



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS FOTOCATALÍTICAS
DE HEMATITA FORMADAS SOBRE CERÁMICA A BASE DE ZnO**

PRESENTA:

MÁRQUEZ OROPEZA LUIS ARTURO

DIRECTOR:

DR. BONDARCHUK OLEXANDR

CO-DIRECTOR:

DR. CORRALES MENDOZA IVÁN RENÉ

HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA

Octubre del 2025

Dedicatoria:

“Dedico con todo mi corazón el presente trabajo de tesis a mi madre y a mi abuela por haberme forjado como la persona que soy, levantándome e inspirándome, siendo un ejemplo de lo que quiero ser, muchas gracias”.

“Ha mis seres amados los que están aquí y a quienes se adelantaron en el camino, a aquellos que siempre han estado a mi lado, apoyándome y fortaleciéndome para seguir adelante y ser mejor cada día”.

En memoria de Gustavo Márquez Oropeza y Francisco Márquez Herrera.

“No hay despedida entre nosotros, estén donde estén siempre estarán en mi corazón”.

Agradecimientos:

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca por ser un pilar en mi formación académica, fuente de conocimientos y experiencias invaluableles.

A mi madre, mi abuela, mis hermanos y a toda mi familia, por su amor infinito y su apoyo incondicional, que han sido el alma de mi educación y la base firme sobre la que he crecido. En cada enseñanza, en cada consejo y en cada gesto de cariño, han edificado los pilares que sostienen mi vida. Gracias por ser mi refugio en los momentos difíciles, mi fuerza en los desafíos y mi mayor fuente de inspiración. Este logro también es suyo.

Al Dr. Olexandr Bondarchuk, por permitirme formar parte de este proyecto y guiarme con gran paciencia y sabiduría en este proceso tan importante de mi vida. Sus consejos y sugerencias fueron invaluableles para el desarrollo de este trabajo, muchísimas gracias.

Al Dr. Iván René Corrales Mendoza quien ha sido parte fundamental de mi formación académica. Agradezco su paciencia infinita y su gran disposición a responder todas mis dudas y por su apoyo constante durante el desarrollo de mi tesis.

Al M.C. Luis Ángel Arellanes Mendoza quien ha dirigido y participado en la elaboración de los substratos, aportando ideas y sugerencias activamente, su apoyo ha sido invaluable en este proyecto poniendo su paciencia, conocimientos y habilidades siempre a la disposición de quien los necesita, muchísimas gracias.

A mis sinodales, Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez, Dra. Mirna Denisse Barreiro Argüelles y el Dr. Maxwell Gustavo Jiménez Escamilla, por su apoyo, sus consejos y el tiempo que han dedicado en la revisión de este trabajo.

Agradezco al Dr. Sergio Armando Tomás Velázquez, a la Ing. Marcela Guerrero Cruz y al Departamento de Física del CINVESTAV Zacatenco por su valioso apoyo en la realización de las mediciones de difracción de rayos X.

A la licenciada en educación primaria Evelyn Esmeralda Reyes Cortés cuyo nombre no solo habita en mis pensamientos, sino que late con fuerza en cada rincón de mi corazón. Gracias por ser mucho más que compañía: por ser abrigo en mis noches de desvelo, consuelo en mis dudas, y sonrisa en cada uno de mis días. A tu lado he descubierto que el amor no solo se siente, se construye en cada gesto, en cada palabra de aliento, en cada instante compartido. Tus manos han sostenido las mías cuando flaqueaba, y tu voz ha sido mi refugio en medio del cansancio. Eres, sin duda, mi luz, mi paz y el más hermoso de mis motivos.

A mis amigos y compañeros, por su compañía y apoyo enfrentando cada uno de los desafíos que se nos presentaron como un equipo, muchas gracias por acompañarme en este camino.

Índice

1. Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.2 Justificación	3
1.3 Hipótesis	4
1.4 Objetivos.....	5
1.4.1 Objetivos generales	5
1.4.2 Objetivos específicos.....	5
1.5 Metas.....	5
2. Marco teórico.....	5
2.1 Semiconductores.....	5
2.1.1 Semiconductores intrínsecos.....	7
2.1.2 Semiconductores extrínsecos.....	9
2.1.3 Óxido de Zinc	12
2.1.4 Hematita.....	15
2.2 Radiación solar y sus características.....	18
2.3 Métodos para la generación de hidrógeno	20
2.3.1 Electrólisis.....	20
2.3.2 Fotoelectrólisis.....	21
2.4 Fotoelectrodos de hematita: fotoánodos y fotocátodos.....	24
2.5 Método de depósito por vapores químicos (CVD)	26
2.6 Técnicas de caracterización de materiales	27
2.6.1 Difracción de rayos X (XRD).....	27
2.6.2 Microscopía de barrido con electrones (SEM)	29
2.6.3 Análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX).....	31
2.6.4 Voltamperometría cíclica (CV).....	32
3. Metodología.....	35
3.1 Elaboración de sustratos	35
3.2 Depósito de películas delgadas por el método de depósito por vapores químicos (CVD)	36
3.3 Formación de los electrodos de hematita.....	38

3.4 Caracterización	40
3.4.1 Conductividad.....	40
3.4.2 Voltamperometría cíclica.....	41
3.4.3 Densidad	41
3.4.4 Estudio de la morfología.....	42
3.4.5 Estudio de estructura.....	42
4. Resultados.....	43
4.1 Substratos cerámicos ZnO-Al ₂ O ₃	43
4.1.1 Desarrollo y morfología.....	43
4.1.2 Conductividad.....	47
4.1.3 Estructura	49
4.2 Foelectrodos de hematita sobre substratos cerámicos ZnO-Al ₂ O ₃	50
5. Conclusiones.....	56
6. Referencias y bibliografía.....	58

Índice de figuras

Figura 1. Conductividad de algunos materiales.....	6
Figura 2. Bandas de conducción y valencia de un semiconductor al cero absoluto.....	6
Figura 3. Bandas de conducción y valencia de un semiconductor a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados.....	7
Figura 4 a). Bandas de conducción y valencia para un material intrínseco.....	8
Figura 4 b). Distribución de Fermi $F(E)$ vs. $(E - E_F)$ para diversas temperaturas.....	8
Figura 5. Red de cristal con un átomo de silicio desplazado por un átomo de impureza pentavalente.....	10
Figura 6. Red de cristal con un átomo de silicio desplazado por un átomo de impureza trivalente.....	10
Figura 7. Diagrama de bandas para un semiconductor extrínseco tipo n.....	11
Figura 8. Diagrama de bandas para un semiconductor extrínseco tipo p.....	11
Figura 9. Diagrama de bandas para la estructura cristalina de la Wurzita	12
Figura 10. Red cubica tipo Zinc-Blenda	13
Figura 11. Red hexagonal tipo Wurtzita.....	13
Figura 12. Estructura cristalina de la wurzita.....	14
Figura 13. Estructura del cristal de hematita.....	16
Figura 14. Orden magnético alrededor de los átomos de hierro en la celda hexagonal de hematita por debajo y por encima de la temperatura de Morin. Esquema de colores: Fe = gris y O = rojo.....	17
Figura 15. Proceso de electrólisis.....	21
Figura 16. Celda fotoelectroquímica con 3 fotoelectrodos.....	22
Figura 17. Proceso de operación de una celda fotoelectroquímica.....	23
Figura 18. Esquema del sistema CVD.....	26
Figura 19. Esquema del proceso llevado a cabo dentro del sistema CVD.....	27
Figura 20. Difracción de rayos X según la ley de Bragg.....	28
Figura 21. Microscopio de barrido con electrones.....	30
Figura 22. Partes del SEM	30

Figura 23. Principio de la generación de rayos X	32
Figura 24. Esquema del arreglo utilizado para el equipo EDX	32
Figura 25. Señal de excitación en voltamperometría cíclica en forma de un potencial triangular	33
Figura 26. Voltamperograma para un electrodo de trabajo de platino y un electrolito de $K_3Fe(CN)_6^{3-}$	34
Figura 27. Procesos de mezcla de óxidos.....	35
Figura 28. Procesos de sinterización de los sustratos.....	36
Figura 29. Equipo CVD de la UTM.....	37
Figura 30. Aspecto de los sustratos recubiertos después de un tratamiento térmico a 550° ..	38
Figura 31. Formación de electrodos de Ag sobre sustratos recubiertos de Hematita.....	39
Figura 32. Fotoelectrodos de Hematita.....	39
Figura 33. Fotografía del sustrato preparado a partir de una cerámica de composición ZnO-Al ₂ O ₃ , presada a 150 MPa y a 1.233 MPa Pa.....	44
Figura 34. Micrografía de cerámica ZnO-Al ₂ O ₃ con diferente presión durante del moldeo...45	
Figura 35. Conductividad de los sustratos cerámicos de la composición ZnO-Al ₂ O ₃ sin el recubrimiento de hematita después de diferentes tratamientos térmicos en aire y en vacío...47	
Figura 36. Densidad de corriente vs. campo eléctrico para el sustrato cerámico de composición ZnO - Al ₂ O ₃	49
Figura 37. Difractograma de rayos X de la cerámica ZnO-Al ₂ O ₃	50
Figura 38. Densidad de fotocorriente (J) en los fotoelectrodos crecidos con diferentes tiempos de depósito del precursor de hematita sobre sustratos cerámicos de ZnO- Al ₂ O ₃	52
Figura 39. Densidad de fotocorriente (J) registrada a 1.23 V vs. RHE bajo iluminación con un LED azul en un electrolito de 0.1 M NaOH en los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos preparados con ZnO de 96 % de pureza y 99.9 % de pureza.....	53
Figura 40. Densidad de fotocorriente (J) en los fotoelectrodos crecidos con diferentes tiempos de depósito del precursor de hematita sobre sustratos cerámicos de ZnO-Al ₂ O ₃	54
Figura 41. Densidad de fotocorriente (J) de fotoelectrodos de hematita crecidos por la técnica de MO-CVD sobre sustratos cerámicos de ZnO-Al ₂ O ₃ a diferentes temperaturas.....	55

Resumen:

El desarrollo de una celda fotoelectroquímica capaz de generar hidrógeno a partir del agua bajo luz solar es de gran interés debido a su sencilla construcción y alta seguridad operativa, lo que permite su posible implementación en áreas remotas con infraestructura mínima. Los elementos clave de este sistema son los fotoelectrodos, que facilitan las reacciones de oxidación y reducción del agua. Para que la producción de hidrógeno sea económicamente viable mediante esta tecnología, los fotoelectrodos deben ser relativamente baratos de fabricar, tener una eficiencia de conversión de energía solar a energía de hidrógeno del 10 % o más, y estar compuestos por elementos químicos abundantes en la Tierra para posibilitar su producción a gran escala. Sin embargo, los fotoelectrodos que cumplen con todos estos requisitos aún no han sido desarrollados.

En este trabajo se presentan los resultados del desarrollo de una cerámica conductiva a base de ZnO para aplicarse como un sustrato en los fotoelectrodos. Además, se reportan los resultados de estudio de los fotoelectrodos de hematita formados sobre los sustratos de ZnO-Al₂O₃ desarrollados en este trabajo. Los sustratos cerámicos de ZnO-Al₂O₃ son conductivos (144 Sm/m) y porosos, con un tamaño de poro de aproximadamente 1 μm y granos en el rango de 1–3 μm. En cuanto a los fotoelectrodos, la fotocorriente más alta registrada fue de 1.615 mA/cm² a 1.23 V vs. RHE en fotoelectrodos iluminados por un LED azul (Thorlabs M455L2, 455nm, 198 mW/cm²). Estos fotoelectrodos fueron preparados mediante la técnica de depósito por vapores químicos metalorgánicos (MO-CVD) sobre sustratos ZnO-Al₂O₃ a 380 °C con un tiempo de depósito de 30 min. Además, se presentan los resultados de estudio de la estructura cristalina de los sustratos ZnO-Al₂O₃, la morfología del material y su composición química.

Abstract:

The development of a photoelectrochemical cell capable of generating hydrogen from water under sunlight is of great interest due to its simple construction and high operational safety, allowing for its potential implementation in remote areas with minimal infrastructure. The key elements of this system are the photoelectrodes, which facilitate the water oxidation and reduction reactions. For hydrogen production to be economically viable using this technology, the photoelectrodes must be relatively inexpensive to manufacture, have a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency of 10% or more, and be composed of Earth-abundant chemical elements to enable large-scale production. However, photoelectrodes that meet all these requirements have not yet been developed.

This work presents the results of the development of a ZnO-based conductive ceramic for use as a substrate in photoelectrodes. In addition, the results of the study of hematite photoelectrodes formed on the ZnO-Al₂O₃ substrates developed in this work are reported. ZnO-Al₂O₃ ceramic substrates are conductive (144 Sm/m) and porous, with a pore size of approximately 1 μm and grain sizes in the range of 1–3 μm. Regarding the photoelectrodes, the highest photocurrent recorded was 1.615 mA/cm² at 1.23 V vs. RHE in photoelectrodes illuminated by a blue LED (Thorlabs M455L2, 455 nm, 198 mW/cm²). These photoelectrodes were prepared by metalorganic chemical vapor deposition (MO-CVD) on ZnO-Al₂O₃ substrates at 380 °C with a deposition time of 30 min. In addition, the results of the study of the crystal structure of the ZnO-Al₂O₃ substrates, the material morphology and its chemical composition are presented.

1. Introducción

La energía utilizada por los seres humanos está estrechamente vinculada al crecimiento de la población y sus necesidades. En 2015, aproximadamente 7.5 billones de personas habitaban nuestro planeta, lo que representa un aumento siete veces mayor que el registrado hace 200 años en 1815. Además, actualmente, experimentamos un crecimiento poblacional anual del 2% en comparación con años anteriores. Se proyecta que para el año 2030, la población mundial alcanzará una impresionante cifra de 8.5 billones de habitantes [1-3]. Debido a este crecimiento de la población y el desarrollo tecnológico se espera que en 2040 la demanda total de energía en el mundo incrementará en un 30% y la mayor parte de este consumo vendrá de los países en desarrollo [4].

En México, el consumo total de energía es de 83.1 GW. Los combustibles fósiles representan el 64.50 % (53.6 GW), la energía hidroeléctrica 15.17% (12.6 GW), la eólica 7.82% (6.5 GW) y la solar 6.19% (5.1 GW) [5]. Sin embargo, esta fuerte dependencia del uso de combustibles fósiles como principal fuente de energía conlleva una alta tasa de emisiones de CO₂. En 2020 se generaron 35 mil millones de toneladas de CO₂. Además, es importante destacar que todas las actividades de nuestra sociedad industrializada y moderna también emiten otros gases de efecto invernadero, como el metano (CH₄), óxido de nitrógeno (denominados comúnmente como NO_x) y fluorocarbonos (gases fluorados). Estas emisiones excesivas tienen un impacto directo en fenómenos como el cambio climático, la lluvia ácida, la aparición de nuevas enfermedades, la propagación de plagas y los casos de envenenamiento por CO₂ [6, 7].

Para mitigar las consecuencias climáticas y sanitarias derivadas del uso excesivo de estos combustibles, la humanidad ha explorado fuentes alternativas de energía. Estas tecnologías buscan cubrir nuestras necesidades diarias y reducir el impacto ambiental. Entre las opciones disponibles se encuentran la energía eólica, hidráulica, solar, nuclear y térmica. Sin embargo, cada una de estas alternativas presenta ventajas y desventajas. Las principales consideraciones giran en torno a la forma de almacenar la energía y a la intermitencia de estas fuentes o condiciones para su operación [8].

