación de la película de cultivo (un ejemplo es por carbono).
- No deben ser tóxicos y piroríficos.
- Tener bajos costos.
- Líquido en lugar de gases o sólidos.
- Estables en su contenedor durante mucho tiempo, ya que su tasa de consumo es bastante baja.

## 2.6. Técnicas de caracterización de materiales.

Una vez recubierto el material se tiene que caracterizar, para ello se utilizan distintas técnicas. En las próximas subsecciones se explican dos técnicas de caracterización de materiales.

### 2.6.1. Microscopía de barrido con electrones.

Tradicionalmente se usaba el microscopio óptico para la caracterización de los materiales, sin embargo se ha reemplazado por equipos más sofisticados y con una mejor resolución, estos instrumentos son los microscopios de electrones que se han vuelto una tecnología relevante para distintas áreas científicas e industriales ya que realiza un estudio de los materiales permitiendo la caracterización de sus propiedades, debido a sus costos razonables y la información que proporcionan, entre ellos destaca la microscopía de barrido con electrones (SEM por sus siglas en inglés) y la microscopía de transmisión con electrones (TEM) [35].

El SEM proporciona información sobre la topografía de la superficie, la estructura cristalina, la composición química y el comportamiento eléctrico de la muestra, también permite la evaluación de la muestra sin destruirla [36]. Aunado a esto, proporciona una imagen ampliada de la superficie del material y simplifica considerablemente las interpretaciones de la imagen. Su resolución está cerca de los nanómetros y puede ser ajustada en aumentos de 10X-300000X. Además, no solo recibe información topográfica sino también información sobre la composición del material cerca de las regiones superficiales. En la Figura 9 se muestra un diagrama del equipo SEM que incluye el cañón de electrones, lentes electromagnéticas para enfocar los electrones, una cámara de vacío que alberga la plataforma de la muestra y los detectores para recolectar las señales emitidas por las muestras [37].

#### **Características de SEM [37]:**

- *Electrones:* El cañón de electrones acelera los electrones a través de un voltaje de aceleración de 1-30 kV. Normalmente se utilizan electrones de 15 a 30 keV para la formación de imágenes de rutina.

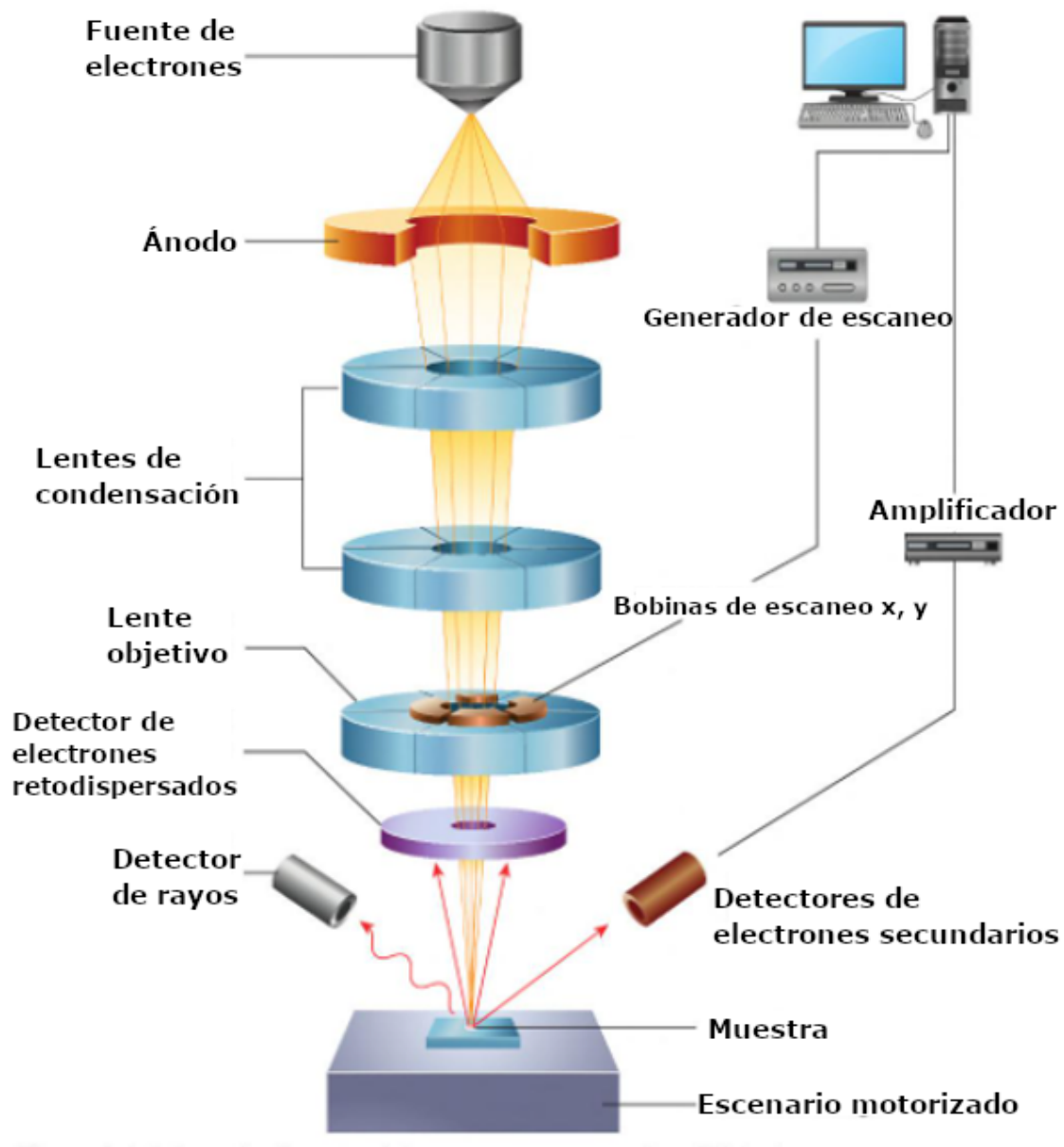


Figura 9: Diagrama de los componentes de SEM [37].

- *Vacío:* La presión dentro de la cámara del SEM suele ser de bajo vacío, de 0.1 a  $10^{-4}$  Pa. El SEM especializado de presión variable (VPSEM) y el SEMS ambiental pueden operar en vacío reducido (hasta 4 kPa) para inhibir la evaporación de los componen-

tes volátiles de la muestra.

- *Muestra:* Con el SEM se pueden tomar muestras de 3-20 cm de diámetro dependiendo de la plataforma de muestra instalada en la cámara. El escenario motorizado puede tener un movimiento de 3 a 5 grados de libertad. Los modos de traslación lineal, inclinación y rotación se pueden usar para cambiar la posición de la muestra con respecto al haz de electrones entrante.
- *Control del haz de electrones:* Se utilizan lentes electromagnéticas para enfocar los electrones en un haz, ajustar el astigmatismo del haz, mover el haz a través de la muestra y escanea el haz para generar imágenes. En algunas máquinas modernas el usuario puede programar la variedad de patrones de escaneo diferentes, que incluyen dimensiones de escaneo ajustables, velocidades de escaneo, tiempo de permanencia del punto y repetición de patrones. Todos estos patrones permiten un alto grado de control del proceso de formación de imágenes con una resolución de pocos nanómetros.

En el SEM, la fuente de electrones se enfoca en una sonda fina que es barrida sobre la superficie de la muestra y a medida de que los electrones penetran la superficie, se produce una serie de interacciones que pueden resultar en la emisión de electrones desde o a través de la superficie. Las imágenes producidas en el SEM son de tres tipos: imágenes por electrones secundarios, electrones retrodispersados y mapas de rayos X elementales [35]. En la Figura 10 se muestran las señales que pueden ser producidas debido a la interacción del haz de electrones con la muestra.

Los electrones de mayor energía son los electrones primarios (tienen energía que va desde unos pocos cientos de eV hasta 30 eV) que interactúan con un átomo y pueden sufrir dispersión inelástica con electrones atómicos o dispersión elástica con el núcleo atómico. Cuando la transferencia de energía transferida excede la función de trabajo del material, el electrón emitido puede salir del sólido, y si la energía es pequeña, el electrón emitido

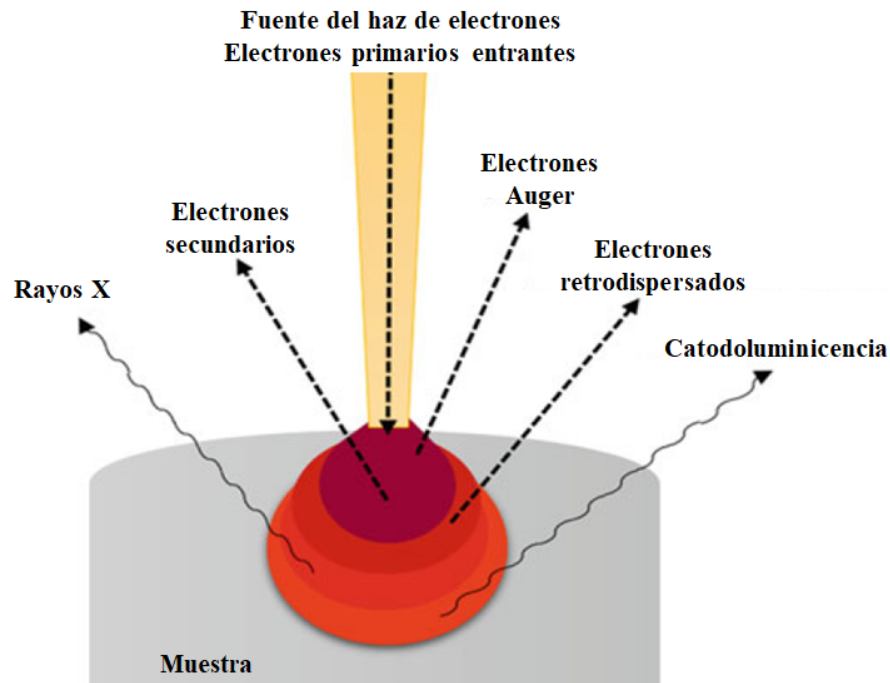


Figura 10: Interacción del haz de electrones con la muestra y las señales generadas por la muestra [38].

probablemente no tendrá suficiente energía para salir de la superficie. Cuando la energía del electrón es menor a 50 eV, por convención se denomina electrón secundario (SE) y se producen dentro de los primeros nanómetros de la superficie, ocasionalmente los electrones secundarios que se encuentran a mayor profundidad en el material sufren colisiones inelásticas adicionales que disminuyen su energía y se quedan en el interior del sólido. La contribución de los electrones secundarios son SEI, SEII, SEIII. En donde los SEI son resultado de la interacción del haz incidente con la muestra en el punto de entrada, los SEII son producidos por los electrones retrodispersados al salir de la muestra y los SEIII son producidos por los electrones retrodispersados que han salido de la superficie de la muestra [35].

Los electrones retrodispersados son aquellos que logran escapar de la muestra con una energía mayor a 50 eV, incluyendo los electrones Auger, no obstante la mayoría de los electrones retrodispersados tienen energías semejantes a la energía del haz primario. Cuanto mayor sea el número atómico de un material hay mayor probabilidad de que ocurra la

retrodispersión. La señal de los electrones retrodispersados proporcionan el brillo de la imagen en función del material [35].