El hidrógeno emerge como una alternativa prometedora debido a sus características únicas desde el punto de vista físico y químico. Es el elemento más abundante y representa aproximadamente el 15% molar en la superficie de la Tierra. Además, es un producto no tóxico, insípido, incoloro e inodoro. Su almacenamiento es práctico, ya que puede guardarse en tanques y transportarse con facilidad. Tras su combustión, el único producto resultante es agua. En cuanto a su forma de obtención dos rutas típicas de fuentes de hidrógeno provienen de la electrolisis y la división fotoelectrolítica del agua. En la electrolisis tradicional, se separan las moléculas de agua utilizando una corriente eléctrica y esta electricidad puede provenir de fuentes no renovables, como plantas hidroeléctricas o termoeléctricas [9]. En la fotoelectrolisis, se utiliza la energía solar para lograr una descomposición química del agua (H₂O) en sus componentes hidrógeno (H₂) y oxígeno (O). También en el proceso de fotoelectrolisis la energía solar puede ser combinada con la electricidad. Actualmente existen diversos sistemas que pueden realizar la fotoelectrolisis, por ejemplo:

- Sistema de electrólisis de celdas solares: Consiste en el uso de celdas solares para la producción de energía, sin embargo, estas celdas también se encuentran conectadas a un par de electrodos que causarán la electrolisis del agua y permitirán almacenar la energía en forma de hidrógeno.
- El sistema semiconductor-fotoelectrodo: Consiste en el uso de materiales semiconductores en fotoelectrodos (ánodo y cátodo) que bajo efectos de la luz provoquen las reacciones de oxidación y reducción del agua, lo cual da paso a la disociación del hidrógeno y oxígeno en la superficie del semiconductor que actúa como un fotocatalizador en un medio electrolítico bajo la luz solar [8].

Dentro de los aspectos a considerar para la producción de hidrogeno verde con el sistema semiconductor-fotoelectrodo se encuentran los materiales utilizados para construir esta instalación. En particular, se ha reportado que la hematita es un material prometedor para la fabricación de fotoelectrodos ya que es abundante en la tierra y no es toxico, además, con dopajes de materiales adecuados muestra un comportamiento de semiconductor tipo n por lo que existe un buen desempeño como fotoánodo. Por otra parte, con los dopajes correspondientes, la hematita puede obtener el comportamiento de semiconductor tipo p, lo que la hace apropiada para la fabricación de fotocátodos [10]. Esta flexibilidad en ingeniería de las propiedades fotoeléctricas de la hematita hace que este semiconductor sea ampliamente utilizado en el desarrollo de fotoelectrodos para realizar fotoelectrólisis del agua bajo la luz solar.

1.1 Planteamiento del problema

El desarrollo de una celda fotoelectroquímica capaz de generar hidrógeno a partir del agua bajo la acción de luz solar atrae mucho interés debido a la simple construcción de este sistema y su alta seguridad de operación, lo que permite su posible utilización en áreas remotas con mínimo infraestructura. Los elementos claves de este sistema son los fotoelectrodos, que permiten llevar a cabo las reacciones de oxidación y reducción del agua, generando oxígeno (O_2) en su fotoánodo e hidrógeno (H_2) en el fotocátodo bajo la radiación solar transformando la energía de luz en energía química que se conserva en moléculas de H_2 . Para que la producción de hidrógeno sea económicamente viable por esta tecnología, los fotoelectrodos deben ser relativamente baratos en su fabricación, tener una eficiencia de conversión de energía solar a energía de hidrógeno del 10% o más y estar fabricados con elementos químicos abundantes en la Tierra para poder producirlos a gran escala. Hasta ahora, los fotoelectrodos que satisfacen todos estos requisitos no han sido desarrollados. Los fotoelectrodos con alta eficiencia de conversión de energía solar (10% o más) que han sido reportados en la literatura tienen un alto costo de su producción y/o utilizan elementos de tierras raras o los materiales costosos como oro o platino, lo que dificulta su fabricación para la producción comercial de hidrógeno. Sin embargo, los grandes beneficios que puede ofrecer esta tecnología de generación de energía limpia estimulan la investigación y búsqueda de nuevas estructuras fotocatalíticas aplicables para abordar esta importante tarea en ciencia de materiales. En la actualidad, la obtención de fotoelectrodos que permitan generar hidrógeno

al nivel comercial a partir del agua bajo la radiación solar es el objetivo final del trabajo para muchos grupos de investigadores en todo el mundo.

En la UTM, se han desarrollado los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre cerámica conductiva a base de SnO_2 dopada con Sb_2O_5 y CuO , los cuales muestran fotocorrientes relativamente altas de 0.38 mA/cm^2 a 1.23V vs RHE bajo simulador solar con el espectro AM1.5G [11]. Además, se han obtenido electrodos de BiVO_4 que presentan una densidad de fotocorriente de 1.1 mA/cm^2 a 1.23V vs RHE en un electrolito de NaOH con una concentración de 0.1 M bajo la radiación de un LED azul con una longitud de onda de 455 nm y una potencia de radiación de 198 mW/cm^2 [12]. Fue encontrado que el uso de cerámica porosa como sustrato para el recubrimiento fotocatalítico de Fe_2O_3 o Bi_2O_3 permite formar un fotoelectrodo con una elevada área superficial y relieve tridimensional, lo que resulta en una alta fotorespuesta. Este trabajo de tesis continúa las investigaciones mencionadas y tiene como objetivo explorar el uso de otras cerámicas conductoras como sustrato para alojar el recubrimiento fotocatalítico.

Se planea realizar una investigación enfocada en la obtención y estudio de las estructuras fotocatalíticas de hematita formadas sobre el sustrato cerámico a base de ZnO , con el propósito de evaluar su posible aplicación como fotoelectrodos en una celda electroquímica. Para lograr esto, se desarrollará una cerámica conductiva a base de ZnO con una alta conductividad que servirá como sustrato para depositar el recubrimiento de hematita en su superficie. Para obtener cerámica de ZnO con una alta conductividad, se planea utilizar dopantes, específicamente Al , y aplicar tratamientos térmicos tanto en aire como en vacío.

El precursor de hematita se depositará sobre la superficie del sustrato cerámico utilizando el método de depósito por vapores químicos de fuentes metalorgánicas (MO-CVD). La hematita se formará a partir de su precursor mediante tratamientos térmicos en aire a una temperatura de alrededor de $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las estructuras obtenidas se planean caracterizar a través de voltamperometría cíclica bajo la luz y en la oscuridad, así como mediante microscopía de barrido con electrones y difracción de rayos X. Los resultados obtenidos serán formalizados en una tesis de ingeniería en física aplicada.

1.2 Justificación

Actualmente, una de las tareas más importantes en Ciencia de Materiales es el desarrollo de fotoelectrodos para celdas electroquímicas que permitan realizar fotoelectrólisis de agua bajo la luz solar y generar hidrógeno de manera comercialmente viable a escala industrial. La exitosa implementación de esta tecnología proporcionaría a la humanidad una fuente de energía limpia y respetuosa con el medio ambiente, lo que permitirá reducir el uso de combustibles fósiles que son los principales responsables del calentamiento global y la contaminación ambiental. Sin embargo, los fotoelectrodos apropiados aún no han sido desarrollados debido a los numerosos requisitos de su material fotocatalítico que son difíciles de combinar. Entre los principales requisitos, se encuentran la estabilidad química en medios acuosos, una estructura de bandas de energía adecuada para realizar los procesos de

oxidación y reducción del agua y bajo costo de fabricación [11]. Los materiales fotocatalíticos que tienen todas estas propiedades requeridas todavía no han sido obtenidos. Por tanto, la búsqueda y el estudio de nuevos materiales para fotoelectrodos siguen siendo de gran importancia y relevancia.

El desarrollo y estudio de los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre los sustratos formados desde cerámica a base de ZnO, que se planea realizar en este trabajo de tesis, pueden contribuir al avance del conocimiento en este campo. Hasta la fecha, en la literatura no se ha informado sobre la obtención de tales fotoelectrodos. Por lo tanto, este trabajo presenta una cierta novedad y puede ser útil para el desarrollo futuro de los fotoelectrodos de hematita.

Como es sabido, las películas a base de ZnO pueden tener una relativamente alta conductividad eléctrica [13], lo que sugiere que es posible obtener la cerámica conductiva a base de ZnO que puede actuar como un sustrato para depositar el recubrimiento fotocatalítico. Aplicando tratamientos térmicos en vacío es posible generar vacancias de oxígeno en el ZnO, como mecanismo adicional que podría aumentar su conductividad. El depósito de hematita sobre sustratos cerámicos formados a partir de óxidos se puede realizar utilizando el método de MO-CVD. Este método fue aplicado con éxito para formar los recubrimientos sobre los sustratos cerámicos a base de SnO₂ [11], lo que permite esperar también su funcionamiento en el caso de los sustratos preparados a partir de cerámica basada en ZnO.

El uso de sustratos cerámicos para los fotoelectrodos presenta varias ventajas sobre los sustratos tradicionales, como las películas conductoras de óxido de indio y estaño (ITO) o el óxido de estaño dopado con flúor (FTO) depositado sobre vidrio. En particular, los sustratos cerámicos contienen porosidades que pueden ser usadas para filtración y limpieza de agua, además, permiten realizar tratamientos térmicos a temperaturas elevadas, que superan las permitidas para los sustratos con vidrio. Además, el uso de sustratos cerámicos permite realizar modificaciones en el fotoelectrodo a través del sustrato, por ejemplo, el recubrimiento de hematita puede ser dopado con elementos químicos presentes en el sustrato cerámico. Estas ventajas de los sustratos cerámicos y los correspondientes fotoelectrodos los convierten en una estructura novedosa y prometedora para su desarrollo y estudio.

1.3 Hipótesis

Aplicando el dopaje con aluminio, y utilizando tratamientos térmicos en vacío, es posible preparar una cerámica conductiva basada en ZnO que pueda ser utilizada como sustrato para la formación de un recubrimiento de hematita en su superficie mediante la técnica de MO-CVD.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivos generales

Desarrollar y caracterizar una estructura fotocatalítica de hematita crecida sobre cerámica conductiva basada en ZnO.

1.4.2 Objetivos específicos

- a) Desarrollar una cerámica conductiva a base de óxido de zinc.
- b) Crecer un recubrimiento de hematita sobre un sustrato formado a partir de cerámica obtenida a base de ZnO.
- c) Estudiar las características fotoeléctricas, morfología y estructura de los materiales obtenidos.

1.5 Metas

- a) Obtener cerámica conductiva a base de óxido de zinc mediante la aplicación de dopajes de Al sinterizada en aire a 1350 °C.
- b) Aplicar tratamientos térmicos en vacío para mejorar la conductividad de la cerámica.
- c) Determinar los parámetros de tratamiento térmico en vacío que resulten en la mayor conductividad de la cerámica.
- d) Preparar los sustratos desde cerámica obtenida y crecer el recubrimiento de hematita sobre su superficie por la técnica de MO-CVD.
- e) Evaluar las estructuras obtenidas mediante voltamperometría cíclica tanto en condiciones de oscuridad como bajo radiación visible.
- f) Estudiar la morfología y la estructura de los materiales mediante análisis de rayos X (XRD), microscopía de barrido con electrones (SEM) y análisis elemental (EDS).

2. Marco teórico

2.1 Semiconductores

En la física del estado sólido los materiales pueden ser agrupados en tres grupos; aislantes, semiconductores y conductores, siendo así que los materiales aislantes como el cuarzo o el vidrio poseen baja conductividad eléctrica que generalmente se encuentran en un rango de $10^{-18} - 10^{-8} S/cm$ y los materiales conductores como el aluminio y la plata tiene alta conductividad eléctrica, teniendo un rango de $10^4 - 10^6 S/cm$. Por otro lado, un material semiconductor es aquel cuya conductividad eléctrica se encuentra entre los valores de los materiales aislantes y conductores, la conductividad de este tipo de materiales generalmente es sensible a cambios en la temperatura, iluminación, campos magnéticos y cantidades de átomos que lo impurifican (estos valores van de 1µg a 1g de átomos de impureza en 1 kg de material semiconductor) [14]. En la figura 1 se muestran los intervalos de conductividad de algunos materiales aislantes, semiconductores y conductores.

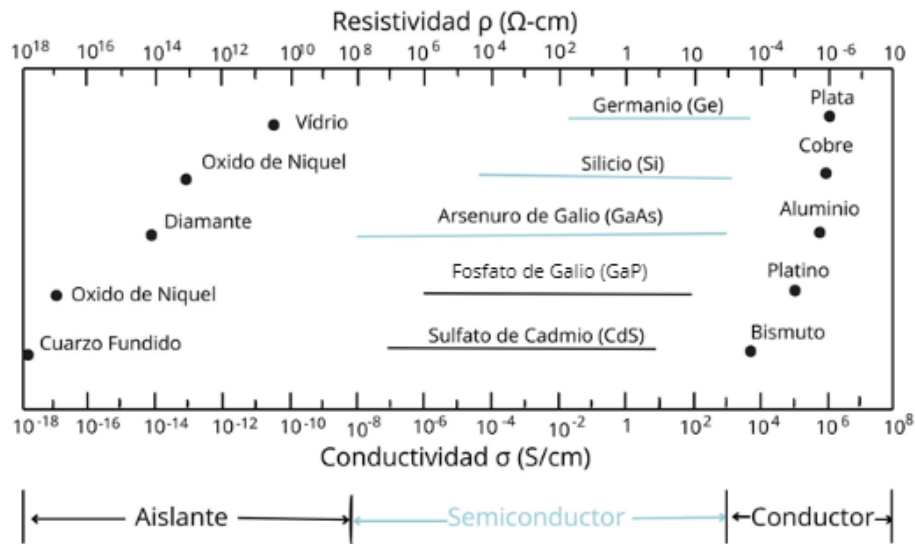


Figura 1. Conductividad de algunos materiales [14].

Por otro lado, también se puede definir a los semiconductores como una sustancia cristalina que posee una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a la temperatura cero, se separa de otra que está totalmente vacía al cero absoluto por medio de una región angosta de energías prohibidas como se muestra en la figura 2. En el cero absoluto, el semiconductor es un aislante perfecto, ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica aleatoria para excitarse a través de la banda prohibida con el fin de convertirse en electrones de conducción en la banda de conducción que hasta entonces estaba vacía. Los estados vacíos que quedan en la banda de valencia pueden contribuir también a la conductividad comportándose como huecos positivamente cargados. Por lo que el número de huecos y de electrones de conducción deben elevarse al incrementar la temperatura y, por tanto, la conductividad eléctrica también aumenta al subir la temperatura [15]. En la figura 3 se muestra las bandas de conducción a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados.

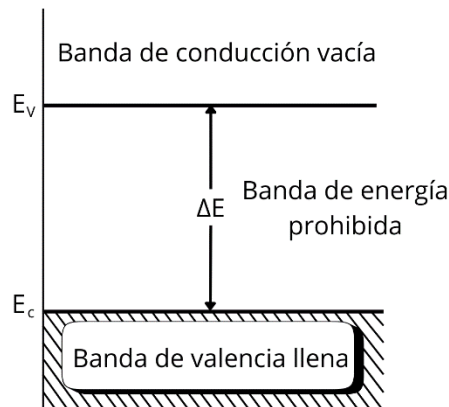


Figura 2. Bandas de conducción y valencia de un semiconductor al cero absoluto [15].

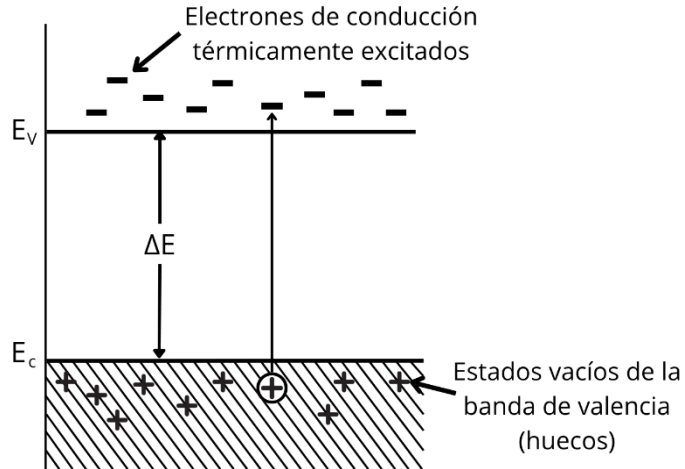


Figura 3. Bandas de conducción y valencia de un semiconductor a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados [15].

La sensibilidad en la conductividad de este tipo de materiales los convierte en un importante componente para aplicaciones electrónicas, específicamente su relevancia comienza a partir de la segunda mitad del siglo XIX cuando los trabajos de Braun (1874) reportaron que existía un comportamiento no óhmico en la conducción eléctrica de algunos sulfatos metálicos como el CuFeS_2 , dando origen así al primer contacto entre un metal y un semiconductor con propiedades rectificadoras que serían los precursores de los diodos Schottky. En 1907 Pierce publicó las características de rectificación de diodos fabricados mediante pulverización catódica de metales sobre una amplia gama de semiconductores, a esta variedad de aplicaciones se suman la creación de detectores de radio, el desarrollo de radares, etc., sin embargo, entre los avances más importantes en la comprensión de la física de los semiconductores se encuentra la teoría de emisión termiónica de Bethe (1942) la cual indica que la corriente es determinada por el proceso de emisión de electrones en un metal y no por deriva o difusión. Otro importante avance se produciría en diciembre de 1947 cuando se fabricó el primer transistor construido y probado en los laboratorios de teléfonos Bell por William Shockley, Jhon Bardeen y Walter Brattain, este transistor fabricado a partir de germanio policristalino revolucionó la industria de la comunicación y la electrónica, además de que posteriormente se descubrió que utilizar silicio y otros materiales no policristalinos arrojaban mejoras y mayor uniformidad en las propiedades de los materiales semiconductores [14] [16].

2.1.1 Semiconductores intrínsecos

Un material semiconductor intrínseco es aquel que contiene cantidades relativamente pequeñas de impurezas en comparación con los electrones y huecos generados térmicamente [14]. En la figura 4 a) se muestra un esquema de las bandas de conducción y valencia para un material intrínseco y en la figura 4 b) se muestra una gráfica de la función de distribución de Fermi $F(E)$ vs $(E - E_F)$ a diferentes temperaturas.

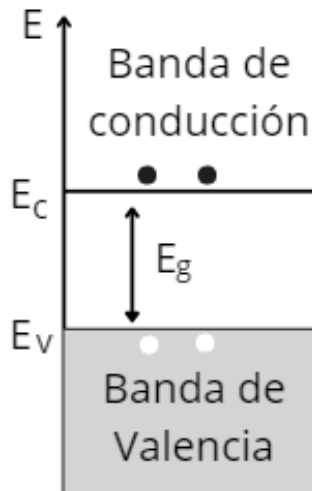


Figura 4 a). Bandas de conducción y valencia para un material intrínseco [14].

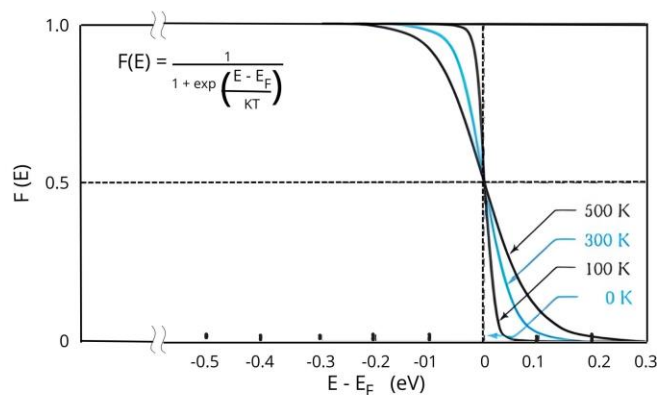


Figura 4 b). Distribución de Fermi $F(E)$ vs. $(E - E_F)$ para diversas temperaturas [14].

Así entonces, a $T = 0$ todos los electrones están en la banda de valencia y la banda de conducción se encuentra completamente vacía, por tanto, su conductividad es cero, solo a temperaturas finitas los electrones tienen una probabilidad finita de estar en algún estado de la banda de conducción y contribuir a la conductividad. Debido a esta neutralidad, la concentración de los electrones y huecos en los semiconductores intrínsecos deben ser los mismos gracias a que cada electrón en la banda de conducción proviene de la banda de valencia, obteniendo así la siguiente ecuación:

$$-n + p = 0 \quad \dots (1)$$

$$n_i = p_i \quad \dots (2)$$

Por otro lado, la probabilidad de que un electrón ocupe un estado electrónico con energía E está dado por la función de distribución de Fermi-Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/KT}} \quad \dots (3)$$

Donde K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta en grados Kelvin, y E_f es la energía del nivel de Fermi (el nivel de Fermi es la energía en la que la probabilidad de ser ocupado por un electrón es un medio), trabajando con esta ecuación se puede llegar a la densidad de portadores de carga que está dado por:

$$n_i = p_i = \sqrt{N_v N_c} \exp\left(-\frac{E_g}{2KT}\right) \quad \dots (4)$$

Donde N_c es la densidad de estados de la banda de conducción, N_v es la densidad de estados de la banda de valencia y $E_g = E_c - E_v$ (E_c energía de conducción y E_v energía de valencia), finalmente, otro resultado interesante es la ley de acción de masas expresado por la ecuación [14, 16]:

$$np = n_i p_i = n_i^2 = p_i^2 \quad \dots (5)$$

2.1.2 Semiconductores extrínsecos

Cuando un semiconductor es dopado con impurezas se le denomina semiconductor extrínseco, el objetivo específico del dopado es modificar la conducción eléctrica del material, y esto se logra añadiendo materiales que agreguen electrones extras o remuevan una cantidad de los mismos. Generalmente los átomos dopantes son elegidos de los elementos ubicados en el grupo III o V de la tabla periódica, y dependiendo del elemento dopante los semiconductores extrínsecos pueden denominarse en 2 grupos:

- **Semiconductores tipo n (impurezas donadoras):** Se le denomina de esta forma a aquellos semiconductores que son dopados con elementos que tienen la propiedad de ceder electrones sin crear huecos al mismo tiempo, y aunque generalmente siempre se tendrán huecos debido a enlaces covalentes rotos por agitación térmica estos se encontrarán en mucha menor cantidad, por lo que se dice que los electrones de conducción son los portadores mayoritarios. En la figura 5 se muestra un ejemplo típico de un material semiconductor intrínseco tipo n.
- **Semiconductor tipo p (impurezas aceptoras):** Son aquellos que están dopados con elementos con predisposición a aceptar electrones, este tipo de materiales posee como portadores mayoritarios a los huecos y de forma similar que el caso anterior, también tiene pocos electrones procedentes de roturas de enlaces covalentes. En la figura 6 se muestra un ejemplo común de un semiconductor tipo p.

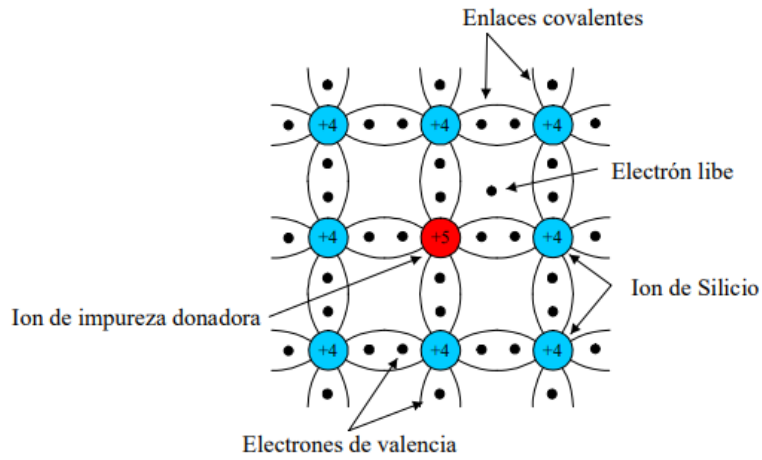


Figura 5. Red de cristal con un átomo de silicio desplazado por un átomo de impureza pentavalente [17].

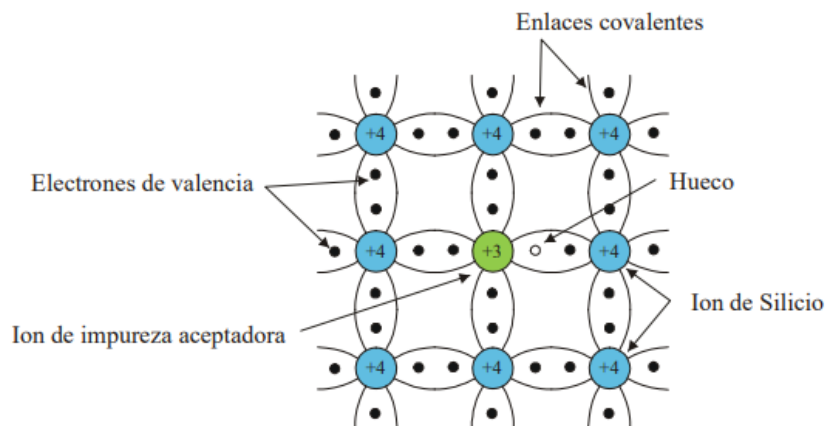


Figura 6. Red de cristal con un átomo de silicio desplazado por un átomo de impureza trivalente [17].

Cabe señalar que cuando el átomo donador o aceptor, cede o admite electrones respectivamente queda cargado positiva o negativamente, sin embargo, el ion correspondiente tiene su estructura de enlaces completa, es decir, una carga fija que no puede contribuir a la conducción de corriente eléctrica. Además, el cristal es eléctricamente neutro, es decir que debe haber el mismo número de cargas positiva que negativas, esto da pie a la siguiente ecuación:

$$N_{aceptores}^- + n = N_{donadores}^+ + p \quad \dots (6)$$

Esta ecuación se le denomina ecuación de la neutralidad de carga y para los diferentes tipos de semiconductor se tiene:

Para tipo n:

$$N_D - N_A \approx N_D \gg n_i \quad \dots (7)$$

Así entonces, considerando $n \gg p$ y $n \approx N_D$, se obtiene que:

$$n \cdot p = n_i^2 \rightarrow p = \frac{n_i^2}{N_D} \quad \dots (8)$$

Para un tipo p:

$$N_A - N_D \approx N_A \gg n_i \quad \dots (9)$$

Así entonces, considerando $p \gg n$ y $p \approx N_A$, se obtiene que:

$$n \cdot p = n_i^2 \rightarrow p = \frac{n_i^2}{N_A} \quad \dots (10)$$

Para cada caso el nivel de fermi se ve modificado, en el caso de materiales tipo n el nivel de fermi se acerca a la banda de conducción (véase figura 7), y en el caso de materiales tipo p el nivel de fermi se acerca a la banda de valencia (véase la figura 8) [14, 16, 17].

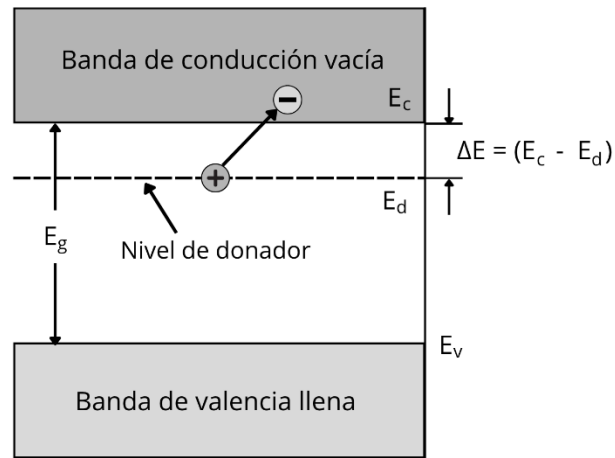


Figura 7. Diagrama de bandas para un semiconductor extrínseco tipo n [16].

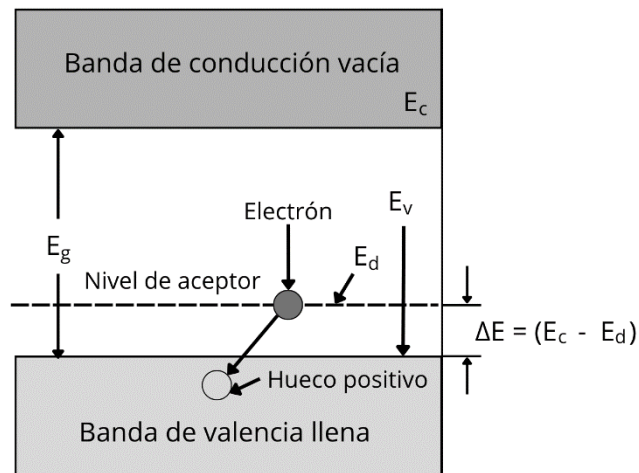


Figura 8. Diagrama de bandas para un semiconductor extrínseco tipo p [16].

2.1.3 Óxido de Zinc

El óxido de Zinc es un compuesto semiconductor generalmente de tipo n perteneciente al grupo II de elementos, posee características físicas y químicas únicas, como su alta estabilidad química, alto coeficiente de acoplamiento electroquímico, amplia gama de absorción de radiaciones, alta fotosensibilidad y su naturaleza multifuncional. Este compuesto posee enlaces iónicos y covalentes. Es un semiconductor de transición directa (véase figura 11), cuyo ancho de banda es de 3.37 - 3.4 eV muy cerca del espectro UV. En consecuencia, el ZnO es ampliamente utilizado como sensor, convertidor, generador de energía y un componente catalítico en la producción de hidrógeno [18, 19].

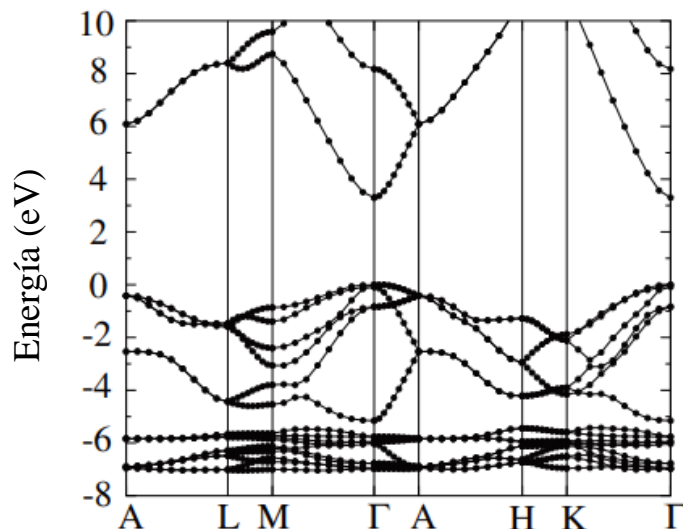


Figura 9. Diagrama de bandas para la estructura cristalina de la Wurtzita [18].

En cuanto a su estructura cristalina, la geometría de enlace coordinada tetraédricamente determina la estructura cristalina del ZnO. Donde cada ion de Zn tiene cuatro iones vecinos de O en una configuración tetraédrica y viceversa. En una matriz cristalina, los tetraedros vecinos forman bicapas, colocándose primero una capa de Zn y después una capa de O dando lugar a una estructura cúbica tipo zinc-blenda o a una estructura hexagonal de tipo wurtzita, dependiendo de la secuencia de apilamiento de las bicapas [20].

La estructura zinc-blenda puede ser considerada como una disposición de dos subredes cúbicas centradas en las caras que se inter penetran. Siendo así que su celda primitiva es un paralelepípedo oblicuo con solo un par de iones Zn^{2+} y O^{2-} . En la figura 12 se muestra la estructura Zinc-Blenda del ZnO.

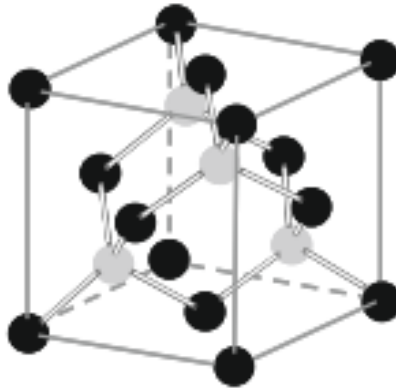


Figura 10. Red cubica tipo Zinc-Blenda [20].

La red hexagonal Wurtzita tiene una celda unitaria primitiva con dos pares de iones, es decir, dos unidades de ZnO. Este tipo de red es clasificado de acuerdo a su grupo de puntos $6mm$ (notación internacional) o $C6v$ (notación Schoenflies) y por su grupo espacial $P6_3mc$ o C^4_{6v} respectivamente. En la figura 13 se observa la estructura de la red hexagonal Wurtzita.