Otra interacción importante en el SEM son la dispersión de rayos X, que ocurre cuando el electrón primario colisiona y expulsa un electrón central de un átomo en el sólido y el átomo excitado decaerá en su estado fundamental a través de un fotón de rayos X característico o un electrón Auger. Esta señal que emiten los rayos X se pueden ordenar por energía en el detector de dispersión de rayos X en donde estas señales son utilizadas para elaborar imágenes que presentan la distribución espacial de elementos particulares. También, los electrones primarios pueden recorrer grandes distancias en el sólido antes de perder suficiente energía entre colisiones para ya no ser capaz de excitar la emisión de los rayos X, significando que hay un gran volumen de muestra que producirá los rayos X para cualquier posición del haz primario más pequeño y en consecuencia la resolución espacial de este tipo de imagen rara vez será mejor que 0.5  $\mu\text{m}$  [35].

Entonces, el haz de electrones formado por los electrones primarios puede ser distribuido en diversas señales debido a las interacciones elásticas e inelásticas en un “volumen de interacción”. Dicho volumen de interacción se observa en la Figura 10. Los electrones retrodispersados y secundarios escapan de la muestra en distintas profundidades, y por tanto su energía sigue siendo diferente. Normalmente, los SE escapan de una profundidad de 5-50 nm, mientras que los BSE escapan de una profundidad varias veces mayor que los SE y que los rayos X [38].

El volumen de interacción y la dispersión de electrones en la muestra va a depender del número atómico, la concentración de átomos de la muestra analizada y la energía de electrones entrantes (voltaje de aceleración). A continuación se describe de qué manera las características mencionadas afectan el volumen de interacción [38].

- Número atómico: Cuanto más grande sea el número atómico de los elementos, el volumen de interacción será menor debido a que si el número atómico es mayor, la tasa de pérdida de energía del haz de electrones será mayor y eso ocasionará que



los electrones no penetren profundamente la muestra. También, la probabilidad de dispersión elástica y el ángulo de dispersión promedio aumentan con el número atómico propiciando que el volumen de interacción se ensanche.

- Voltaje de aceleración: Cuando el voltaje de aceleración aumenta ayuda con el aumento del tamaño del volumen de interacción. El aumento de la energía del haz reduce la tasa de pérdida en la energía y los electrones del haz penetran profundamente la muestra. También, la dispersión elástica empuja colectivamente a algunos electrones hacia la superficie de la muestra resultando el aumento del volumen de interacción.
- Inclinación de la muestra: Cuando se llega a inclinar la muestra, los electrones primarios se mueven a lo largo de mayores distancias en la región cerca de la superficie. Y debido a esto, se producen más electrones secundarios en el área (en comparación con áreas normales para el haz) y las imágenes que se producen revelan el llamado efecto borde. Los bordes y crestas de la muestra debido a la emisión de más electrones secundarios se observan más brillantes en la imagen. Cuando mayor sea el ángulo de incidencia, es decir, más lejos de la normal, menor es el volumen de interacción.

Es importante destacar que la influencia que tiene el volumen de interacción en la adquisición de las señales es que el uso del alto voltaje de aceleración propiciará a una longitud de penetración profunda y un área grande de excitación primaria causando pérdida de información detallada de la superficie de la muestra [39].

### 2.6.2. Voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica es un método electroquímico dinámico para medir las reacciones redox utilizada para estudiar el comportamiento electroquímico de las especies que se difunden en la superficie del electrodo [40]. Es un método utilizado a menudo ya que ofrece una gran cantidad de información experimental, detalles cinéticos y termodinámicos de sistemas químicos [41].

#### *Principios básicos de la voltamperometría cíclica:*

Para el estudio de los materiales se utiliza una celda típica de tres electrodos que incluye un electrodo de referencia, un electrodo auxiliar (o contador) y un electrodo de trabajo como se muestra en la Figura 11a, dichos electrodos están inmersos en un líquido y conectados a un potenciostato (se muestra en la Figura 11b) [41].

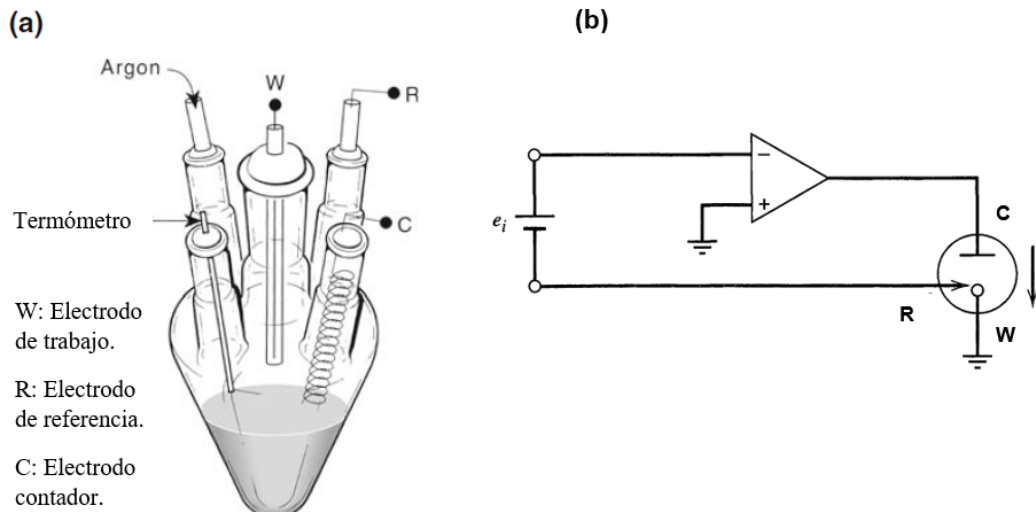


Figura 11: a) Esquema de la técnica de voltamperometría [41] b) Potenciostato, se encarga de controlar la diferencia del potencial entre el electrodo de trabajo y de referencia [42].

A continuación se describen los puntos más importantes en la voltamperometría cíclica como lo son electrodo contador, de referencia y de trabajo además de la solución electrolítica [43]:

- *Electrodo de trabajo (ET)*: Un aspecto relevante en el electrodo de trabajo es que está compuesto de material redox-inerte en el rango de interés del potencial, se utiliza el potenciostato para controlar el potencial aplicado del electrodo de trabajo en función del potencial del electrodo de referencia. El electrodo de trabajo debe estar extremadamente limpio y con superficie bien definida ya que ahí en la superficie surge el evento electroquímico de interés. Las respuestas electroquímicas resultantes dependerán del material del electrodo.
- *Electrodo de referencia (ER)*: Estos electrodos tienen un potencial de equilibrio estable y bien definido, se utilizan como punto de referencia contra el cual se puede medir el potencial de otros electrodos en una celda electroquímica. El potencial aplicado por lo tanto es una referencia para mediciones. Comúnmente se utilizan electrodos de referencia en medios acuosos de calomel saturado (cloruro de mercurio), electrodo de hidrógeno estándar o el electrodo de Ag/ AgCl.
- *Electrodo contador o auxiliar (EC)*: Cuando se aplica el potencial al electrodo de trabajo y se da la oxidación (o reducción), entonces la corriente comienza a fluir. El propósito del electrodo contador es completar el circuito eléctrico. La corriente es el flujo de electrones entre el electrodo de trabajo y el electrodo contador. La superficie del EC debe ser mayor que la superficie del ET ya que debe asegurarse que las reacciones que se dan en el EC no inhibe las que ocurren en el ET.
- *Solución electrolítica*: Compuesta por una mezcla del disolvente y del electrolito de apoyo. A medida que se produce la transferencia de electrones en los electrodos, el electrolito de soporte migrará para equilibrar la carga y completar el circuito eléctrico. Se necesitan grandes concentraciones de electrolitos de apoyo para aumentar la conductividad de la solución.

La voltamperometría cíclica se presenta con voltagramas en donde el eje  $x$  representa el potencial aplicado ( $E$ ) mientras que el eje  $y$  es la corriente ( $i$ ). Existen dos formas de representar los esquemas como se muestran en la Figura 12 [43].

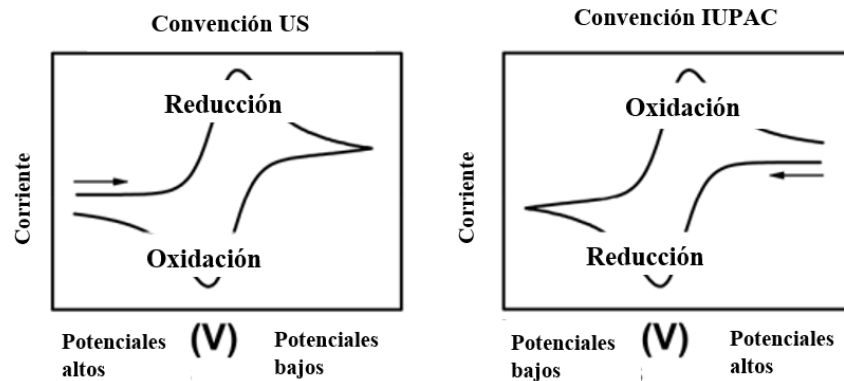


Figura 12: Representaciones de los voltamperogramas en convenciones US y IUPAC [43].

La entrada del potencial de la celda electroquímica es triangular o cíclica, en la Figura 13 se muestra la entrada del potencial  $E(t)$  y también la respuesta de la corriente con el tiempo y con el potencial [41].

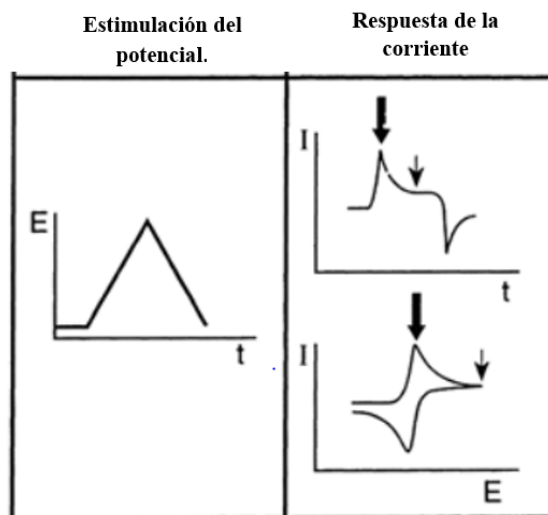


Figura 13: Gráficos que representan el potencial de entrada ( $E$ ), el tiempo y la corriente en la voltamperometría cíclica [41].

### 3. Desarrollo experimental.

En este capítulo se describen los detalles de los experimentos realizados durante el trabajo de tesis: (i) la fabricación de los sustratos de cerámica  $CuO - Sb_2O_5 - SnO_2$ ; (ii) el crecimiento del recubrimiento de hematita sobre los sustratos obtenidos mediante la técnica de depósito de vapores químicos (CVD); (iii) los tratamientos térmicos en atmósfera de  $N_2 - H_2$  para modificar el contenido de carbono en la superficie activa de los fotoelectrodos; (iv) la formación de los contactos eléctricos para conectar los fotoelectrodos de hematita al circuito de medición; (v) la caracterización de los fotoelectrodos obtenidos mediante la técnica de voltamperometría cíclica.