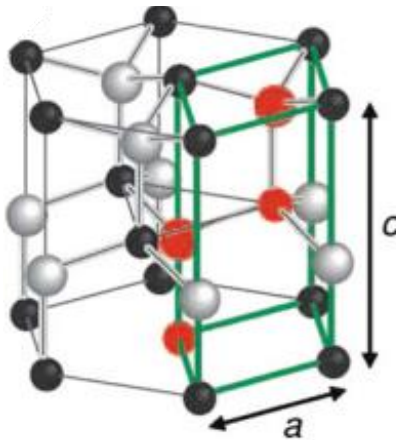


Figura 11. Red hexagonal tipo Wurtzita [20].

En condiciones naturales, el cristal de ZnO posee la estructura cristalina hexagonal wurtzita con los parámetros de red $a = b = 0.3249$ nm y $c = 0.52042$ nm con una densidad específica de $d = 5.675$ g/cm³ [18-20]. En la figura 14 se muestra una estructura cristalina de la Wurtzita con sus parámetros de red indicados.

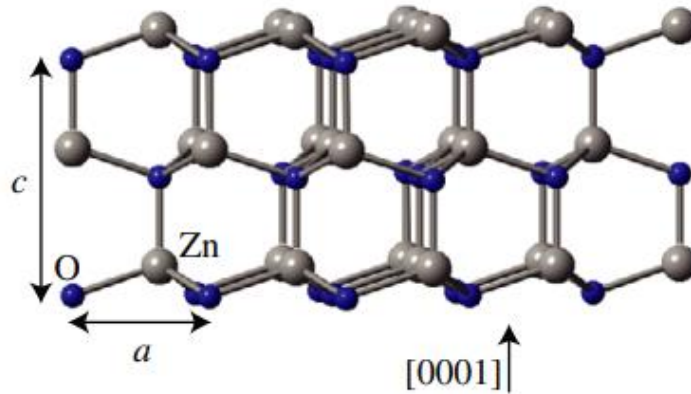


Figura 12. Estructura cristalina de la Wurtzita [18].

Los enlaces del ZnO poseen una polaridad considerable. Esta polaridad se debe a la fuerte electronegatividad del oxígeno que llega hasta los 3.5 en la escala de Pauling y en conjunto con la electronegatividad bastante baja del zinc de 0.91, se obtiene una ionicidad de 0.616 en la escala de Philips. Por tanto, el Zn y el O pueden ser considerados como iones Zn^{2+} y O^{2-} . La unión del ZnO se encuentra en la frontera de los semiconductores, cuya unión es clasificada comúnmente como covalente. De acuerdo con la escala de Pauling el radio iónico del Zn^{2+} y el O^{2-} se encuentra alrededor de 0.074 a 0.140 nm respectivamente.

La alta polaridad de los enlaces provoca que se favorezca la estructura wurtzita en lugar de la estructura Zinc-Blenda, como ocurre con los enlaces tetraédricos orientados con menor polaridad.

El control de la conductividad en el ZnO es un problema importante, ya que esta propiedad está fuertemente influenciada por la concentración de defectos puntuales y la incorporación de impurezas. Por lo que regular estos factores es clave para controlar el comportamiento eléctrico del ZnO.

Bajo ciertas condiciones, el nivel de Fermi en la superficie de ZnO puede estar fijado en estados de superficie ubicados en la banda de conducción y una capa de acumulación de electrones puede desarrollarse cerca de la superficie, lo que podría dificultar gravemente las mediciones de la conductividad en crecimientos subyacentes o películas. Reportes realizados por Schmidh sugieren que el ZnO es extremadamente sensible a cambios superficiales causado por recocidos en ambientes distintos, sin embargo, debido a la falta de información esta hipótesis no ha podido ser confirmada [20].

A continuación, se mencionan algunas de las propiedades que son de especial interés en la aplicación del ZnO:

- Brecha de banda directa y amplia. La brecha de banda del ZnO es de 3.44 eV a bajas temperaturas y de 3.37 eV a temperatura ambiente. Esto permite aplicaciones en optoelectrónica en la región azul/UV como diodos emisores de luz, diodos láser y fotodetectores.

- Gran energía de enlace excitónica. La energía de enlace del excitón libre en el ZnO es de 60 meV. Esto indica que la emisión excitónica eficiente en el ZnO puede persistir a temperatura ambiente y a temperaturas altas.
- Constantes piezoeléctricas grandes. En los materiales piezoeléctricos una tensión aplicada genera una deformación en el cristal y viceversa. Estos materiales se utilizan generalmente como sensores, transductores y actuadores.
- Fuerte luminiscencia. Debido a su fuerte luminiscencia en la región verde-blanca del espectro, el ZnO es también un material adecuado para aplicaciones de fósforo. La emisión tiene un pico a 495 nm y una semi amplitud muy amplia de 0.4 eV.
- Fuerte sensibilidad de la conductividad superficial a la presencia de especies adsorbidas. La conductividad de las películas delgadas de ZnO es muy sensible a la exposición de la superficie a diversos gases. Puede utilizarse como sensor de olor barato capaz de detectar la frescura de alimentos y bebidas, debido a la alta sensibilidad a la trimetilamina presente en el olor.
- Fuerte resistencia no lineal del ZnO policristalino. Los varistores de ZnO disponibles comercialmente están hechos de películas policristalinas semiconductoras con características de corriente-tensión altamente no óhmicas.
- Disponibilidad de grandes cristales individuales. Una de las características más atractivas del ZnO como semiconductor es su gran tamaño donde hay monocristales disponibles y actualmente ya existen sustratos Epi_Ready de forma comercial.
- Susceptibilidad al grabado químico húmedo: Se puede grabar películas delgadas con soluciones ácidas, alcalinas y mixtas [18].

2.1.4 Hematita

La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es el óxido de hierro más estable químicamente en condiciones ambientales, cuenta con una alta resistencia a la corrosión, bajo costo, es inocuo con el medio ambiente y no es tóxico. Generalmente es usado en pigmentos, catalizadores, sensores, material de electrodos, en aplicaciones biomédicas y como material magnético [21]. En la naturaleza, se forma durante la diferenciación del magma, la precipitación de fluidos hidrotermales, el metamorfismo de contacto y en ambientes sedimentarios. Contiene aproximadamente un 70 peso% de Fe y un 30 peso% de O Como principales propiedades físicas se encuentra que:

- Posee un brillo que puede variar entre metálico, submetálico y terroso.
- Su espectro de color va desde castaño rojizo hasta negro.
- Su dureza oscila entre 5.5 y 6.5 en la escala de Mohs.
- Posee un peso específico o densidad de aproximadamente 5.26 g/cm³.

La hematita cristaliza en un sistema romboédrico del grupo espacial R-3c con propiedades semiconductoras tipo n y un ancho de banda entre 1.9-2.2 eV. La estructura de la hematita tiene dos unidades fórmula por celda unitaria, la trigonal-hexagonal y la celda unitaria romboédrica primitiva. Estos contienen átomos de oxígeno arreglados en una celda unitaria

trigonal-hexagonal con grupos espaciados $R3c$ y parámetro de red de $a = b = 0.5034$ nm, y $c = 1.375$ nm, con seis unidades formula por celda unitaria. Para la celda unitaria romboédrica $a_{rh} = 0.5427$ nm y $\alpha = 53.3^\circ$ [22].

La estructura de la hematita está basada en paquetes de aniones de O^{2-} los cuales están arreglados en un paquete cerrado hexagonal (hcp) a lo largo de la dirección [001] con cationes Fe^{3+} , dos tercios de los sitios están llenados con iones Fe^{3+} arreglados en dos filas y seguidos por una vacante en el plano [001] formando así anillos. El arreglo de los cationes produce pares de FO_6 que comparten aristas con tres octaedros vecinos en el mismo plano con una cara en un plano adyacente en la dirección [001]. Esta formación de octaedros es la responsable de causar cierta distorsión en el empaquetamiento ideal de la subred del catión. Debido a que los átomos de Fe en los octaedros que comparten las caras se repelen a lo largo de la dirección normal a [001], haciendo que los cationes se desplacen más cerca de las caras no compartidas [22]. En la figura 9 se muestra la estructura del cristal de hematita.

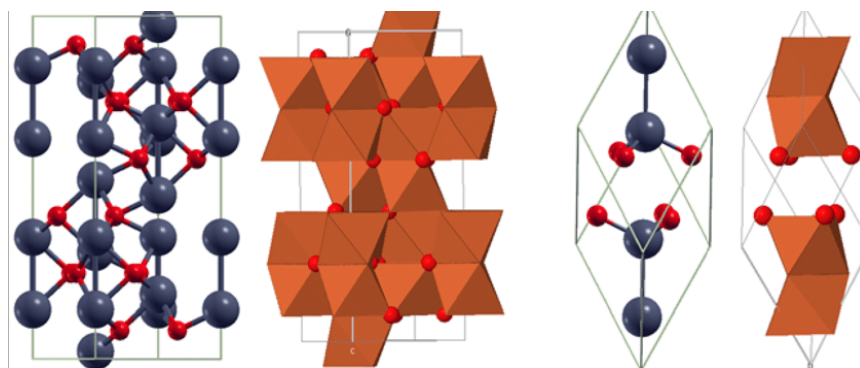


Figura 13. Estructura del cristal de hematita [22].

La hematita posee propiedades magnéticas que no son adecuadas para el rendimiento fotoelectroquímico. Debido a las configuraciones de spin del hierro las propiedades optoelectrónicas y de transporte de cargas se ven afectadas.

Sin embargo, varios estudios han demostrado que dichas propiedades magnéticas de la hematita dependen de dos factores, la temperatura y el tamaño de la partícula. A temperatura ambiente la hematita es débilmente ferromagnético, mientras que por encima de 956 K es paramagnético y a 263 K experimenta una transición de fase magnética a un estado antiferromagnético. Esta transición a baja temperatura se denomina temperatura de Morin (TM). Por debajo de la TM, las dos subredes magnéticas son orientadas a lo largo del eje romboédrico (111) y son exactamente antiparalelas. Por encima de la TM, el momento magnético se sitúa en el plano basal (111) con una ligera inclinación del eje antiferromagnético resultando en una pequeña magnetización neta en el plano. Por encima de la TM, los iones Fe^{3+} están antiferromagnéticamente acoplados a través de las caras compartidas a lo largo del eje c.

La estructura antiferromagnética (AFM) es mostrada en la figura 10, donde se aprecia que los átomos de hierro están acoplados ferromagnéticamente dentro de una sola capa

octaédrica, y las capas alternas están acopladas antiparalelamente a lo largo de la dirección [0001].

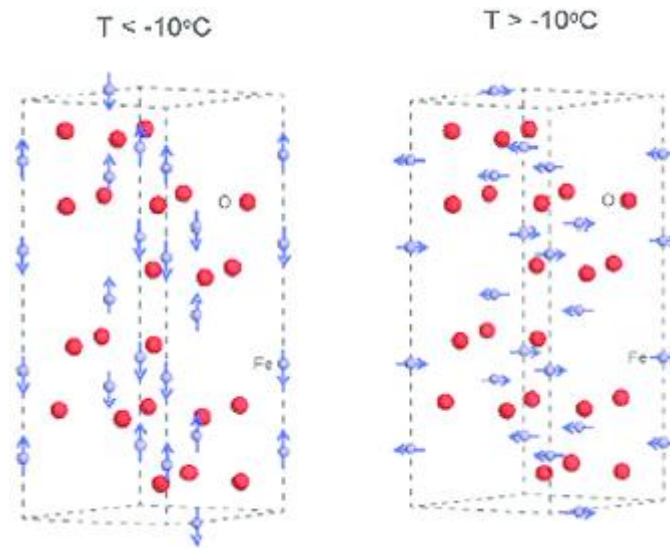


Figura 14. Orden magnético alrededor de los átomos de hierro en la celda hexagonal de hematita por debajo y por encima de la temperatura de Morin. Esquema de colores: Fe = gris y O = rojo [22].

Sin embargo, como todos los átomos de hierro tienen un entorno octaédrico equivalente, las propiedades electrónicas y magnéticas serán las mismas en cada sitio de hierro. Un estudio de M. Chirita observó la fuerte dependencia de la temperatura Morin con el tamaño de las partículas, que en general disminuye con él tendiendo a desaparecer por debajo de un diámetro de 8 nm para partículas esféricas. Las nanopartículas debajo de los 8 nm de diámetro poseen propiedades superparamagnéticas [22, 23].

Otro estudio similar realizado por F. Bodker y asociados mostró que para partículas con tamaño menor a 8-20 nm la temperatura de transición se encuentra debajo de 4 K, este efecto es explicado por la expansión de su red en pequeñas partículas [22, 24].

Este efecto se ha explicado por una dilatación de la red en las partículas pequeñas, pero la deformación y los defectos también pueden ser importantes. En particular, se sabe que las reorientaciones de espín en la hematita están determinadas en gran medida por la presencia de impurezas o sustituciones y por el tamaño de la partícula y morfología. Por tanto, las características magnéticas de la hematita están influenciados por el método de preparación de la muestra, que a su vez influye en el tamaño y la morfología de las partículas.

Las propiedades optoelectrónicas de la hematita pueden ser entendidas desde el punto de vista de la optimización del desempeño de la conversión de luz solar, esto debido a que la banda de absorción óptica comienza en la región del espectro del infrarrojo cercano y se extiende hasta la región UV [21, 22].

El espectro óptico del Fe^{3+} en la hematita resulta en tres tipos de transiciones electrónicas:

1) Transiciones de campo del ligando (es decir transiciones d-d).

2) Transiciones de transferencia de carga ligando-metal (LMCT) desde las bandas de valencia no enlazantes del O (2p) a los orbitales de campo del ligando Fe (3d).

3) Excitaciones de pares resultantes de la excitación simultánea de dos orbitales de campo de ligando adyacentes, la excitación simultánea de dos cationes Fe^{3+} adyacentes que ocupan sitios adyacentes.

La principal razón del estudio de la hematita como potencial material en la descomposición fotoelectroquímica del agua (PEC), se debe a su estabilidad, su abundancia en la naturaleza, su apropiado band gap de 2.1 eV y su capacidad de absorber hasta un 40% de la radiación electromagnética [25]. Las longitudes superiores a 400 nm pueden ser absorbidas y alcanzar un máximo teórico de 13% en la conversión de luz solar a hidrógeno. Sin embargo, las eficiencias obtenidas hasta ahora no alcanzan el límite teórico debido a varias propiedades intrínsecas, como la baja absorción, baja conductividad ($10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), alta tasa de recombinación de pares electrón-hueco debido a la corta longitud de difusión del hueco (2-4 nm) y una lenta reacción cinética [22, 25].

2.2 Radiación solar y sus características

El sol es la estrella más cercana a la tierra, tiene una edad de 4.6 billones de años aproximadamente, Se estima que la mitad de la cantidad original de hidrógeno que posee en su núcleo ya se ha consumido, por lo que se encuentra a mitad de su vida. El sol produce energía a través de procesos termonucleares donde los átomos de hidrogeno (H) se fusionan para crear Helio (He), concretamente, estas reacciones nucleares tienen origen debido a la colisión de dos protones que dan como resultado la formación de Deuterio (Un átomo hidrogenoide que está compuesto por un protón y un neutrón) el cual posteriormente se transformará en Helio [26]. Todo lo anteriormente mencionado convierten al sol en una fuente emisora de energía en forma de ondas electromagnéticas y recibe el nombre de radiación solar. De acuerdo a algunas medidas previamente establecidas, la densidad de potencia promedio de la radiación solar fuera de la atmosfera terrestre es aproximadamente 1366 W/m^2 (a esta cifra se le conoce como irradiancia solar) y la potencia total de la radiación solar que llega a la tierra es de $1.73 \times 10^{17} \text{ W}$, sin embargo, hay que considerar también que no toda la energía solar llega a la tierra, pues cerca del 30% se refleja hacia el espacio, 20% de la radiación es absorbida por las nubes (La razón entre los haces directos y radiación difusa va del 0.9 en días despejados hasta cero en días completamente nublados), y además, la mayor parte de la superficie terrestre es agua, dando como resultado que únicamente el 10% de la energía solar sea utilizable [27]. Existen diversos factores que alteran la manera en que la radiación solar se desplaza, pero esto también afecta el espectro de frecuencias con el que dicha radiación llega a la superficie, por lo que la proporción del espectro de frecuencias puede ser dividido de la siguiente manera:

- Región ultravioleta de onda corta ($\lambda < 0.3 \mu\text{m}$): La radiación solar de este tipo es fuertemente absorbida por gases como O_2 , O_3 , y N_2 .
- Región cercana al ultravioleta ($0.3 \mu\text{m} < \lambda < 0.4 \mu\text{m}$): Solo una pequeña región logra alcanzar la superficie terrestre, aproximadamente un 5% de la irradiancia total.

- Región visible ($0.4 \mu\text{m} < \lambda < 0.7 \mu\text{m}$): La atmósfera pura es completamente transparente a este tipo de radiación, sin embargo, partículas como aerosol de polvo o materia y gases contaminantes pueden provocar efectos significativos de absorción. Este tipo de radiación constituye aproximadamente un 43% de la irradiación total.
- Región cercana al infrarrojo ($0.7 \mu\text{m} < \lambda < 2.5 \mu\text{m}$): Cerca del 50% de la radiación proveniente del sol está en este rango, sin embargo, aproximadamente 20% es absorbida por gases como el vapor de agua y el dióxido de carbono. Constituye aproximadamente un 52% de la irradiación total.
- Región infrarroja de onda larga ($\lambda > 12 \mu\text{m}$): La atmósfera es completamente opaca a este tipo de radiación [28].

La constante demanda de energía debido a la rápida extensión demográfica y el desarrollo tecnológico, han llevado a que la humanidad comience a buscar alternativas menos contaminantes y que no posean limitaciones en cuanto a la cantidad de energía generada. La energía solar es uno de los candidatos más prometedores, pues es una inmensa fuente de energía natural que puede ser aprovechada de distintas formas. Actualmente se cuenta con generación de energía a través procesos fototérmicos, fotovoltaicos y fotocatalíticos, cada uno de estos utiliza un mecanismo diferente para la obtención energética, sin embargo, conservan el principio físico de convertir la energía solar en energía eléctrica, a este proceso se le denomina como fotoelectroquímica. El aprovechamiento de las fuentes de energía solar no se limita únicamente a su generación, sino que también involucra el almacenamiento y transporte de esta, siendo éste el principal problema de la actualidad, pues en tecnologías como celdas fotovoltaicas no existe un mecanismo que permita el almacenamiento de la energía residual.

En el año de 1970 se dio un descubrimiento importante por parte de los investigadores Fujishima y Honda, pues demostraron que es posible usar la energía de la luz para disociar el agua en hidrógeno y oxígeno. Esto permitió que la generación de hidrógeno a partir de lo que se denominó como “fotolisis del agua” se convirtiese en un potencial candidato para la generación de energía. Debido a que el hidrógeno no es tóxico y es mucho más ligero que el aire provocando que se disipe rápidamente en caso de fugas. Sin embargo, hay que considerar que existen 3 factores de combustión (encendido, oxidante y combustible) para considerar a un combustible como seguro y es aquí en donde el hidrógeno posee algunas desventajas, pues tiene una amplia gama de concentraciones inflamables en el aire (4% - 75%), además de que tiene menor energía de ignición respecto de otros combustibles (una décima de la energía de ignición de la gasolina aproximadamente). Todo lo anterior vislumbra la necesidad de crear medidas de seguridad en el diseño de almacenamiento del hidrógeno, así como adecuadas prácticas de manipulación.

Por otro lado, su valor de calentamiento más alto es de 141.8 MJ/kg a 298 K, y el menor valor de calentamiento es de 120 MJ/kg a 298 K. Por lo que el hidrógeno al ser un material muy ligero en su forma gaseosa, posee una buena relación de densidad de energía respecto a su peso, pero a su vez tiene una relación deficiente entre la densidad de energía con respecto a su volumen. Indicando que se requiere almacenamiento mucho más grande que el necesario

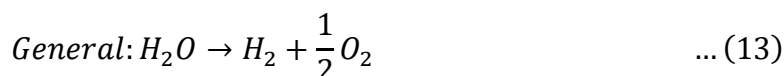
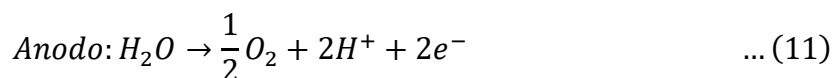
para almacenar combustibles fósiles, además de que el transporte por tubos puede llegar a ser complicado y peligroso, no obstante, en cuanto a la emisión de gases de efecto invernadero, es notable su ventaja pues tras la combustión del hidrógeno el único residuo obtenido será agua [29, 30].

2.3 Métodos para le generación de hidrógeno

2.3.1 Electrólisis

Como se ha discutido anteriormente, el hidrógeno es considerado como un potencial futuro portador de energía, esto significa que puede ser almacenado y transportado en forma utilizable. A temperatura y presión estándar (0 °C and 1013 hPa) el hidrógeno existe en su forma gaseosa teniendo como principales características que es inodoro, incoloro, no tóxico y más ligero que el aire, además, es uno de los elementos más comunes que se encuentran en el universo pues representa el 75 peso% o 90 vol% de toda la materia, sin embargo, rara vez se encuentra como un elemento independiente en nuestro planeta debido a que tiende a formar enlaces con otros elementos dando como resultado a compuestos como el agua, carbohidratos, hidrocarburos e incluso a los ácidos que componen el ADN, por tanto, obtener hidrogeno puro no es una tarea fácil pues es necesario romper los enlaces que conectan al hidrogeno con otros elementos, existen diversos métodos físicos y químicos que permiten la separación de elementos, entre los cuales se encuentra la electrólisis [31, 32].

La electrólisis es un proceso electroquímico que consiste en usar energía eléctrica para iniciar reacciones químicas, dando como resultado la descomposición del compuesto en elementos independientes debido a reacciones de oxidación y reducción. En el caso de la electrólisis del agua, el agua actúa como un agente reactante que será disociado en H₂ y O₂ bajo la influencia de corriente directa en presencia de sustancias denominadas como electrolitos. La corriente eléctrica hace que los iones de hidrógeno cargados positivamente migren hacia el cátodo cargado negativamente y en el cual se produce la reacción de reducción que da como resultado la formación de átomos de H₂. Mientras que en la reacción llevada a cabo en el “lado positivo” (ánodo) se forman átomos de O₂ [33]. A continuación, se muestra las reacciones químicas ocurridas en el proceso de electrólisis del agua.



El proceso de electrolisis se lleva a cabo en las denominadas “celdas electrolíticas” las cuales constan de un recipiente con el material de reacción y los electrodos, sumergidos en dicho material y conectados a una fuente de corriente continua. Algunos de los principales elementos de estas celdas son:

- Electrolito: Es la sustancia capaz de descomponerse por efecto de la corriente eléctrica, esto ocurre con aquellos compuestos iónicos o covalentes que en solución o fundidos se disocian en iones, y conducen la corriente eléctrica.
- Electrodo: Son barras o placas generalmente metálicas que, al estar en contacto con el electrolito, logran que éste entre en reacción.

- Cátodo: Es electrodo que lleva electrones a la solución electrolítica o electrolito y es donde ocurre la reducción; su carga es negativa.
- Ánodo: Es el electrodo que saca electrones de la solución electrolítica, y es donde ocurre la oxidación.
- Fuente de energía: En los procesos electrolíticos se usan generadores de corriente continua (baterías o pilas conectadas en serie).

Inicialmente el proceso de electrólisis se llevaba a cabo en soluciones acidas de agua, sin embargo, actualmente los electrolitos alcalinos como el KOH (Hidróxido de potasio) son más utilizados debido a que son materiales más baratos y son menos susceptibles a la corrosión [30].

La electrólisis se basa en principios similares a los procesos que ocurren en las celdas galvánicas. Mientras que una celda galvánica convierte energía química en energía eléctrica, una celda electrolítica transforma energía eléctrica en energía química. Por lo que, los procesos en celdas galvánicas y electrolíticas son inversos entre sí.

2.3.2 Foelectrólisis

La fotoelectrólisis describe el proceso de electrolisis mediante el uso de luz visible, es decir, es un proceso mediante el cual se obtiene hidrógeno a partir del agua utilizando directamente la energía solar. En este método se emplean celdas fotoelectroquímicas para llevar a cabo los diversos procesos de reacciones fotoelectrolíticas. Las celdas están equipadas con un dispositivo semiconductor que absorbe la energía solar y genera el voltaje necesario para dividir las moléculas de agua. El proceso de fotoelectrólisis engloba tanto la captación de energía solar como la electrólisis del agua a través de fotoelectrodos, siendo este método el más eficiente para la producción de hidrógeno renovable, ya que no depende de otros combustibles para el proceso [34]. En la figura 15 se presenta un esquema que describe el proceso de fotoelectrólisis.

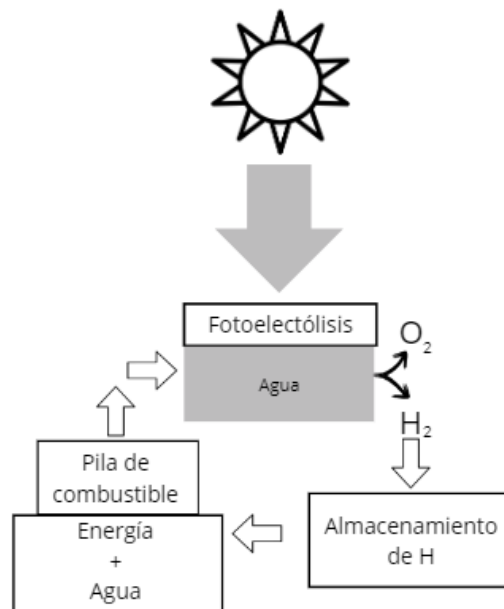


Figura 15. Proceso de electrólisis [34].

Las celdas fotoelectroquímicas (CF) o también denominadas celdas fotoelectrolíticas, son dispositivos que consisten en tres electrodos inmersos en una solución electrolítica, estos electrodos son conocidos como electrodo de trabajo (WE) o ánodo, contra electrodo (CE) o cátodo y el electrodo de referencia (RE). Para realizar fotoelectrólisis en la CF, se utiliza el electrodo de trabajo, que es usualmente un semiconductor que se ilumina por luz y por eso se llama también un fotoelectrodo. El contra electrodo o cátodo es generalmente de un material metálico resistente a la corrosión como el platino para evitar que posibles residuos contaminen la solución. En la figura 16 se puede apreciar una representación esquemática de una celda fotoelectroquímica convencional.

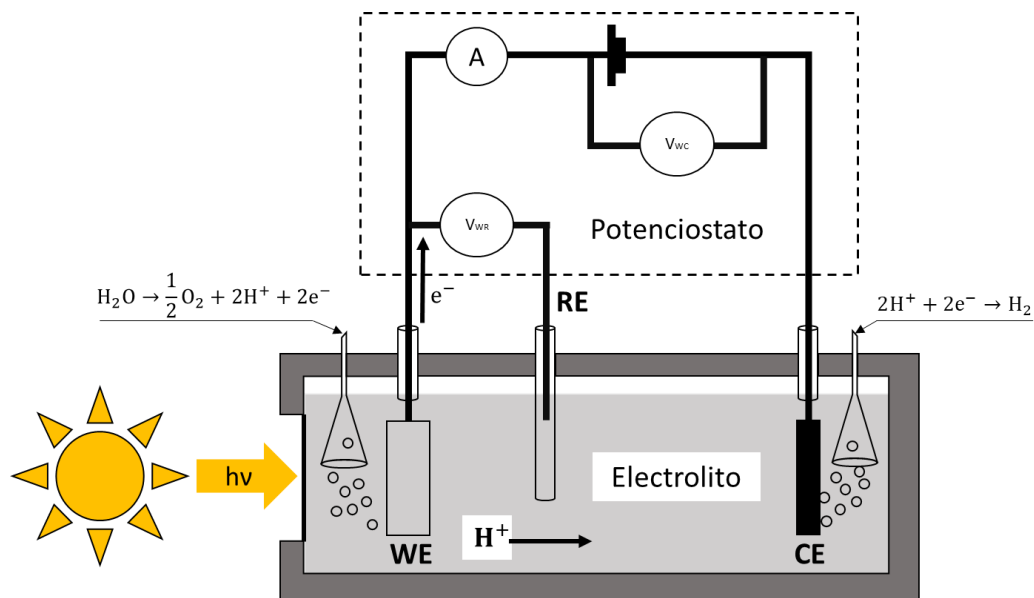
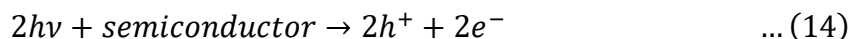


Figura 16. Celda fotoelectroquímica con 3 electrodos [34].

Cuando un electrodo semiconductor es iluminado con fotones que poseen una energía $h\nu$ igual o mayor que el ancho de banda prohibida del semiconductor, esto resulta en una formación de portadores de carga, específicamente, electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, a continuación, se muestran las ecuaciones correspondientes a la fotoelectrólisis del agua.



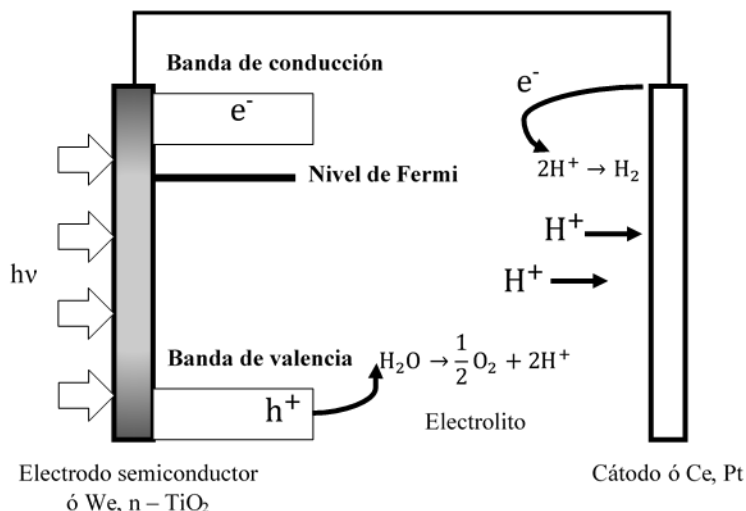


Figura 17. Proceso de operación de una celda fotoelectroquímica [34].

En la figura 17 se ilustra de forma esquemática el principio de operación de una celda fotoelectroquímica, el cual se puede dividir en diferentes etapas, para la interfaz entre el fotoelectrodo y el electrolito, los huecos generados h^+ reaccionan con el agua para formar oxígeno y iones hidrógeno H^+ . En el fotoelectrodo se desprende oxígeno gaseoso y los iones de hidrógeno resultantes viajan a través del electrolito acuoso con dirección hacia el cátodo, al mismo tiempo, los electrones fotogenerados son transferidos a través de un circuito externo hacia el cátodo, reaccionando así con los iones hidrógeno en la interfaz cátodo-electrolito, reduciendo los iones hidrógeno a hidrógeno gaseoso.

Bajo condiciones estándar el agua puede electrolizarse reversiblemente a un potencial de 1.23 V de acuerdo a la siguiente relación.

$$\Delta G^0 = -nF \cdot \Delta E^0 \quad \dots (17)$$

Donde ΔG^0 y ΔE^0 son el cambio de la energía libre de Gibbs y el potencial eléctrico de la reacción, por otro lado, en cualquier reacción de tipo redox, la energía liberada debido al movimiento de partículas cargadas da como resultado una diferencia de potencial, y la diferencia de potencial máxima se le denomina como fuerza electromotriz (fem o ΔE), dicho lo anterior, la ecuación describe la división del agua cuando la energía de los fotones es absorbida por el electrodo de trabajo y esta es igual o mayor al umbral de 1.23 eV, además, cabe señalar que esta ecuación también describe un proceso endotérmico por lo que implica que existe un cambio en la energía libre de Gibbs que corresponde al valor negativo del trabajo eléctrico (237.14 KJ/mol o 2.46 eV para la ecuación), siendo así que dado a que se trata del proceso de reducción de dos electrones, la descomposición electroquímica puede llevarse a cabo cuando la fem de la celda es igual o mayor a 2.3V [34, 35].