#### 3.1. Substratos.

La fabricación de los sustratos de cerámica  $CuO - Sb_2O_5 - SnO_2$  se realizó mediante la siguiente ruta tecnológica. Para comenzar, el dióxido de estaño ( $SnO_2 - 98.8\%$  molar, marca Aldrich), pentóxido de antimonio ( $Sb_2O_5 - 1\%$  molar, marca Aldrich) y óxido de cobre ( $CuO - 0.2\%$  molar, marca J.T Baker) con purezas de 99.9%, 99.995% y 99.6% respectivamente, se incorporan en un mortero con agua destilada y se mezclan durante 45 minutos. Para quitar la humedad de la mezcla, ésta se introduce en un horno marca Felisa a  $120^\circ C$  durante 1 h. A continuación, el polvo seco resultante se comprime en forma de disco con área  $1.13\text{ cm}^2$  y espesor de aproximadamente 1 mm con una prensa marca Caver a una presión de 150 MPa. Finalmente, el sustrato se somete a un tratamiento térmico en un horno CTF 17/300 en una atmósfera de aire y calentándolos hasta  $1300^\circ C$  con tasas de calentamiento/enfriamiento de  $5\text{ }^\circ C/\text{min}$ . En la Figura 14 se muestra el sustrato cerámico resultante.



Figura 14: Substrato cerámico de  $CuO - Sb_2O_5 - SnO_2$ .

### 3.2. Recubrimiento de hematita.

El recubrimiento de hematita sobre los sustratos cerámicos  $CuO-Sb_2O_5-SnO_2$  se formó en dos etapas. En la primera, se depositó el precursor de hematita sobre los sustratos mediante la técnica de Depósito de Vapores Químicos por Fuentes Metalorgánicas (MO-CVD) en un reactor horizontal de pared mixta, cuya configuración se muestra en la Figura 15.

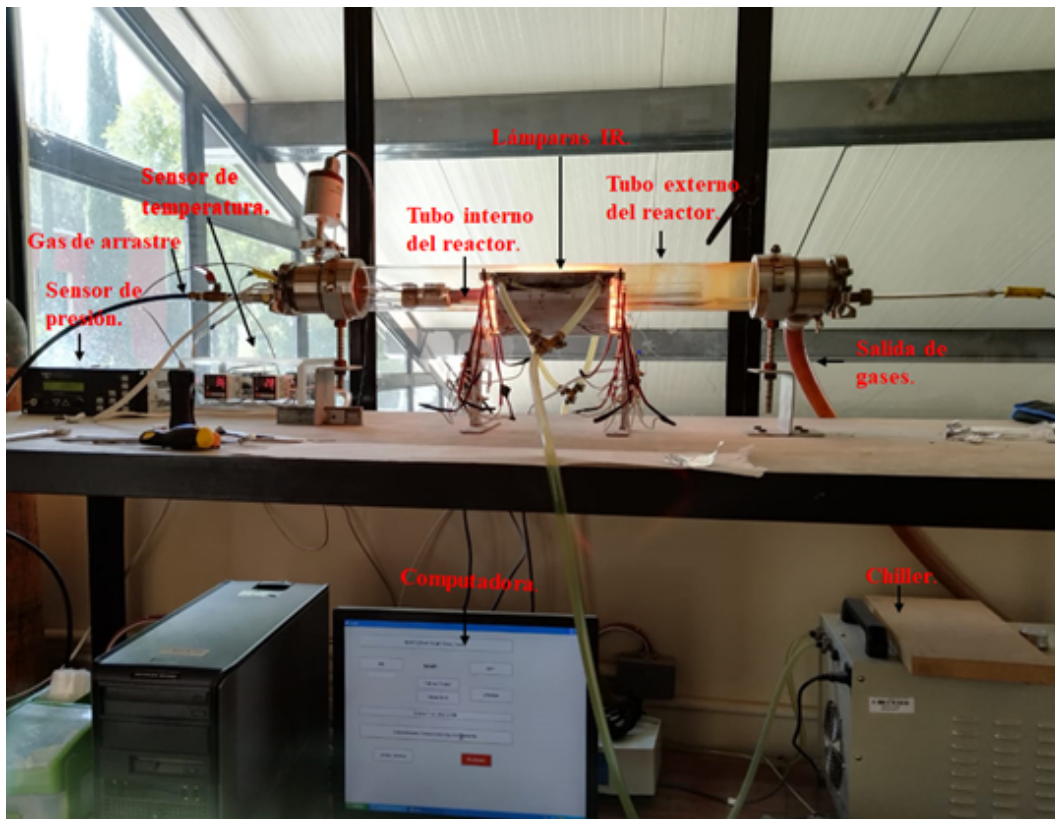


Figura 15: Partes del sistema de depósito MO-CVD.

Antes del depósito se realiza la limpieza completa de los componentes del sistema. Después se pesa  $0.150 \pm 0.005$  g del precursor Hierro (III) acetilacetonato de la marca Sigma-Aldrich con pureza de 99.9% en una báscula analítica de la marca ADAM serie Nimbus mientras el sustrato cerámico se coloca en la parte inferior de la cuña de grafito como se muestra en la Figura 16b.

Luego, el tubo interno se introduce en el soporte junto con los calefactores (Fig. 16a). El precursor de la hematita que está contenido en el crisol, se posiciona en el calefactor 1, mientras que la cuña se coloca a una distancia de 20.5 cm del precursor. Para concluir el ensamblaje del sistema, se inserta el tubo interno en el tubo externo y se sella la cámara de reacción.

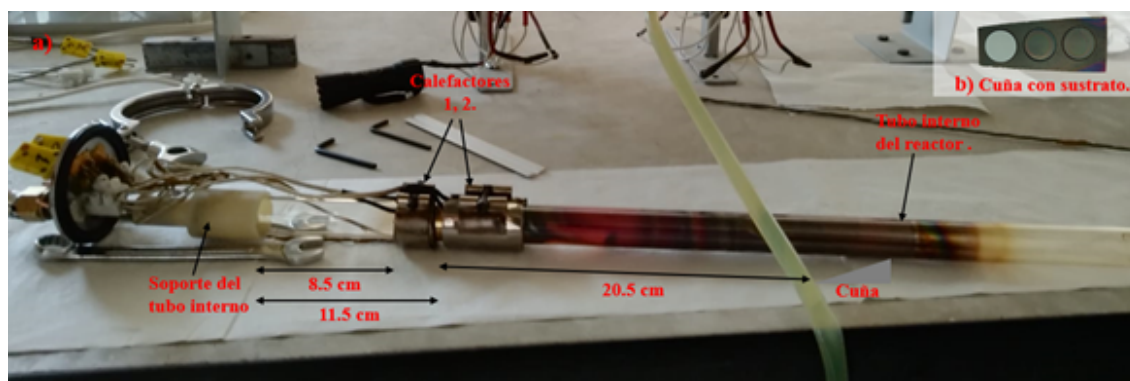


Figura 16: a) Configuración del tubo interno del reactor, b) Posición del sustrato en la cuña.

Cuando la cámara de reacción se selló, el siguiente paso es encender el sistema. Primero, se prende la bomba de vacío obteniendo aproximadamente una presión de 16.5 Torr, también se encienden las lámparas IR hasta alcanzar la temperatura de 380 °C. Posteriormente, inicia un periodo de acondicionamiento durante 15 minutos manteniendo las condiciones anteriores.

En el momento en que termina el acondicionamiento del sistema, se aumenta la temperatura del calefactor 1 a 131°C y se permite el paso del aire con un flujo de 1.33 l/min que funge como el gas de arrastre. El depósito del material se realiza durante 25 minutos y al finalizar, el equipo se apaga y se deja enfriar.

Después de extraer la muestra de la cámara de reacción, se sometió a un tratamiento térmico a una temperatura de 550°C en una atmósfera de aire en un horno marca Felisa durante 1 hora. Este tratamiento se realiza con el propósito de que el recubrimiento de hematita complete su cristalización.

### 3.3. Tratamientos térmicos en atmósfera de $N_2 - H_2$ .

Después de formar el recubrimiento de hematita, como se describe en la sección 3.2, las muestras fueron sometidas a un segundo tratamiento térmico en una atmósfera de 10% hidrógeno-90% nitrógeno en un horno de tubo marca SEV modelo HT 1000. La temperatura del horno se incrementó 5 °C por minuto hasta alcanzar los 450 °C. A esta temperatura, las muestras se mantuvieron durante tiempos variables, que para diferentes muestras fueron de 0, 0.5, 1, 1.5, 2 y 4 horas (Tabla 1). En el caso de la muestra 2, el tiempo de tratamiento será de 0 horas, lo que significa que al alcanzar los 450 °C el horno se apagará inmediatamente y se dejará enfriar. Variando el tiempo de tratamiento a 450 °C en una atmósfera de  $N_2 - H_2$ , se obtuvieron muestras con diferentes contenidos de carbono en la superficie.

Tabla 1: El código de muestra y su tiempo de tratamiento a 450 °C en una atmósfera de  $N_2 - H_2$ .

Código de muestra	Horas en tratamiento térmico [h]
2	0
3	0.5
4	1
5	1.5
6	2
7	4

Como se mostró más adelante en el capítulo 4, debido al tratamiento térmico en la atmósfera de  $N_2 - H_2$ , la hematita en el recubrimiento y el dióxido de estaño en el sustrato sufren un proceso de reducción, transformándose en otros óxidos tomando una tonalidad oscu-



ra. Por tal razón, al final de su preparación, las muestras se someten nuevamente a un tratamiento térmico a una temperatura de 550 °C en una atmósfera de aire en un horno marca Felisa durante 1 hora para recuperar la hematita y el dióxido de estaño.

### **3.4. Formación de los Ag-contactos eléctricos.**

Para conectar los fotoelectrodos obtenidos al circuito de medición, se formaron contactos de plata (Ag) en el lado del sustrato cerámico que no estaba recubierto con hematita, utilizando alambres de cobre (Fig. 17). Para esto, el lado del sustrato cerámico sin la película de hematita se pintó con pintura coloidal de Ag y se colocó en un horno de la marca Felisa a una temperatura de 120 °C durante 1 hora para secar. Luego, el lado del electrodo con el contacto de Ag se soldó con un alambre de cobre aislado. Inmediatamente después, ese mismo lado, junto con los bordes, se cubrió con parafina líquida a 300 °C para obtener el fotoelectrodo listo para la medición (Figura 17).

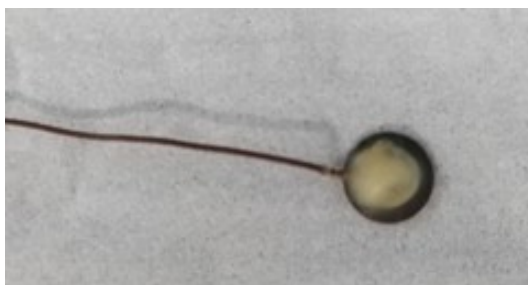


Figura 17: Contacto de Ag soldado con alambre de cobre para conexiones externas formado en el lado del fotoelectrodo sin recubrimiento de hematita.

### **3.5. Caracterización de fotoelectrodos.**

#### **3.5.1. Voltamperometría cíclica.**

Las mediciones fueron realizadas en una celda electroquímica de 3 electrodos (Fig. 18): el electrodo de trabajo (WE), un electrodo de referencia (RE) y el electrodo auxiliar o contador (CE) como se muestra en la Figura 18. En donde el electrodo de referencia es de platino y la solución acuosa es de NaOH 1M con pH=13.6.