La eficiencia de la fotoelectrólisis realizada por un fotoelectrodo se encuentra dada por la ecuación:

$$IPCE = QE = \frac{\text{flujo de electrones}}{\text{flujo de fotones}} = \frac{I_{ph}/q}{P/hv} = \frac{I_{ph}hv}{Pq} = \frac{I_{ph}E_{hv}}{P} \cdot 100\% \quad \dots (18)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, P es la potencia de la luz incidente en $mWcm^{-2}$, q es la carga del electrón, I_{ph} es la fotocorriente en $mAcm^{-2}$ y E_{hv} es el band gap. Otro importante parámetro que caracteriza a la eficiencia de la conversión de la luz a energía eléctrica es el denominado ECE, el cuál es entendido como la razón de la potencia de salida P_{out} y el total de potencia de entrada P :

$$ECE = \frac{P_{out}}{P} \cdot 100\% \quad \dots (19)$$

Para el caso particular de la eficiencia de la conversión de energía solar a energía química:

$$\theta = \frac{E_{O_2/H_2O}^0}{E_a - E_c} \quad \dots (20)$$

Donde $E_{O_2/H_2O}^0 = 23 V$ y $E_a - E_c$ es la diferencia entre los potenciales del ánodo y el cátodo [35].

2.4 Fotoelectrodos de hematita: fotoánodos y fotocátodos

Los fotoelectrodos se encuentran basados en el principio de la fotosíntesis biológica, la cual reordena los electrones del H_2O y CO_2 para almacenar energía en forma de carbohidratos, de esta forma, las dos principales rutas para generar una “fotosíntesis artificial” son la fotoelectroquímica y la fotocatalisis las cuales dan como resultado una división del agua en sus componentes básicos siguiendo la reacción $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$. En cuanto a la diferencia entre ambos mecanismos, el sistema de fotocatalítico utiliza materiales dispersos en un medio líquido para producir hidrógeno y oxígeno de forma homogénea a través de la solución, por otro lado, el sistema fotoelectroquímico emplea materiales fotoactivos como electrodos, y al igual que la electrolisis convencional, la oxidación del agua ocurre en el ánodo, y la reducción en el cátodo, y un electrolito es el encargado de completar el bucle entre los electrodos y el circuito externo [36].

En el sistema fotoelectroquímico uno o ambos electrodos pueden ser semiconductores fotoactivos, en los cuales se forman una capa de depleción en la unión semiconductor-líquido, además, tras su irradiación los portadores fotogenerados serán separados por el campo de carga espacial y portadores minoritarios, para el caso de los fotoánodos serán de tipo p y generaran huecos, para los fotocátodos serán tipo n y generaran electrones [37].

Los materiales utilizados en estos fotoelectrodos deben poseer características específicas y la hematita es un potencial candidato para la fabricación de estos, siendo así, que en 1976 se dio por primera vez la fabricación de un fotoánodo estable y capaz de absorber la luz con longitudes superiores a 400 nm, estos fotoánodos fueron fabricados por los investigadores Hardee y Bard y fueron obtenidos depositando películas finas de hematita sobre sustratos de Ti y Pt mediante la técnica de CVD obteniendo así una eficiencia del 20% en 2M de NaOH a 500 nm [36]. Otro reporte interesante fue realizado por Kennedy quien mostró que impurificando la hematita con materiales tipo p se podían producir fotoelectrodos altamente resistivos, pero al dopar la hematita con iones de materiales tipo n como el Si^{4+} , Sn^{4+} y Ge^{4+} ,

estos poseen un mejor desempeño que la hematita dopada con Ti^{4+} . Posteriormente, se obtendría que al dopar hematita con gránulos policristalinos de Ti sinterizados y cristales dopados con Nb se obtendría una de las eficiencias más altas reportadas, la cual corresponde a 37% a 370 nm y +1.23 V_{RHE} en 1M de NaOH [36]. Desde entonces, se han seguido distintas rutas y estrategias que permitan mejorar la eficiencia de los fotoánodos de hematita, ya sea utilizando diferentes tipos de dopantes o modificando la forma de deposición de materiales, entre los dopantes más comunes en la producción de fotoánodos de hematita se encuentra el Sn, el cuál posee un radio iónico más grande que el ion Fe^{3+} , provocando que al introducir los iones de Sn estos produzcan deformaciones locales y la disminución de ordenamientos de enlaces Fe-O, esto debido a que los iones de Sn^{4+} se introducen en los sitios del Fe^{3+} reduciéndolos a Fe^{2+} mejorando así su conductividad, alternativamente, estos pueden introducirse en la hematita por difusión desde el vidrio FTO utilizado comúnmente como sustrato conductor en los ánodos, sin embargo, lo realmente relevante, es que se ha reportado que el Sn^{4+} en nanotubos de hematita aumentan los portadores de carga de 7×10^{19} a $2.45 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ exhibiendo una densidad de corriente de hasta 3.1 mA cm^{-2} a 1.23 V_{RHE} , otros materiales dopantes han sido el platino, con el cual su desempeño más alto ha sido de una densidad de fotocorriente de 4.23 mA cm^{-2} , el fotoánodo nanoporoso de nanotubos de hematita dopado con Ru reportado por Xueli vía Doctor Blade posee una densidad de fotocorriente de 5.7 mA cm^{-2} , los electrodos de hematita dopados con Ti a 1000 nm exhiben una densidad de fotocorriente de 2.42 mA cm^{-2} en 1M de NaOH, las nanopartículas de IrO_2 recubriendo a fotoánodos de hematita, poseen una densidad de fotocorriente de 3 mA cm^{-2} y más recientemente, se está trabajando con compuestos como el FeNiO_xOR sobre todo por el comportamiento que estos materiales poseen en soluciones alcalinas [38]. Cabe mencionar que existen otras 4 estrategias que permiten mejorar la eficiencia en la conversión fotoeléctrica para la disociación del agua, para fotoánodos, esto a parte de añadir materiales dopantes a la hematita:

- 1.- Promoción de la eficiencia de absorción de fotones.
- 2.- Construcción de estructuras nanofotónicas ordenadas en 3D.
- 3.- Efecto de resonancia plasmónica de superficie.
- 4.- Sistemas de doble absorción [39].

Ahora bien, para el caso de los fotocátodos de hematita, generalmente se utilizan materiales semiconductores tipo-p como dopantes, entre los más comunes se encuentran los cationes Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y el anión N^{3-} . Esto debido a que los dopantes afectan el nivel de fermi, el ancho de banda prohibida, las características tipo n/p y la conductividad de la hematita, sin embargo, actualmente también se están investigando ampliamente el uso de dicalcogenuros de metales de transición estratificados con aspecto de grafeno como el WS_2 , WSe_2 y el MoS_2 como agentes fotocatalíticos. Entre algunos de los resultados de eficiencias reportadas se encuentra la del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Si}$ NW con una fotocorriente de -30 mA/cm^2 a $-1.9 V_{\text{RHE}}$, el $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ con $183 \mu\text{A/cm}^2$, los fotoelectrodos de hematita dopados con GaInP_2 con $2.5 \mu\text{A/cm}^2$, los fotoelectrodos de hematita dopados con Zn y modificados por grafeno WS_2 con

una fotocorriente de $1.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y los fotocátodos de hematita dopados Zn en películas delgadas con una eficiencia reportada de 1.2 mA cm^{-2} [36-42].

2.5 Método de depósito por vapores químicos (CVD)

Es un método químico que consiste en la disociación y/o reacciones químicas de reactivos gaseosos en un entorno activado por luz, calor o plasma, seguido por la formación de un producto sólido estable. En la figura 18 se puede observar un esquema de un típico sistema CVD. El CVD es un proceso muy versátil para la manufactura de recubrimientos, fibras y monolitos ya que el depósito de materiales generalmente se da en forma de cristales.

Los procesos en los cuales se dan las reacciones del CVD pueden ser descritos de la siguiente forma (En la figura 19 se aprecia un esquema de los procesos llevados a cabo en el CVD):

1. Se generan las especies reactivas gaseosas.
2. Se transportan las especies gaseosas a la cámara de reacción.
3. Los gases reactivos se someten a reacciones en fase gas formando especies intermedias.
4. Ocurre absorción de los reactivos en el sustrato calentado y las reacciones heterogéneas ocurren en la interfaz solido-gas, produciendo el depósito y especies de subproductos.
5. Los depósitos se difundirán a lo largo de la superficie del sustrato calentado formando centros de cristalización y el crecimiento de películas.
6. Los subproductos gaseosos son removidos de la capa límite a través de difusión y convección.
7. Finalmente, los precursores gaseosos no reactivos y los subproductos serán transportados por el sistema de escape lejos de la cámara de depósito [43].

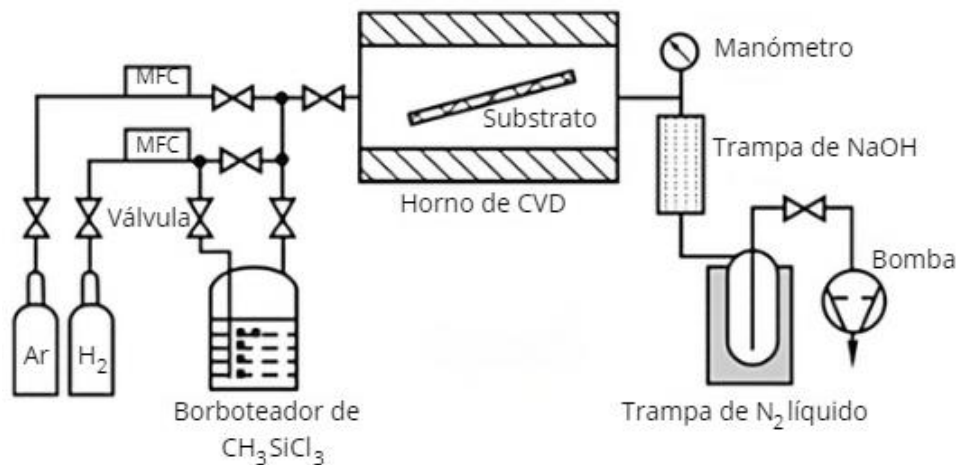


Figura 18. Esquema del sistema CVD [43].

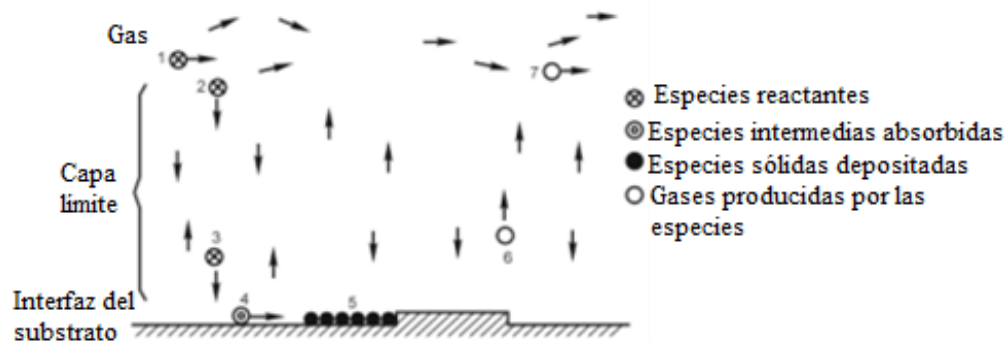


Figura 19. Esquema del proceso llevado a cabo dentro del sistema CVD [43].

Por otro lado, algunas ventajas y limitaciones que tiene el CVD son:

- No se limita a una deposición en una determinada línea de visión a diferencia del sputtering, evaporación y PVD. Además de que el CVD tiene un alto poder de penetración provocando que huecos profundos, agujeros y otras configuraciones tridimensionales complejas puedan ser recubiertas con facilidad.
- Tiene una alta velocidad de deposición y pueden obtenerse revestimientos gruesos en caso de ser necesario.
- Los equipos de CVD generalmente no requieren de equipos de ultra alto vacío y su flexibilidad es tal que permite cambios en la composición durante la deposición.
- Como desventaja es que el CVD es más versátil a temperaturas de 600 °C (dependiendo de la configuración del equipo) y muchos sustratos no son térmicamente estables a dichas temperaturas, sin embargo, el desarrollo de CVD asistido por plasma y del MO-CVD compensan este problema parcialmente.
- Es necesario disponer de precursores químicos con un alto grado de estabilidad térmica.
- Puede haber riesgos de seguridad debido a las presiones de vapor que se manejan, además de subproductos tóxicos y corrosivos en algunos casos [44].

2.6 Técnicas de caracterización de materiales

2.6.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X fueron descubiertos en 1885 por el físico alemán Wilhem Conrad Roentgen, este los denominó como rayos X debido a que en aquellos años su naturaleza no era conocida y tan solo unos años después en 1912 Max Von Laue descubriría que los materiales cristalinos dispersaban los rayos X lo cual lo llevó a ganar el premio nobel de física en 1914, desde entonces, los rayos X se volvieron una herramienta necesaria para revelar la estructura cristalina de los materiales y desde luego, también es el principal actor de muchas aplicaciones actuales.

La técnica de difracción de rayos X se puede utilizar para determinar la estructura cristalina y el tamaño de partícula de materiales cristalinos, sin embargo, la fase cristalina debe superar los 3 nm para proporcionar información relevante. Por otro lado, es necesario recalcar que,

aunque el material no sea detectable con la técnica XRD no significa que sea amorfo, sino que la fase cristalina puede estar presente y posiblemente es más pequeña que 3 nm. De forma más precisa, el XRD es una técnica que puede determinar la estructura atómica y molecular de un sólido cristalino, cuando los rayos x pasan a través de él, el sólido causa su difracción en muchas direcciones, por lo que, midiendo los ángulos y las intensidades de los haces difractados es posible construir una imagen tridimensional de los electrones dentro de la muestra cristalina y a partir de este mapa, también se pueden determinar las posiciones aproximadas de los átomos en el sólido cristalino [45].

La difracción es la dispersión elástica que experimentan los rayos X cuando interactúan con los átomos de un sólido cristalino y esta dispersión elástica se lleva a cabo cuando una onda plana interactúa con un obstáculo cuyo tamaño se encuentra entre los 0.5-0.25 Å.

Cabe mencionar dado a que múltiples rayos X se dispersan en varias direcciones, al interactuar con múltiples planos que se encuentran en el interior del cristal se produce interferencia constructiva y destructiva, además, cuando se produce una interferencia constructiva la intensidad de los rayos dispersados es mayor que la de los rayos incidentes y donde se produce interferencia destructiva la intensidad de los rayos es menor. La interferencia constructiva solo es producida bajo ciertas condiciones específicas, las cuales fueron modeladas por los físicos W.H. Bragg y su hijo W.L. Bragg, obteniendo lo que hoy se denomina como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \dots (21)$$

Donde n es un número entero que representa el orden de reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la separación entre los planos que dispersan los rayos X y θ es el ángulo de incidencia [45]. En la figura 20 se muestra de forma esquemática la ley de Bragg.

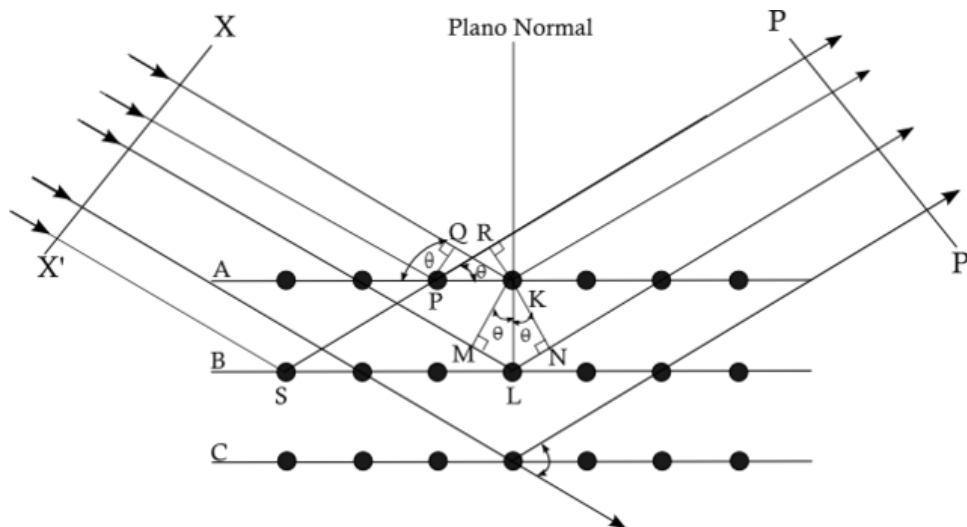


Figura 20. Difracción de rayos X según la ley de Bragg [46].