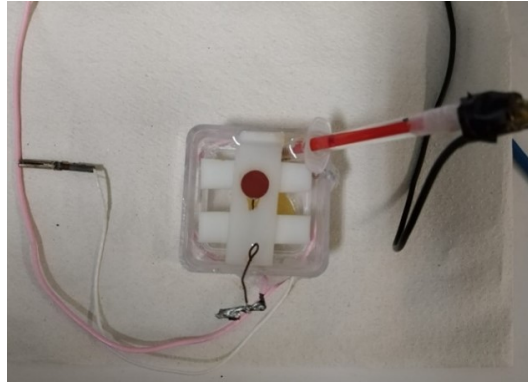


Figura 18: Celda electroquímica de 3 electrodos que se encuentra en la Universidad Tecnológica de la Mixteca.

Después la celda electroquímica se coloca bajo el simulador solar (Figura 19) marca G2V OPTICS con un espectro solar AM1.5 1 Sol. Es importante mencionar que el potencios-tato que se utiliza es Metrohm Autolab y todo este sistema montado es controlado por el software NOVA.



Figura 19: Posicionamiento de la celda electroquímica respecto al simulador solar.

### **3.5.2. Estudios de morfología y análisis elemental.**

Para conocer la morfología de los electrodos se utilizó el microscopio de barrido con electrones (SEM) marca TESCAN Vega 3. La composición elemental del material fue analizado por medio de un detector de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) marca Bruker. Para los electrodos de hematita se obtuvieron micrografías de cinco mil aumentos con la incidencia del haz de electrones a 30 kV y una distancia de trabajo de 15 mm.

## 4. Resultados.

En este capítulo se presentan los resultados de la investigación, realizada con el objetivo de estudiar la influencia del contenido de carbono en la superficie del fotoelectrodo de hematita sobre su desempeño fotocatalítico. El origen del carbono son los residuos del precursor metalorgánico de óxido de hierro, que se depositan sobre sustratos cerámicos de  $CuO - Sb_2O_5 - SnO_2$  mediante la técnica de Depósito de Vapores Químicos (CVD, por sus siglas en inglés). El análisis y la discusión de los resultados obtenidos se presentan a continuación y se basan en los datos de voltamperometría cíclica y microscopía electrónica de barrido con EDS.

### 4.1. Desarrollo de la metodología para variar el contenido de carbono en la superficie del fotoelectrodo.

Al inicio de este estudio, se obtuvieron los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos cerámicos con la composición  $CuO - Sb_2O_5 - SnO_2$  mediante la ruta tecnológica descrita en [12], con la finalidad de reproducir los resultados reportados anteriormente por nuestro grupo de investigación. En estos experimentos, el depósito del precursor de hematita se realizó durante 25 minutos en el reactor de la instalación del CVD. Después de esto, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en aire a  $550^{\circ}C$  durante 1 hora, aplicando el procedimiento detallado en la sección 3.2. La fotocorriente de los fotoelectrodos obtenidos por esta ruta se acercó a los valores reportados en [12] y fue de  $0.439 mA/cm^2$  a 1.23 V vs RHE bajo la radiación de AM1.5G (Figura 20). El contenido de carbono en estos fotoelectrodos fue tomado como un límite superior, y el trabajo posterior en la presente tesis se orientó a disminuir la cantidad de carbono en la superficie de los fotoelectrodos y estudiar el desempeño fotocatalítico de las estructuras obtenidas.

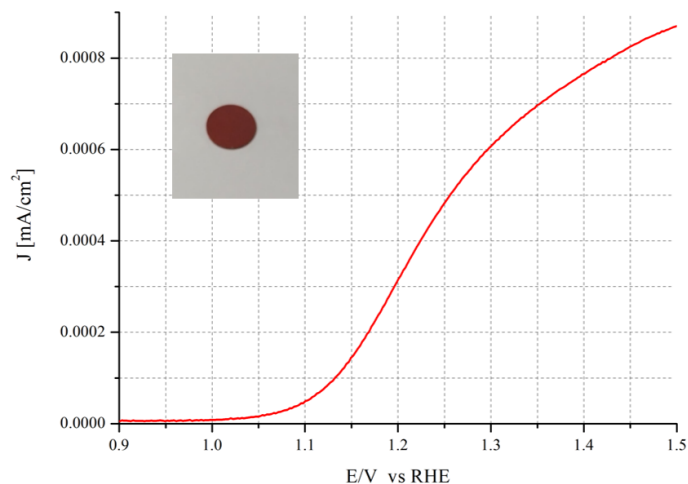


Figura 20: Voltagrama cíclico del fotoelectrodo de hematita bajo la radiación de AM1.5G sometido al tratamiento térmico en la atmósfera de aire a 550°C. La fotografía muestra el frente de la muestra y se presenta en el recuadro.

La modificación del contenido de carbono en la superficie de los fotoelectrodos de hematita se realizó mediante tratamientos térmicos en una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno (90% – 10%) a una temperatura fija de 450°C, siguiendo la metodología descrita en la sección 3.3. Para esto, los tratamientos térmicos mencionados a la temperatura de 450°C se realizaron durante los siguientes intervalos de tiempo: 0 h (el horno se apagó inmediatamente al llegar a 450°C y se dejó enfriar), 0.5 h, 1 h, 1.5 h, 2 h, 4 h y 6 h. Así, al variar el tiempo de tratamiento de las muestras a 450°C en una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, se obtuvieron fotoelectrodos con diferentes contenidos de carbono, como se muestra en los datos de EDS presentados en la sección 4.3.

Sin embargo, durante el tratamiento térmico de las muestras en este tipo de atmósfera, el recubrimiento de hematita también experimentaba un proceso de reducción, transformándose en otros óxidos de hierro, visualmente este proceso fue inferido debido al cambio en el color del recubrimiento. Todas las muestras, que al inicio del experimento tuvieron el color rojo que es típico para hematita, después de salir del tratamiento térmico en la atmósfera reductora de nitrógeno-hidrógeno, adquirieron una tonalidad oscura con diferente intensidad dependiendo del intervalo de tiempo que estuvieron dentro del

horno (Figura 21).

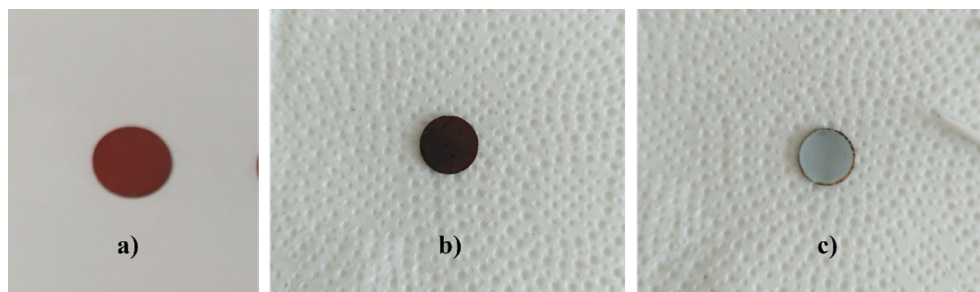


Figura 21: Fotografías de la misma muestra después de los tratamientos térmicos consiguientes: (a) en aire a  $550^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora y (b), (c) en atmósfera de  $\text{N}_2 - \text{H}_2$  a  $450^{\circ}\text{C}$  (0 h). Las fotografías (a) y (b) muestran el lado del sustrato con el recubrimiento, mientras que la fotografía (c) muestra su lado opuesto, sin recubrimiento.

Además de esto, fue observado un proceso de reducción para el sustrato que visualmente se aprecia como manchas oscuras en el lado sin recubrimiento (Figura 21c). Cabe mencionar que después de haber sido sometida una muestra a 6 horas de tratamiento térmico en la atmósfera reductora hizo que la muestra se volviera frágil. Probablemente, esto está relacionado con la reducción de óxido de estaño ya que es el compuesto que conforma mayor parte del sustrato. Asimismo, la porosidad de la cerámica permitió al hidrógeno penetrar al sustrato y afectar las conexiones entre granos cerámicos dando como resultado un sustrato más frágil.

Por lo tanto, para recuperar el dióxido de estaño y el recubrimiento de hematita después del tratamiento en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, las muestras fueron sometidas nuevamente a un tratamiento térmico a  $550^{\circ}\text{C}$  en aire durante 1 hora. Los fotoelectrodos obtenidos por esta ruta tecnológica se muestran en la Figura 22, donde se observa un cambio de tonalidad que dependió del tiempo al que fueron sometidas en el tratamiento térmico en la atmósfera de nitrógeno-hidrógeno. Se puede notar cómo el fotoelectrodo sometido al tratamiento térmico por mayor tiempo (6 horas) tiene una tonalidad más oscura (Figura 22c) en comparación con los fotoelectrodos que fueron menos tiempo en la atmósfera de nitrógeno-hidrógeno (Figura 22a y 22b). Este cambio de tonalidad puede estar relaciona-

do con el carbono que sube a la superficie del fotoelectrodo desde su volumen durante el tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, como se muestra con los datos de EDS más adelante (sección 4.3). También es posible que la tonalidad más oscura sea causada por los cambios que sufre el sustrato después del tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, y que este color sea probablemente del estaño metálico formado en la atmósfera reductora. En este caso, si se sometiera a un tratamiento térmico durante más tiempo en la atmósfera reductora, se produciría más estaño metálico de color gris, que aparecería como manchas en el sustrato (Figura 21c).

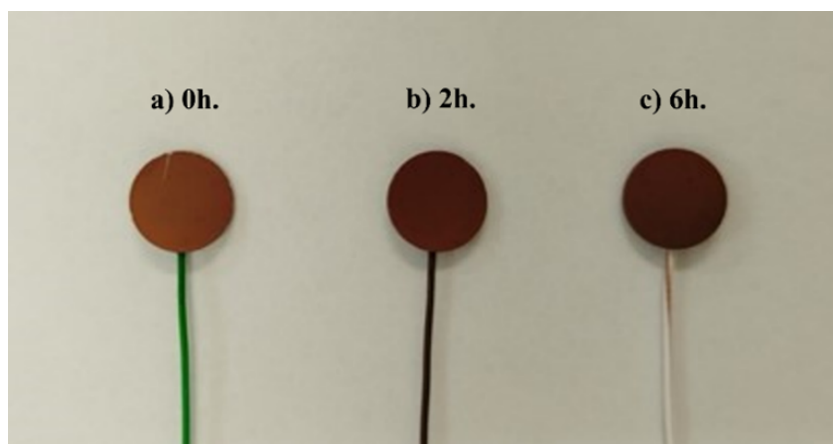


Figura 22: Fotoelectrodos sometidos a a) 0h, b) 2h y c) 6h en tratamiento térmico en la atmósfera de  $N_2 - H_2$  (90% – 10%) seguidos de un tratamiento térmico a 550°C en aire durante 1 hora.

Los fotoelectrodos obtenidos por esta ruta —el depósito del precursor, tratamiento térmico en aire a 550°C durante 1h, el tratamiento térmico en la atmósfera de nitrógeno-hidrógeno a 450°C y el recocido posterior en aire a 550°C— fueron sometidos a estudios electroquímicos, cuyos resultados se muestran a continuación.

## 4.2. Caracterización electroquímica.

Para conocer el desempeño fotocatalítico de las muestras obtenidas, se realizaron estudios electroquímicos por medio de voltamperometría cíclica utilizando el electrodo de referencia de Ag/AgCl. Para la conversión del potencial registrado al potencial de un electrodo de hidrógeno reversible (RHE) se utilizó la ecuación de Nernst:

$$E_{RHE} = E_{(Ag/AgCl)} + 0.0591xpH + 0.1976V \quad (8)$$

donde  $E_{(Ag/AgCl)}$  es el potencial del electrodo de referencia registrado en el experimento y el pH es 13.6 en el electrolito utilizado, que fue 1M NaOH.