2.6.2 Microscopia de barrido con electrones (SEM)

El SEM muestra imágenes de la morfología de la muestra y proporciona la composición elemental y una indicación de la uniformidad de la muestra, así como información sobre la estructura de los poros y el tamaño de la partícula a escalas macrométricas, aproximadamente puede realizar aumentos menores a 1000x, precisamente esto es lo que hace al SEM una importante herramienta, ya que la información estará disponible para escalas que van de nanométricas a milimétricas y a diferencia de otras herramientas como el TEM que proporciona información de manera local y a escalas que van de nanométricas a atómicas dificultando la obtención de una medida y conocer las inhomogeneidades de la muestra, el SEM permitirá obtener un mejor promedio de estas características y más importante aún, es que la imagen del SEM se construye a partir de electrones emitidos por la superficie, permitiendo obtener información topográfica de la superficie y por consecuencia haciendo que las imágenes sean más intuitivas y fáciles de interpretar [47].

En cuanto a su funcionamiento, el SEM genera un fino haz de electrones que se desplaza sobre la superficie del material mediante un barrido en las direcciones X -Y, como resultado, ocurre una interacción electrón-muestra que da lugar a una señal que se registra mediante detectores del microscopio, cabe aclarar que el SEM utiliza electrones secundarios y/o retrodispersados para formar una imagen, un electrón secundario se produce cuando un haz de luz pasa cerca del núcleo de un átomo, provocando que uno o más electrones se exciten y salten fuera de la muestra, estos electrones son de muy baja energía (menor que 5 eV) y deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar, por otro lado, los electrones retrodispersados se producen cuando el haz de luz choca frontalmente con el núcleo de un átomo y por tanto este es repelido en sentido contrario fuera de la muestra, cabe recalcar que el exceso de energía obtenido por estos átomos puede manifestarse también mediante la emisión de rayos X cuyas energías específicas son capaces de dar información del material.

La generación del haz, se utiliza una fuente de electrones y una serie de bobinas magnéticas conocidas como lentes debido a que son utilizadas como de forma similar a lentes ópticos para enfocar el haz. Otro detalle interesante es que, en el microscopio de barrido con electrones, la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. A continuación, se muestran una descripción de las partes que componen al SEM [47]. En la figura 21 se muestra un equipo SEM y en la figura 22 se muestra de forma esquemática a un equipo SEM.

1. **Cañón de electrones:** Proporciona el haz de electrones.
2. **Ánodo:** Es la parte del cañón de electrones que acelera los electrones emitidos desde el cátodo por medio de un gran potencial positivo que los atrae.
3. **Lentes magnéticas:** Enfoca los electrones hacia el objetivo.
4. **Detector de electrones secundarios:** Otorga resolución a la imagen reflejando los electrones.
5. **Detector de electrones retrodispersados:** Detecta electrones que son dispersados hacia atrás desde la muestra por la interacción con el haz de electrones primario.
6. **Platina:** Aquí se coloca la muestra a observar [48].



Figura 21. Microscopio de barrido con electrones.

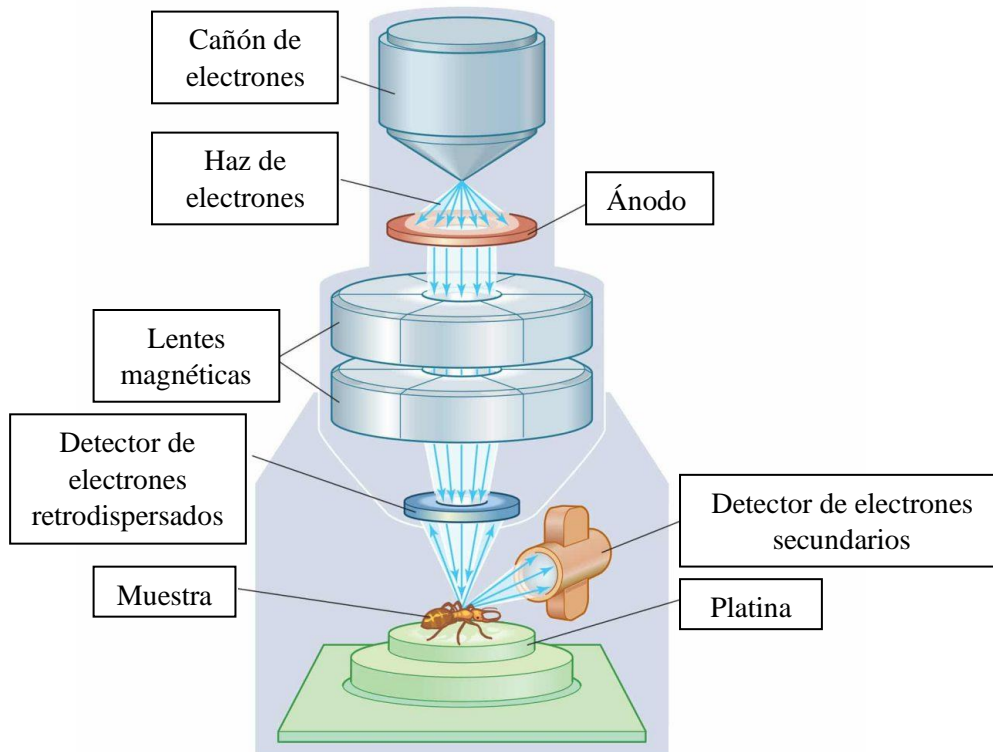


Figura 22. Partes del SEM [48].

2.6.3 Análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX)

Esta técnica también conocida como EDS, EDXS o XEDS hace uso del espectro de los rayos X emitido por una muestra sólida bombardeada con un haz focalizado de electrones para obtener un análisis químico localizado, con esta técnica se pueden detectar todos los elementos cuyo número atómico este entre el 4 a 92, aunque no todos los equipos están equipados para detectar elementos ligeros ($z < 10$), para determinar la concentración de elementos presentes se mide la intensidad de las líneas de cada elemento muestra y se compara con la de los elementos ya conocidos [49].

La configuración típica del equipo EDX es muy similar a la del SEM, de hecho, generalmente está integrado al SEM, este equipo funciona gracias a que un detector convierte los rayos X en señales de tensión que alimentan un procesador de impulsos, con la finalidad de medir las señales y pasarlas al analizador de datos, en cuanto a el principio de funcionamiento consiste en que un láser que funciona como una fuente de portadores de carga se hace incidir sobre los electrones de una muestra en estado base, produciendo así que los portadores de carga cedan energía debido a las colisiones generadas y provocando que los electrones de la muestra se exciten hasta llegar a un estado de más energía. Incluso puede ocurrir que un electrón de una capa interna sea excitado por un haz incidente y sea extraído de su capa original, generando un hueco que posteriormente puede ser ocupado por un electrón de una capa de mayor energía, siendo así que cuando la muestra vuelva a su estado base la diferencia de energía entre las capas de mayor y menor energía se emite en forma de rayos X.

Cada elemento tiene un espectro de emisión característico que corresponde a transiciones de orbitales que van del de mayor energía a uno de baja energía, por lo que para realizar el análisis del material es necesario separar adecuadamente los distintos máximos para cuantificarlos.

Los sistemas de análisis de EDX son relativamente fáciles de usar y al usarlo en SEM hay que tener bastante cuidado con que el grosor del material medido sea lo suficientemente grueso como para que todo el haz dispersado que contribuya a generar los rayos X quede confinado dentro del material, por lo demás, el EDX es fácil de manejar y provee un análisis químico detallado sin la necesidad de que el usuario posea muchos conocimientos, esto debido a que los paquetes de software que proveen los fabricantes ya cuentan con un análisis automático [50, 51]. En la figura 23 se muestra un esquema del principio básico del EDX y en la figura 24 se muestra el esquema de un equipo EDX.

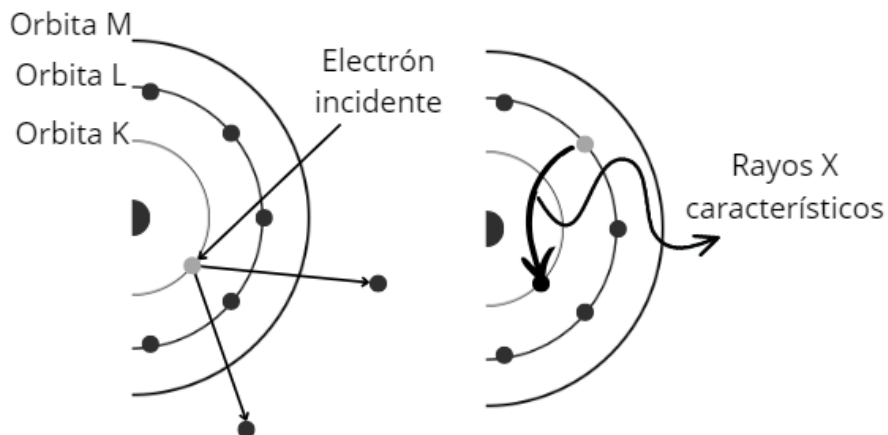


Figura 23. Principio de la generación de rayos X [50].

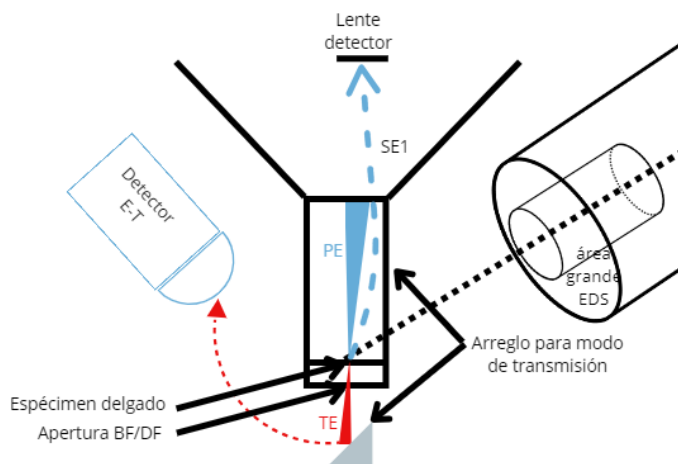


Figura 24. Esquema del arreglo utilizado para el equipo EDX [50].

2.6.4 Voltamperometría cíclica (CV)

Es una técnica electroanalítica muy versátil que permite estudiar especies electroactivas, consiste en ciclar el potencial de un electrodo sumergido en una solución no agitada y medir la corriente resultante, para esta técnica se utilizan dos electrodos, uno de trabajo y el otro es denominado electrodo de referencia y normalmente esta hecho de Ag/AgCl, el potencial de control que se aplica en estos electrodos es considerado como una señal de excitación y dicha señal es una variación de potencial lineal conforma de onda triangular, como el que se muestra en la figura 25.

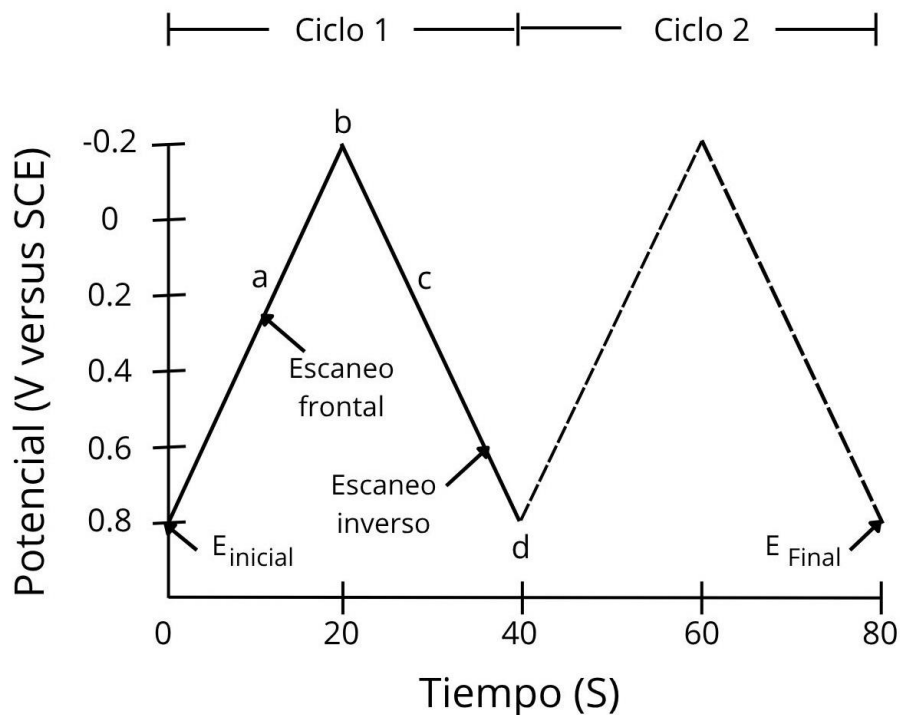


Figura 25. Señal de excitación en voltamperometría cíclica en forma de un potencial triangular [52].

Esta señal de excitación barre el potencial de los electrodos entre dos valores, los cuales son llamados potenciales de conmutación, además, la velocidad de barrido está determinada por la pendiente que existe en la curva. A la gráfica generada se le conoce como voltamperograma cíclico y se obtiene midiendo la corriente en el electrodo de trabajo durante el barrido de potencial y dicha corriente puede ser considerada a su vez como una señal de respuesta a la señal de excitación, por tanto, el voltamperograma es una representación de corriente vs potencial y dado a que el potencial varía linealmente con el tiempo este eje puede ser considerado un eje temporal [52]. En la figura 26 se muestra un voltamperograma para un electrodo de trabajo de platino y un electrolito de $K_3Fe(CN)_6^{3-}$.

En fotoelectroquímica la voltamperometría cíclica permite investigar los procesos electródicos que ocurren en presencia de luz u oscuridad:

1. En la oscuridad se busca estudiar los procesos de adsorción y desorción de cationes en la estructura del electrodo, además de que también se busca estudiar los procesos de reducción de compuestos como, por ejemplo, el oxígeno.
2. En la luz se estudia la foto oxidación de compuestos como el agua [53].

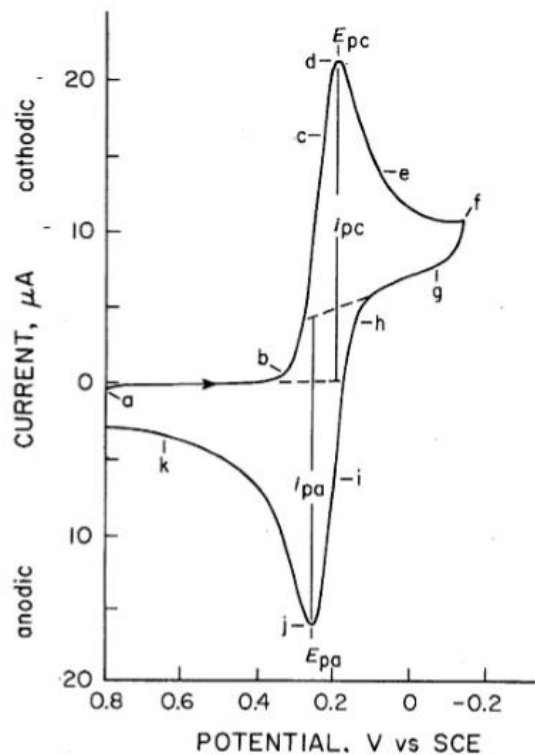


Figura 26. Voltamperograma para un electrodo de trabajo de platino y un electrolito de $K_3Fe(CN)_6^{3-}$ [52].