Los voltamperogramas cíclicos de fotoelectrodos de hematita registrados en el electrolito 1M NaOH bajo la radiación AM 1.5G se presentan en la Figura 23. Debido a los diferentes tratamientos térmicos realizados en la atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, el contenido de carbono en la capa fotoactiva de los fotoelectrodos varía y, respectivamente, varían sus propiedades fotoeléctricas (Figura 23, curvas 2-7). Para compararlos, se registró el valor de fotocorriente en los fotoelectrodos obtenidos a 1.23V vs RHE (Figura 24). Además, fue evaluado el potencial de inicio (el término “onset potential” en literatura inglesa) para cada fotoelectrodo por el procedimiento descrito en [44]. En estos cálculos, el potencial de inicio se tomó como el potencial en el punto de intersección de la tangente en la pendiente máxima de la fotocorriente y la corriente registrada en la oscuridad (Figura 25). Las estimaciones de los potenciales de inicio típicos para los fotoelectrodos obtenidos con diferente duración del tratamiento en la atmósfera de nitrógeno-hidrógeno se presentan en la Tabla 2 junto con los valores de la fotocorriente registrada a 1.23 V vs RHE bajo la radiación AM1.5G.

Como es posible observar en la Tabla 2, la fotocorriente más alta ( $0.439mA/cm^2$  a 1.23V vs RHE) se registra para el fotoelectrodo 1, que no fue tratado en la atmósfera de nitrógeno-hidrógeno; este fotoelectrodo contiene la cantidad de carbono más alta entre todas las muestras obtenidas. Mientras, los fotoelectrodos con menor cantidad de carbono en la superficie, la fotocorriente es más baja (Figura 24). La tendencia general que se observa en



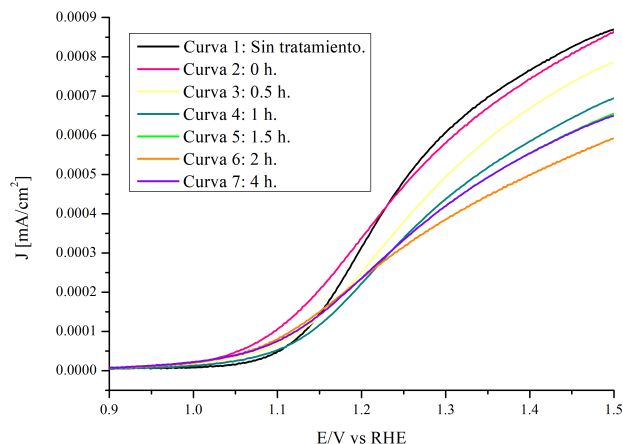


Figura 23: Voltamperogramas cíclicos registrados bajo la radiación AM1.5G para fotoelectrodos de hematita sometidos a tratamientos térmicos en atmósfera de  $N_2-H_2$  (90%–10%) durante diferentes tiempos, como se indica en la figura.

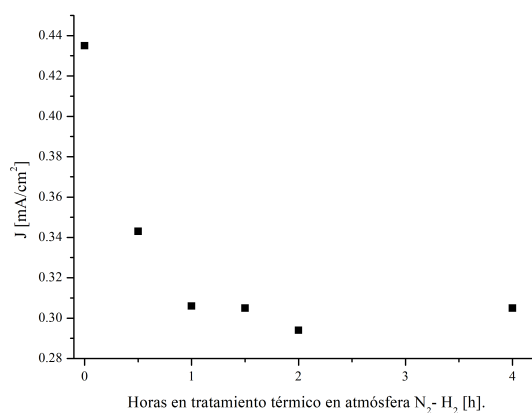


Figura 24: Densidad de fotocorriente (J) registrada a 1.23V vs RHE bajo la radiación de AM1.5G en fotoelectrodos obtenidos con diferentes tiempos de tratamiento térmico a 450°C en una atmósfera de  $N_2-H_2$ .

los datos presentados en la Figura 24 es que, con el aumento del tiempo de tratamiento térmico a 450°C en una atmósfera de  $N_2-H_2$ , la fotocorriente disminuye. Esto se observa también al comparar la muestra sin tratamiento (muestra 1, Figura 25a) y la tratada a 0 h a temperatura de 450°C (muestra 2, Figura 25a). Probablemente, el carbono, al ser un material conductor, disminuye la acumulación de carga en la superficie del fotoelectrodo

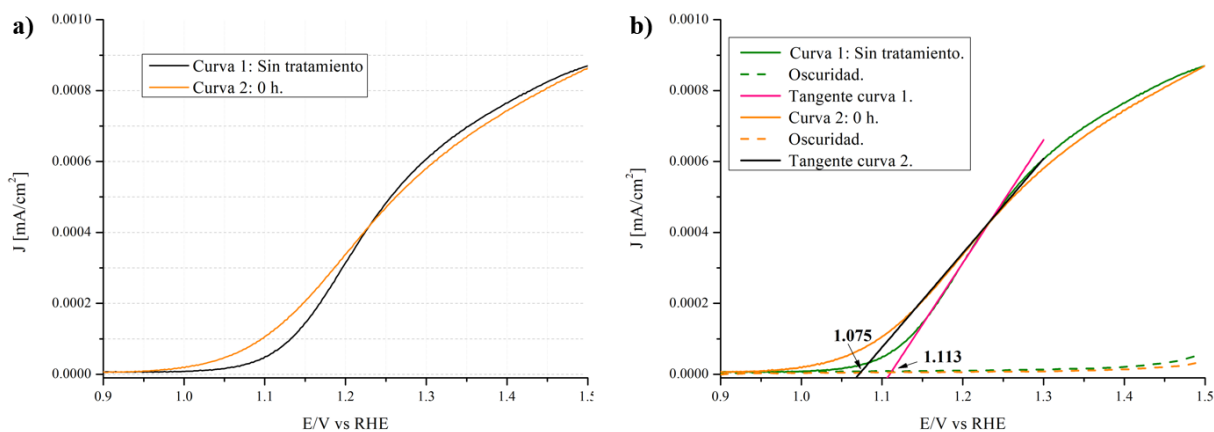


Figura 25: a) Voltagramas cíclicos registrados para los fotoelectrodos 1 y 2 bajo la radiación AM1.5G y b) la evaluación de sus potenciales de inicio de los fotoelectrodos antes mencionados.

y, de este modo, favorece el transporte de carga eléctrica desde el fotoelectrodo al electro-lito, lo que resulta en un aumento de la fotocorriente.

La variación del contenido de carbono en la superficie de los fotoelectrodos después de sus tratamientos térmicos en atmósfera de  $N_2 - H_2$  se observa también en la variación del potencial de inicio, que fue evaluado para diferentes muestras y se presenta en la Tabla 2. Como es posible observar en estos datos, el potencial de inicio varía desde 1.06 hasta 1.113 eV para diferentes tiempos de tratamiento térmico (Tabla 2).

Así, los resultados de los experimentos muestran que la presencia de carbono que permanece en la superficie después del depósito del precursor de hematita resulta en una densidad de fotocorriente más alta a diferencia de los fotoelectrodos con un contenido de carbono reducido tras tratamientos a  $450^\circ\text{C}$  en una atmósfera de  $N_2 - H_2$ . Para cuantificar los contenidos de carbono en la superficie de los fotoelectrodos obtenidos y estudiar su morfología de superficie, se realizaron estudios con el microscopio electrónico de barrido (SEM) y con espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS por sus siglas en inglés). Los datos correspondientes se presentan a continuación.

Tabla 2: Propiedades fotoelectroquímicas de los fotoelectrodos después del tratamiento térmico en la atmósfera de  $N_2 - H_2$ .

Código del fotoelectrodo	Horas en tratamiento térmico [h]	Potencial de inicio [V]	Fotocorriente a 1.23 V vs RHE bajo radiación AM1.5G [ $mA/cm^2$ ]
1	Sin tratamiento	1.113	0.439
2	0	1.072	0.435
3	0.5	1.102	0.343
4	1	1.105	0.306
5	1.5	1.080	0.305
6	2	1.062	0.294
7	4	1.080	0.305

### 4.3. Morfología y caracterización elemental.

Las microfotografías de la superficie con el recubrimiento de hematita de los fotoelectrodos obtenidos muestran una superficie porosa con relieve 3D, formada por granos de tamaños que varían desde 100 nm hasta 1000 nm; los tamaños de las porosidades son comparables a los tamaños de los granos (Fig. 26). En la Figura 26a se presenta la microfotografía de la superficie del fotoelectrodo obtenido con el depósito del precursor durante 25 minutos y el tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora. Mientras que en la Figura 26b se presenta la microfotografía de la superficie con hematita del fotoelectrodo formado con el depósito del precursor durante 25 minutos, seguido de un tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora, un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno a 450 °C durante 2 horas y un recocido posterior en aire a 550 °C. Como se puede ver, la morfología de la superficie no cambia notablemente después de los tratamientos térmicos adicionales a 450 °C en la atmósfera de  $H_2 - N_2$  y 550 °C en aire.

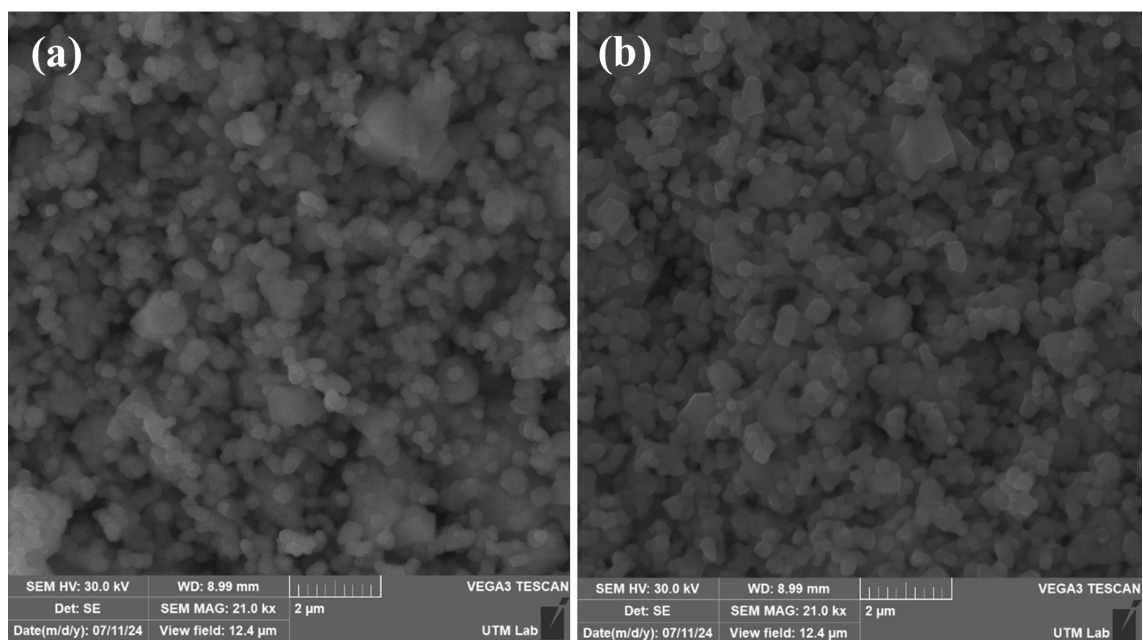


Figura 26: Microfotografías de la superficie con el recubrimiento de hematita de los fotoelectrodos: a) sin tratamiento térmico en la atmósfera de  $N_2 - H_2$  y b) con tratamiento térmico a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $H_2 - N_2$  durante 2 horas.

Para estudiar la composición elemental del recubrimiento en la superficie de los fotoelectrodos obtenidos, se realizaron mediciones mediante espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). Se analizaron muestras preparadas con diferentes tiempos de tratamiento a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  en una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, seguidos de recocidos en aire a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. Los resultados del análisis EDS se muestran en la Tabla 3 junto con la fotocorriente registrada en cada muestra a  $1.23\text{ V}$  vs RHE bajo la radiación AM1.5G.

De la Tabla 3 se observa que en todos los fotoelectrodos el elemento con mayor porcentaje atómico es el oxígeno debido a que está presente tanto en el substrato como en el recubrimiento de hematita. También, los datos proporcionados por EDS en la tabla 3 muestran que el porcentaje de carbono es mayor que el de Fe, lo que es esperable debido a que la molécula del precursor (Hierro (III) acetilacetonato) contiene seis átomos de C y solo un átomo de Fe.

Tabla 3: Composición elemental y densidad de fotocorriente de los fotoelectrodos obtenidos con diferente tiempo de tratamiento a 450 °C en la atmósfera de  $N_2 - H_2$ .

Código del fotoelectrodo	Horas en tratamiento térmico en atm $N_2 - H_2$	Porcentaje atómico				Relación Fe-C (% atómico)		J [ $mA/cm^2$ ]
		O	Sn	C	Fe	C	Fe	
1	sin tratamiento	64.078	20.576	10.684	4.662	78.972	21.006	0.439
2	0	61.94	19.338	13.102	5.62	77.094	22.906	0.435
3	0.5	66.696	15.196	13.81	4.298	82.024	17.976	0.343
4	1	64.212	19.584	11.412	4.79	78.996	21.004	0.306
5	1.5	62.182	20.732	11.956	5.122	78.492	21.508	0.305
6	2	61.398	20.566	12.612	5.422	78.12	21.88	0.294
7	4	60.204	21.972	12.228	5.592	77.602	22.398	0.305

Sin embargo, es inesperado que el contenido de carbono en la superficie del fotoelectrodo no varíe significativamente al cambiar el tiempo de tratamiento en la atmósfera de  $N_2 - H_2$  (Tabla 3). Según la literatura [45], el tratamiento térmico de materiales en la atmósfera de  $H_2$  provoca la eliminación de carbono de su superficie, por lo que sería lógico esperar que esto también se observe en los fotoelectrodos obtenidos en este trabajo. No obstante, esto no se refleja en los datos de la Tabla 3, donde la variación del contenido de carbono no supera el 5% en muestras obtenidas con tiempos de tratamiento en la atmósfera de  $N_2 - H_2$  de 0, 0.5, 1, 1.5, 2 y 4 horas a 450°C.

Por otro lado, los datos de EDS concuerdan con el cambio no significativo de los potenciales de inicio estimados para los fotoelectrodos con y sin tratamiento en la atmósfera  $N_2 - H_2$  (Tabla 2, ver sección 4.2). Los potenciales evaluados no varían notablemente y están en el rango de 1.06-1.113 eV al variar el tiempo de tratamiento en  $N_2 - H_2$  entre 0 y 4h, lo que confirma indirectamente que el contenido de carbono no cambia de manera

significativa en los fotoelectrodos obtenidos. Según la literatura [44], se esperaba que el potencial de inicio en el voltamperograma cíclico aumentara al disminuir el contenido de carbono en la superficie del fotoelectrodo y viceversa. Sin embargo, esto no fue observado.

No obstante, estos datos experimentales se pueden explicar si suponemos que el carbono sube a la superficie del fotoelectrodo desde su volumen y se distribuye por la superficie durante el tratamiento térmico a  $450^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera de  $\text{N}_2 - \text{H}_2$ , lo que permite mantener la concentración de carbono en la superficie sin grandes cambios. Para corroborar lo anterior, las muestras sin tratamiento (fotoelectrodo 1) y las tratadas térmicamente en la atmósfera de  $\text{N}_2 - \text{H}_2$  durante 1 hora (fotoelectrodo 4) y 2 horas (fotoelectrodo 6) fueron fracturadas y se realizó un análisis elemental con EDS en su sección transversal. En la Figura 27 y Figura 28, se presenta el mapeo elemental característico de los tres fotoelectrodos mostrándonos la capa fotoactiva (granos con el recubrimiento de hematita) y la distribución típica promedio de carbono en la sección lateral, proporcionando información de cómo se está extrayendo el carbono de la superficie.

Para comenzar, el fotoelectrodo 1, que no fue tratado a  $450^{\circ}\text{C}$  en la atmósfera de  $\text{N}_2 - \text{H}_2$ , exhibe un perfil elemental del hierro (color naranja) y del carbono (color azul) con tendencias similares (Fig. 27a). Es posible observar que en toda la capa fotoactiva del fotoelectrodo que se extiende hasta una profundidad de aproximadamente  $5\mu\text{m}$ , las concentraciones de C y Fe son elevadas en comparación con las registradas en el volumen del sustrato (las curvas azul y naranja en Fig.27a). En particular, la señal de carbono es casi tres veces más fuerte en la capa fotoactiva que en el volumen del fotoelectrodo y tiene la intensidad de alrededor de 1500 unidades por el eje OY (Fig. 27a).

Para los fotoelectrodos 4 y 6, tratados a  $450^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera de  $\text{N}_2 - \text{H}_2$  durante 1 hora (Figura 27b) y 2 horas (Figura 27c), el perfil del hierro no cambia y es parecido al registrado para la muestra 1 (Figura 27a). Sin embargo, sus perfiles elementales del carbono difieren del fotoelectrodo 1. En particular, la intensidad de la señal de carbono en la capa fotoactiva del fotoelectrodo 4 (Figura 27b) se vuelve comparable a la correspondiente al

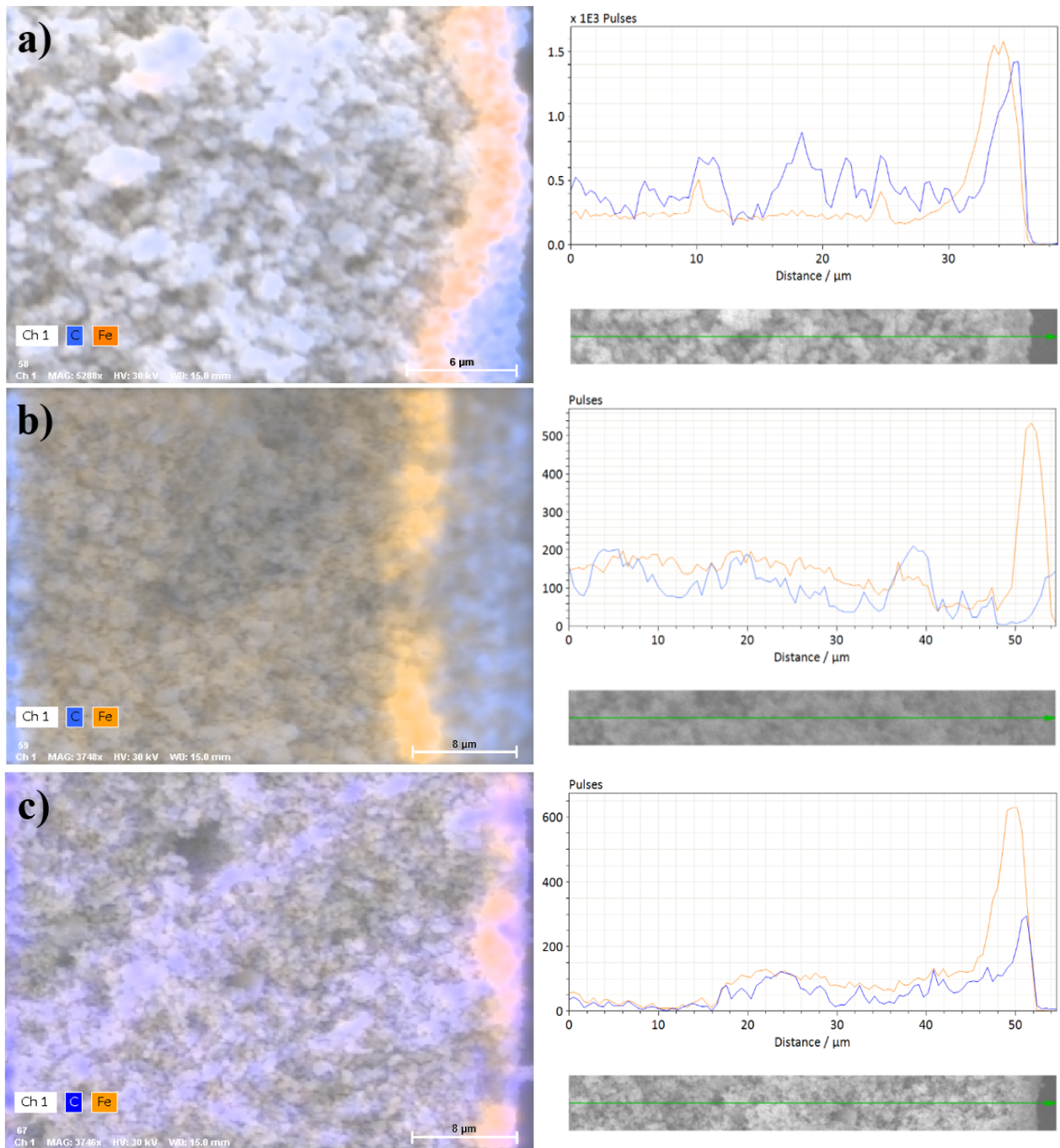


Figura 27: Datos de análisis elemental (EDS) que muestran la distribución típica promedio del Fe y C en la sección lateral del a) fotoelectrodo 1 sin tratamiento en la atm  $N_2 - H_2$ , b) fotoelectrodo 4 con tratamiento térmico a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  en atm  $N_2 - H_2$  durante 1h y c) fotoelectrodo 6 con lo mismo tratamiento, pero durante 2h.

volumen del sustrato y es de alrededor de 150 unidades por eje OY. Además, la concentración elevada de carbono en el fotoelectrodo 4 se observa solo cerca la superficie y extiende en el sustrato hasta la profundidad de alrededor de  $2\mu\text{m}$  (Figura 27b) que es menos que el grosor de capa fotoactiva ( $\sim 5\mu\text{m}$ ). Es decir, la parte de abajo de la capa fotoactiva se queda sin carbono o su contenido es muy reducido (Figura 27b). Una distribución similar de carbono se observa también en la sección lateral del fotoelectrodo 6, pero cabe mencionar que la intensidad de la señal del carbono se reduce aún más, a 100 unidades, incluso a  $30\mu\text{m}$  por debajo de la capa fotoactiva la señal es muy baja (Figura 27c).

Estos datos de EDS nos permiten concluir que, durante el tratamiento térmico en la atmósfera de  $N_2 - H_2$  a  $450^\circ\text{C}$ , en la superficie del fotoelectrodo se mantiene la concentración constante de carbono. Sin embargo, esta concentración se mantiene solo en la superficie del fotoelectrodo y en una delgada capa superficial ( $\sim 2\mu\text{m}$ ), mientras que en áreas más profundas ( $> 2\mu\text{m}$ ) la concentración de carbono es reducida después de largo tiempo de tratamiento térmico en atmósfera de  $N_2 - H_2$ . Esto significa que la parte de la capa fotoactiva que está a una profundidad mayor de  $2\mu\text{m}$  pierde carbono después del tratamiento térmico en  $N_2 - H_2$  a  $450^\circ\text{C}$ , lo que resulta en una disminución de su desempeño fotocatalítico.

Probablemente, esta distribución de carbono se debe a la difusión de carbono a través del sustrato y por la superficie del fotoelectrodo. Como es posible ver en la Figura 28c, el carbono en el volumen del fotoelectrodo se almacena durante el depósito del precursor no uniforme, él se concentra y probablemente también sube a la superficie por ciertas “vetas de carbono” (áreas de color azul). Al llegar hacia la superficie en áreas donde salen “vetas de carbono”, éste se distribuye por toda la superficie del fotoelectrodo. Estas “vetas” pueden ser formadas por las porosidades interconectadas que facilitan la difusión de carbono hacia el volumen del sustrato durante el depósito del precursor, así como su retorno a la superficie durante el tratamiento térmico en la atmósfera de  $N_2 - H_2$ .

Así, la variación de tiempo al que se sometieron las muestras en los tratamientos térmi-



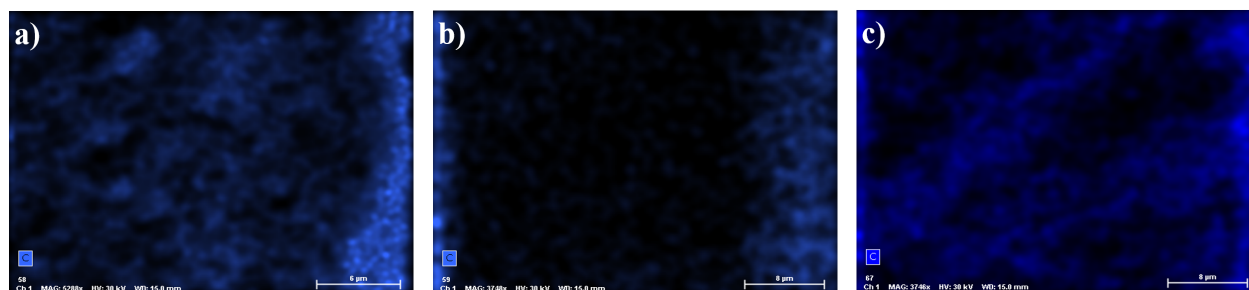


Figura 28: Mapeo de la distribución de carbono típico en la sección lateral de los fotoelectrodos: (a) sin tratamiento y (b, c) con tratamiento en atmósfera de  $N_2 - H_2$  a  $450^\circ C$  durante 1 hora (b) y 2 horas (c).

cos en la atmósfera de  $N_2 - H_2$  (desde 0.5 h hasta 4 h) no cambian significativamente la concentración de carbono en la superficie del fotoelectrodo, pero reducen el contenido de carbono en la parte profunda ( $> 2\mu m$ ) de la capa fotoactiva, como se puede inferir cualitativamente de la figura 28 en la que es evidente el cambio en la intensidad de la señal del carbono en el mapeo elemental. Esto resulta en la disminución de la fotocorriente del fotoelectrodo (Tabla 3), debido a que el carbono, al ser un material conductor, disminuye la acumulación de carga en la superficie del fotoelectrodo y, de este modo, favorece el transporte de carga eléctrica desde el fotoelectrodo al electrolito.

## 5. Conclusiones.

Se obtuvieron y caracterizaron fotoelectrodos de hematita con diferentes contenidos de carbono, ajustados mediante un tratamiento adicional a 450°C en atmósfera de  $H_2 - N_2$ . Los resultados principales de este estudio fueron presentados en forma de póster (ver Anexo 1) en el II Encuentro de Materiales Avanzados en Oaxaca (EMAO), el 24 de mayo de 2024. El estudio de las estructuras obtenidas mostró que:

1. El cambio del contenido de carbono en la capa fotoactiva del fotoelectrodo, formada por granos cerámicos conductivos recubiertos de hematita, se puede lograr mediante tratamientos térmicos en atmósfera de  $N_2 - H_2$  a 450 °C. La capa fotoactiva, la cual tiene un grosor promedio de alrededor de  $5\mu m$ , pierde carbono en áreas que se encuentran a una profundidad mayor de  $2\mu m$  desde la superficie. Sin embargo, el contenido de carbono en la superficie del fotoelectrodo y en su área cercana a la superficie ( $< 2\mu m$ ) se mantiene constante y no varía notablemente durante diferentes tiempos de tratamiento (0-4 h), debido a la difusión del carbono almacenado en el volumen del sustrato hacia la superficie y su distribución en la capa superficial del fotoelectrodo.
2. La difusión del carbono desde el volumen del sustrato hacia la superficie ocurre a través de los poros interconectados. Debido a que estas porosidades interconectadas tienen longitudes y formas diferentes en diversos lugares, la distribución de carbono por el volumen del sustrato no es uniforme.
3. Para restaurar el recubrimiento de hematita después del tratamiento térmico en atmósfera reductora de  $N_2 - H_2$ , puede utilizarse el procedimiento de recocido en aire a 550 °C durante 1 hora.
4. El aumento del tiempo de tratamiento térmico del fotoelectrodo a 450 °C en atmósfera de  $N_2 - H_2$  provoca una disminución en el valor de la fotocorriente registrada a 1.23V vs RHE bajo la radiación AM1.5G. Este comportamiento puede relacionarse con la reducción del contenido de carbono en la capa fotoactiva del fotoelectrodo. El carbono, al ser un material conductor, reduce la acumulación de carga en la superfi-

cie del fotoelectrodo y, por lo tanto, facilita el transporte de carga eléctrica desde el fotoelectrodo al electrolito.

5. Los tratamientos adicionales de los fotoelectrodos obtenidos a 550 °C en aire y 450 °C en atmósfera de  $N_2-H_2$  no cambian significativamente la morfología de la superficie del fotoelectrodo con el recubrimiento de hematita.

## **6. Trabajos a futuro.**

Sería interesante investigar el comportamiento de los fotoelectrodos con un contenido de carbono más alto que el obtenido después del depósito del precursor de hematita durante 25 minutos, seguido por el tratamiento térmico en aire a 550 °C. Para esto, sería posible recubrir los sustratos cerámicos con una capa adicional de carbono o con su precursor antes de realizar el depósito de hematita.

## 7. Referencias y bibliografía.

- [1] C. A. Estrada, «Transición energética, energías renovables y energía solar de potencia,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 59, págs. 75-84, 2013.
- [2] M. Tvaronavičienė, J. Baublys, J. Raudeliūnienė y D. Jatautaitė, *Energy Transformation Towards Sustainability*, M. Tvaronavičienė y B. Slusarczyk, eds. Elsevier, 2020, págs. 1-49, ISBN: 978-0-12-817688-7.
- [3] G. S. Alemán-Nava, V. H. Casiano-Flores, D. L. Cárdenas-Chávez et al., «Renewable energy research progress in Mexico: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32, págs. 140-153, 2014, ISSN: 1364-0321.
- [4] W. Kreuter y H. Hofmann, «Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, n.º 8, págs. 661-666, 1998.
- [5] 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, págs. 894-900, 2018.
- [6] T. Lopes, L. Andrade, H. Aguilar-Ribeiro y A. Mendes, «Characterization of photoelectrochemical cells for water splitting by electrochemical impedance spectroscopy,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n.º 20, págs. 11 601-11 608, 2010.
- [7] L. Zhang, H. Zhao, D. P. Wilkinson, X. Sun y J. Zhang, *Electrochemical Water Electrolysis-Fundamentals and Technologie*, 1.ª ed. CRC Press, 2020.
- [8] K. Sivula, F. Le Formal y M. Grätzel, «Solar Water Splitting: Progress Using Hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Photoelectrodes,» *ChemSusChem*, vol. 4, n.º 4, págs. 432-449, 2011.
- [9] D. Das y T. Veziroglu, «Hydrogen production by biological processes: a survey of literature,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, vol. 26, págs. 13-28, 2001, ISSN: 0360-3199.

- [10] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W. Su y B. J. Hwang, «Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges,» *Nanoscale Horiz*, vol. 1, págs. 243-267, 2016.
- [11] A. Mao, G. Y. Han y J. H. Park, «Synthesis and photoelectrochemical cell properties of vertically grown  $\alpha - Fe_2O_3$  nanorod arrays on a gold nanorod substrate,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, págs. 2247-2250, 2010.
- [12] A. N. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, F. Marken et al., «Hematite photoelectrodes grown on porous  $CuO-Sb_2O_5-SnO_2$  ceramics for photoelectrochemical water splitting,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 221, pág. 110 886, 2021, ISSN: 0927-0248.
- [13] E. L. Miller, «Photoelectrochemical water splitting,» *Energy Environmental Science*, vol. 8, págs. 2809-2810, 2015.
- [14] J. Deng, X. Lv, J. Gao et al., «Facile synthesis of carbon-coated hematite nanostructures for solar water splitting,» *Energy & Environmental Science*, vol. 6, n.º 6, págs. 1965-1970, 2013.
- [15] A. Godula-Jopek y D. Stollen, *Hydrogen Production by Electrolysis*, 1st. Wiley-VCH, 2015.
- [16] S. Gómez-Biedma, E. Soria y M. Vivó, «Análisis electroquímico,» *Revista de Diagnóstico*, vol. 51, págs. 18-27, 2002.
- [17] J. Newman y K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3.ª ed. John Wiley y Sons, 2012, págs. 1-3.
- [18] A. Ursua, L. M. Gandia y P. Sanchis, «Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, n.º 2, págs. 410-4262, 2012.
- [19] D. M. H. Petrucci Geoffrey Herring, *Química general, principios y aplicaciones modernas*, 10.ª ed. Pearson Educación, 2011, págs. 165-170.

- [20] P. Tang y J. Arbiol, «Engineering surface states of hematite based photoanodes for boosting photoelectrochemical water splitting,» *Nanoscale Horiz*, vol. 4, págs. 1256-1276, 2019.
- [21] S. K. Saraswat, D. D. Rodene y R. B. Gupta, «Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 89, págs. 228-248, 2018, ISSN: 1364-0321.
- [22] R. van de Krol, M. G. (auth.), R. van de Krol y M. G. (eds.), *Photoelectrochemical Hydrogen Production* (Electronic Materials: Science and Technology), 1.<sup>a</sup> ed. Springer, 2012, págs. 53-55, ISBN: 9781461413790.
- [23] R. Foster, M. Ghassemi y A. Cota, *Solar Energy: Renewable Energy and the Environment*, Ilustrada. Taylor y Francis Group, 2009, págs. 4-7.
- [24] P. Würfel y U. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*, 3.<sup>a</sup> ed. Wiley-VCH, 2016, págs. 24-27.
- [25] Z. S. (auth.), *Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques: Atmosphere, Environment, Climate Change and Renewable Energy*, 1.<sup>a</sup> ed. Springer, 2008, ISBN: 1848001339.
- [26] J. Twidell y T. Weir, *Renewable Energy Resources*, 2.<sup>a</sup> ed. Taylor y Francis, 2005, págs. 85-87.
- [27] N. J. M. H. Rolf Enderlein, *Fundamentals of semiconductor physics and devices*. World Scientific, 1997, ISBN: 9810223870.
- [28] B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials, An Introduction to Basic Principles*. Springer Science & Business Media, 2003, ISBN: 0306473615.
- [29] 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 Horiz*, vol. 1, págs. 243-267, 2016.
- [30] M. D. Bhatt y J. S. Lee, «Recent theoretical progress in the development of photoanode materials for solar water splitting photoelectrochemical cells,» *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, págs. 10 632-10 659, 2015.

- [31] K. Choy, «Chemical vapour deposition of coatings,» *Progress in Materials Science*, vol. 48, págs. 57-170, 2003, ISSN: 0079-6425.
- [32] K. Seshan, *Handbook of thin-film deposition processes and technique: Principles, Methods, Equipment and Applications*, 2.<sup>a</sup> ed. Noyes Publications, 2004.
- [33] H. G. Cha, C. W. Kim, Y. H. Kim et al., «Preparation and characterization of  $\alpha$  -  $Fe_2O_3$  nanorod-thin film by metal-organic chemical vapor deposition,» *Thin Solid Films*, vol. 517, n.º 5, págs. 1853-1856, 2009.
- [34] F. Maury, «Recent Trends in the Selection of Metal-Organic Precursors for MOCVD Process,» *J. Phys*, vol. 5, págs. 449-463, 1955.
- [35] C. E. R. Brundle y S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization*. Butterworth-Heinemann, 1992, ISBN: CL7506-9168-9.
- [36] K. D. Vernon-Parry, «Scanning Electron Microscopy: an introduction,» *Elsevier, Centre for Electronic Materials, UMIST*, vol. 13, págs. 40-44, 2000, ISSN: 0961-1290.
- [37] B. Inkson, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Woodhead Publishing, 2016, págs. 17-43.
- [38] S. A. K. Kalsoom Akhtar, S. B. Khan y A. M. Asiri, *Handbook of Materials Characterization*. Springer, 2018, cap. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, págs. 113-122.
- [39] W. Zhou, R. Apkarian y Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, 2007. Springer, 2007, cap. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy, págs. 1-5.
- [40] J. F. Rusling y S. L. Suib, «Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry,» *Advanced Materials*, vol. 6, n.º 12, págs. 922-930, 1994.
- [41] F. Scholz, *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, 2.<sup>a</sup> ed. Springer, 2010.
- [42] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, INC, 2001.



- [43] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart y J. L. Dempsey, «A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry,» *Journal of Chemical Education*, vol. 95, n.º 2, págs. 197-206, 2018.
- [44] H. Lan, Y. Xia, K. Feng, A. Wei, Z. Kang y J. Zhong, «Co-doped carbon layer to lower the onset potential of hematite for solar water oxidation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 258, págs. 117-126, 2019, ISSN: 0926-3373.
- [45] Y. Ahn, J. Kim, S. Ganorkar, Y.-H. Kim y S.-I. Kim, «Thermal annealing of graphene to remove polymer residues,» *Materials Express*, vol. 6, 69-76(8), 2016.

# Anexos.

## Anexo 1.

### Póster presentado en el II Encuentro de Materiales Avanzados de Oaxaca (EMAO).



#### INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE CARBONO EN EL DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO DE FOTOÁNODOS DE HEMATITA CECIDOS POR MO-CVD.

Laura S. Díaz Yescas<sup>1</sup>, Iván Corrales Mendoza<sup>1</sup>, Olexandr Bondarchuk<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapán de León, Oaxaca.



#### RESUMEN.

Los fotoelectrodos son importantes en los procesos de fotoelectrólisis del agua para la obtención de hidrógeno verde, representando una alternativa viable como un combustible libre de emisiones de carbono. Es por eso que el uso de fotoánodos de hematita se ha destacado debido a su estabilidad en medios acuosos, la posición de su banda de prohibida y su bajo costo de fabricación que permitiría obtener materiales de grandes dimensiones. En este trabajo se fabricaron fotoánodos de hematita crecidos sobre sustratos cerámicos porosos basados en  $\text{SnO}_2$  con distinto contenido de carbono sobre su superficie. Estos fotoánodos fueron crecidos mediante la técnica de depósito por vapores químicos por fuentes metalorgánicas (MO-CVD) propiciando carbono residual en la superficie de la muestra y la variación del contenido de carbono se realizó por medio de tratamientos térmicos en una atmósfera de N-H (90%-10%) por distintos intervalos de tiempo. Obteniendo para la muestra de 0h un valor de alrededor de  $0.435 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.23 \text{ V}$  vs RHE bajo radiación AM1.5G 1 Sol, mostrando una razón carbono-hierro de 77.23.

#### INTRODUCCIÓN.

El requerimiento de la energía mundial ha aumentado año tras año y se basa principalmente en combustibles fósiles (81.2%) que son una fuente no renovable de energía además de tener un impacto negativo con el medio ambiente [1]. Es por ello que se han buscado alternativas viables para el planeta y el hombre, por lo cual se ha prestado atención al Sol como una fuente casi inagotable de energía. Asimismo, un combustible que ha tenido especial interés en los últimos años es el hidrógeno verde ya que es atractivo debido a su potencial para ser un combustible sostenible y libre de emisiones de carbono. Una de las formas para su producción es por medio de celdas fotoelectroquímicas que aprovechan al sol para transformar la energía solar en energía almacenable [2,3].

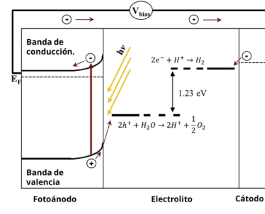


Figura 1.- Celda fotoelectroquímica [3].

#### METODOLOGÍA.

##### Sistema CVD.

- Es un método químico.
- Implica la disociación o reacciones químicas de reactivos gaseosos en un ambiente activado por luz, plasma o calor, seguido de la formación de un producto sólido estable.
- El sistema MO-CVD que se encuentra en la UTM se muestra en la figura 2. Para la realización de películas de hematita se consideraron los siguientes parámetros:

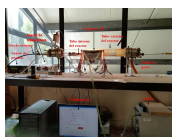


Figura 2.- Partes del sistema de síntesis MO-CVD.

- Sustratos cerámicos porosos de  $\text{SnO}_2$ .
- Precursor de la hematita Hierro (III) acetilacetonato.
- Se deposita durante 25 minutos.

##### Tratamientos térmicos.

- A  $550^\circ\text{C}$  en una atmósfera de aire durante 1 hora.
- A  $450^\circ\text{C}$  en una atmósfera de nitrógeno hidrógeno (90%-10%) en distintos intervalos de tiempo (0h, 0.5h, 1h, 1.5h, 2h, 4h).
- A  $550^\circ\text{C}$  en una atmósfera de aire durante 1 hora.

##### Técnicas de caracterización.



Figura 3.-SEM (Microscopio de barrido con electrones) [4].

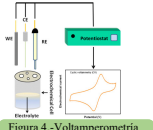


Figura 4.-Voltamperometría cíclica [5].

#### CONCLUSIONES.

En este trabajo se realizaron fotoánodos de hematita con distinto contenido de carbono en su superficie crecidos sobre sustratos cerámicos porosos basados en  $\text{SnO}_2$  mediante la técnica de MO-CVD, obteniendo valores de fotocorriente de  $0.435 \text{ mA/cm}^2$  a  $1.23 \text{ V}$  vs RHE para la muestra de 0h. Los estudios de EDS mostraron que la relación del carbono residual es de 77.23 (C:Fe) para la muestra de 0h. Asimismo, se mostró que mientras más carbono existiera en la superficie del fotoelectrodo su fotocorriente aumentaba. Con esto, también se puede inferir que el carbono generado por la técnica de síntesis (MO-CVD) favorece su desempeño fotocatalítico debido a que favorece los procesos de conducción pero es necesario realizar estudios adicionales para corroborar y complementar la investigación.

#### RESULTADOS.

En la figura 5, se observa como el fotoelectrodo sometido a tratamientos térmicos de 6h en la atm de N-H adquiere una tonalidad más oscura que el resto de las muestras. Además, fue la muestra en la que mayor cantidad de carbono se desprendió. Por el contrario, la muestra de 0h tiene mayor porcentaje de carbono en su superficie.

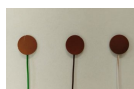


Figura 5.- Fotoelectrodos sometidos a a) 0h, b) 2h y c) 6h en tratamientos térmicos en la atmósfera de N-H(90%-10%).

Con ayuda de los datos obtenidos por voltamperometría cíclica se obtuvieron la figura 7 y 8, en la primera figura se observa la diferencia entre las curvas debido a los tratamientos térmicos a los que se sometieron las muestras. Mientras que en la figura 8 se muestra una curva de tendencia de la fotocorriente obtenida contra la duración del tratamiento térmico.

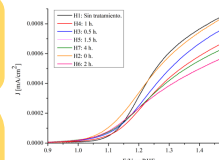


Figura 7.- Voltamperogramas cíclicos de electrodo de hematita sometidos a tratamientos térmicos de N-H(90%-10%) en comparación con la muestra H1 (sin tratamiento térmico en esa atmósfera).

La tendencia de las curvas de las figuras 8 y 9 difieren en algunos puntos, es por ello que se hicieron mediciones transversales con EDS mostrados en la figura 6 que nos muestra como el C está subiendo a la superficie de las muestras.

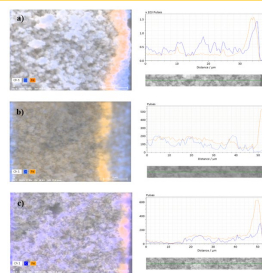


Figura 6. Análisis de EDS que muestran la distribución del Fe y C en una sección lateral del fotoelectrodo a) sin tratamiento en la atm N-H, b) con tratamiento térmico en atm N-H durante 1h y c) con tratamiento térmico en atm N-H durante 2h.

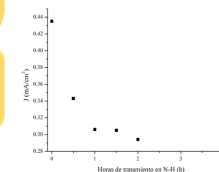


Figura 8. Densidad de corriente a  $1.23 \text{ V}$  vs RHE vs horas de tratamiento térmico en una atmósfera de N-H.

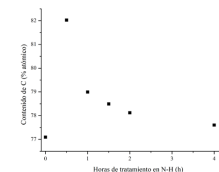


Figura 9.- Relación que existe entre la cantidad de carbono presente en el fotoelectrodo y el número de horas en tratamiento térmico en la atmósfera de N-H.

#### REFERENCIAS.

- [1]-C. A. Estrada, Transición energética, energías renovables y energía solar de potencia, Revista Mexicana de Física, vol.59, págs. 75-84, 2013.
- [2]-L. Zhang, H. Zhao, D. P. Wilkinson, X. Sun, J. Zhang, Electrochemical Water Electrolysis Fundamental and Technology, 1a ed. CRC Press, 2020.
- [3]-T. Lopes, L. Andrade, H. Aguiar Ribeiro y A. Mendes, Characterization of photoelectrochemical cells for water splitting by electrochemical impedance spectroscopy, International Journal of Hydrogen Energy, vol.35, págs. 11601-11608, 2010.
- [4]Nueva Adquisición Microscopio Electrónico de Barrido Modelo TEMA Marca TESCAN. (s.f.).
- [5]Saurabh Kumar, Ashish Kalka, 3-Electrochemical detection: Cyclic voltammetry /differential pulse voltammetry/impedance spectroscopy, Nanotechnology in Cancer Management, Elsevier, 2021.