Para el caso particular de este trabajo, se utiliza un electrodo de referencia de $Ag/AgCl$ y un electrolito de $NaOH$. Por lo que es necesario convertir el potencial medido con referencia al electrodo $Ag/AgCl$ a escala RHE usando la siguiente fórmula:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + (0.059 * pH) + E_{0 Ag/AgCl}$$

Donde:

E_{RHE} : Potencial requerido para la división electroquímica del agua (1.23 V).

$E_{Ag/AgCl}$: Potencial medido en el electrodo $Ag/AgCl$.

$E_{0 Ag/AgCl}$: Potencial estándar del electrodo $Ag/AgCl$ (0.1976 V a 25°C en soluciones saturadas de KCl).

PH: Es el PH del electrolito utilizado (12.65 para un electrolito acuoso de $NaOH$ a 0.1 M).

3. Metodología

En esta sección se inicia con la descripción de la elaboración de sustratos formados a base de cerámica de ZnO impurificada con Al. Posteriormente, se reporta el procedimiento para realizar el crecimiento de estructuras fotocatalíticas de hematita sobre los sustratos obtenidos previamente. Finalmente, se detalla la metodología utilizada para la caracterización de los fotoelectrodos de hematita formados sobre los sustratos cerámicos.

3.1 Elaboración de sustratos

Para la elaboración de sustratos cerámicos, se utilizó una composición de reactivos que consiste en 98% mol de ZnO y 2% mol de Al₂O₃, ambos de la empresa Sigma-Aldrich, con una pureza del 96% y del 99.5% respectivamente. En la fabricación de la cerámica, se empleó el método tradicional de mezcla de óxidos utilizando agua desionizada. Para la producción de 12 gr de este material se utilizaron 11.7008 gr de ZnO y 0.2992 gr de Al₂O₃ que fue previamente sonicado con agua desionizada por 25 minutos para eliminar grumos o aglomeraciones en el reactivo. Los polvos fueron pesados en una balanza analítica utilizando recipientes y palas desechables de papel únicas por reactivo. Los polvos de óxidos se colocaron cuidadosamente en el centro de un mortero de ágata, en función de la cantidad requerida, con el propósito de asegurar una mezcla uniforme. Posteriormente, se añadió agua desionizada en pequeñas cantidades hasta formar una sustancia pastosa que no precipitará y que presentará dificultad para adherirse a las paredes del mortero. La sustancia pastosa se mezcló y molió vigorosamente durante 45 minutos. Una vez terminado el proceso, se realizó un secado a 120 °C durante 1 hora para eliminar la presencia de agua, utilizando una mufla marca Felisa. Con el polvo obtenido, se repitió nuevamente el proceso anteriormente descrito, con el fin de asegurarse de que los óxidos fueron mezclados correctamente. En la figura 27 se muestra los pasos correspondientes que se llevaron a cabo.

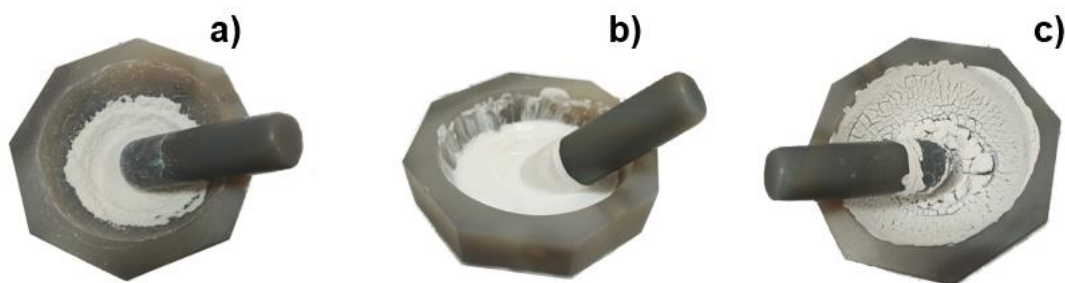


Figura 27. Proceso de mezcla de óxidos, en a) se muestra la mezcla de polvos de ZnO y Al₂O₃, en b) se muestra la adición y mezclado de agua desionizada y en c) se muestra el aspecto de la mezcla después de ser secada a 120 °C por 1 hora.

El polvo resultante se empleó en la elaboración de dos conjuntos de comprimidos con forma de disco, con un diámetro de 12 mm y una altura de entre 1 y 2 mm. Para su conformación se aplicaron dos presiones, 150 MPa y 1.233 MPa, obteniendo comprimidos con distintos grados de compactación esto se realizó utilizando una prensa hidráulica marca Carver modelo

3851-0 3851 C en conjunto con un molde cilíndrico de acero, adecuadamente limpiado y secado. Finalmente, los discos fueron colocados dentro de un horno Barnstead Thermolyne y sinterizados en aire a 1350° C durante 1 hora con una tasa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Durante el enfriamiento, cuando se alcanza una temperatura de 800 °C, las muestras se sacan rápidamente del horno.

Posterior a la sinterización de la cerámica en aire, se realiza un tratamiento térmico adicional de los sustratos obtenidos a 800 °C en vacío durante 1 hora, con tasas de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. En la figura 28, se muestra el aspecto de los sustratos formados cuando son sinterizados y cuando son sometidos al tratamiento térmico en vacío. El objetivo de este procedimiento es aumentar la concentración de vacancias de oxígeno en la red cristalina para mejorar aún más la conductividad de los sustratos.

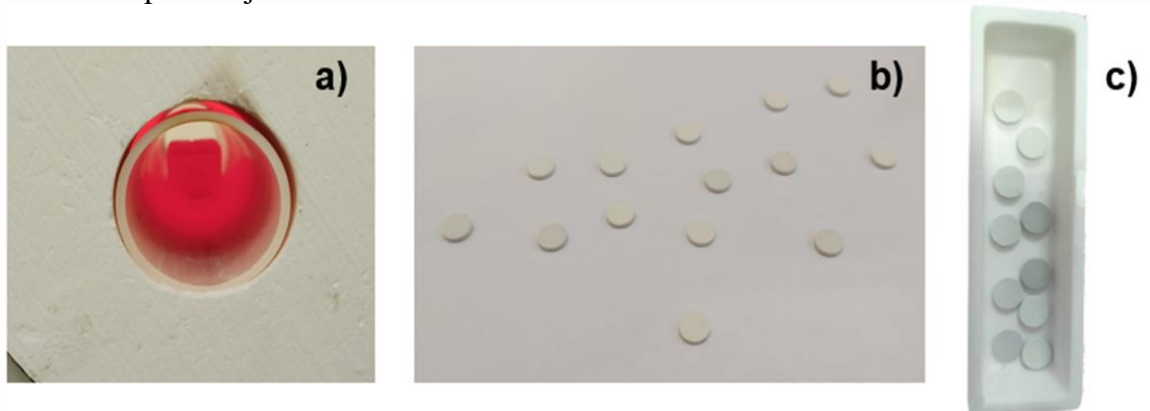


Figura 28. En la figura a) se muestra el proceso de sinterización de los sustratos fabricados en el horno, en b) se muestra el aspecto de los sustratos cuando ya han sido sinterizados y en c) se muestra el aspecto de los sustratos cuando se les han aplicado el tratamiento térmico en vacío a 800 °C por 1 hora.

Durante la investigación, surgió la idea de utilizar ZnO de mayor pureza para la fabricación de otros sustratos con la intención de intentar aumentar la fotocorriente de los fotoelectrodos. Por lo que también se fabricaron sustratos utilizando ZnO con una pureza del 99.9% en lugar del ZnO con una pureza del 96%. Los nuevos sustratos fueron obtenidos mediante la misma ruta tecnológica descrita anteriormente.

3.2 Depósito de películas delgadas por el método de depósito por vapores químicos (CVD)

Para llevar a cabo el depósito de películas delgadas de hematita sobre los sustratos cerámicos basados en ZnO, se empleó el método de depósito por vapores químicos de fuentes metalorgánicas (MO-CVD por sus siglas en inglés). El procedimiento se realizó utilizando el equipo CVD ilustrado en la figura 29.

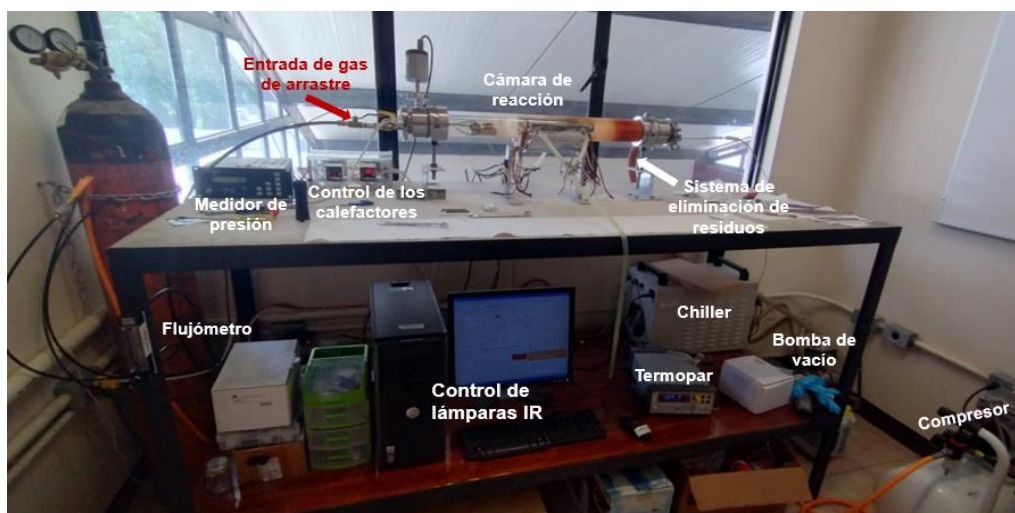


Figura 29. Equipo CVD disponible en la Universidad Tecnológica de la Mixteca.

Primero, se llevó a cabo un ajuste y limpieza de los instrumentos. Para ello, se desmontó la cámara de reacción del reactor CVD, que consiste en un tubo de cuarzo, como se aprecia en la imagen 29. Posteriormente, se talló el tubo con un cepillo y etanol para eliminar todos los residuos sólidos adheridos a las paredes. Luego, se sopleteó el tubo con aire para eliminar cualquier presencia de líquido residual. Del mismo modo, se utilizó etanol para limpiar el crisol, las pinzas y la espátula.

Una vez que el crisol está limpio y seco se colocaron 0.15 g del precursor (2,4-pentaneodinato de hierro (III) de Sigma-Aldrich, con pureza mayor a 99.5%) y se procedió a colocar los substratos sobre el suscepto de grafito que tiene forma de cuña y sopletearlos con aire comprimido para eliminar los residuos sólidos de su superficie. Por cada depósito se utilizaron 2 substratos.

El calefactor tipo banda del equipo CVD se ubicó a una distancia de 8.5 cm de la base de sujeción del tubo de cuarzo y en la misma posición se colocó el crisol que contiene al precursor. Adicionalmente, la cuña se colocó a 19.5 cm aproximadamente del crisol y tras encender el equipo se obtuvieron condiciones de vacío en un rango de 17 Torr y se calentaron los substratos a 380°C. Además, cuando se alcanzó esta temperatura, se esperaron 15 minutos antes de empezar a evaporar el precursor, esto con la finalidad de acondicionar todo el equipo.

Una vez que el sustrato y el equipo están en condiciones adecuadas para el depósito, el crisol que contiene al precursor fue calentado a una temperatura de 131 °C, para lograr su vaporización. El precursor vaporizado se transportó a la cámara de reacción del CVD usando aire como gas de arrastre a un flujo de entre 1.38 L/min. El tiempo de depósito fue variado para diferentes muestras usando 20, 25, 30 y 35 min.



Figura 30. Aspecto de los substratos recubiertos después de recibir un tratamiento térmico a 550 °C. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 550°C durante una hora, con tasas de calentamiento y enfriamiento de 5° C/min para formar la hematita. En la figura 30 se puede apreciar el aspecto de las muestras tras el tratamiento a 550°C.

3.3 Formación de los electrodos de hematita

Cuando las películas de hematita sobre los substratos cerámicos han sido completadas, es necesario preparar las muestras para realizar las pruebas de fotocorriente a través de voltamperometría cíclica.

En la superficie que no fue cubierta por $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se formó un electrodo de Ag. Para ello, usando pasta de Ag de secado rápido SPI Supplies/05002-AB se aplicó directamente en la superficie con ayuda de una brocha, intentando cubrir la mayor parte de superficie posible. Posteriormente se realizó un secado a temperatura ambiente por dos horas, en la figura 31 puede observarse la formación de los electrodos de Ag sobre las muestras.



Figura 31. Formación de electrodos de Ag sobre los substratos recubiertos con Hematita.

Cuando los electrodos han secado correctamente se realiza un tratamiento térmico en vacío a 350°C por 1 hora con la finalidad de recuperar la conductividad del substrato, una vez terminado el tratamiento térmico, se deja enfriar hasta que alcance temperatura ambiente.

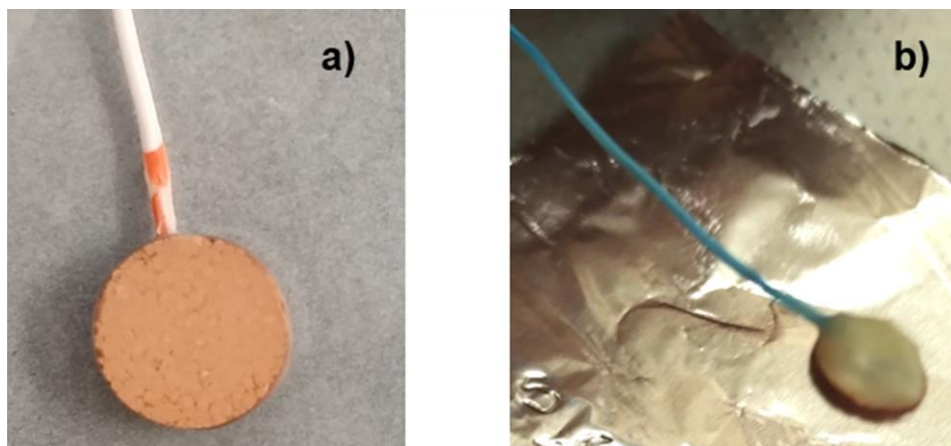


Figura 32. En a) se muestra el electrodo de hematita listo para la medición de fotocorriente, en b) se muestra el recubrimiento de los electrodos de Ag con parafina.

Posteriormente, se realiza una soldadura con estaño para sujetar un alambre aislado de cobre de aproximadamente 10 cm en la parte trasera de la muestra y se recubre con parafina para aislar el contacto como se aprecia en la figura 32.

3.4 Caracterización

Para el estudio de los sustratos y las estructuras fotocatalíticas, se llevaron a cabo una serie de mediciones y análisis. Estos consistieron en medir la conductividad de los sustratos de ZnO desarrollados, su densidad, se estudió su morfología mediante microscopía de barrido con electrones. Además, se realizó la medición de fotocorriente de los fotoelectrodos a través de voltamperometría cíclica, su estudio mediante difracción de rayos X, así como, su composición química mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).

3.4.1 Conductividad

El estudio de la conductividad de los materiales cerámicos se realizó en cada etapa de su preparación, empleando sustratos sin recubrimiento con el propósito de analizar el comportamiento eléctrico del material en cada fase del proceso. De manera general, pueden distinguirse las siguientes etapas:

#1. Sinterización de la cerámica en aire a 1350 °C durante 1 hora, seguida de una extracción rápida del horno al enfriamiento a 800 °C.

#2. Tratamiento térmico en vacío a 800 °C durante 1 hora, con enfriamiento hasta temperatura ambiente, realizado para aumentar la conductividad del material del sustrato.

#3. Tratamiento térmico en aire a 550 °C durante 1 hora, con enfriamiento hasta temperatura ambiente, emulando las condiciones para convertir el recubrimiento del precursor de hematita depositado sobre el sustrato en hematita.

#4. Tratamiento térmico en vacío durante 1 hora aplicado a temperaturas de 300 °C, 350 °C y 400 °C para muestras distintas, con enfriamiento hasta temperatura ambiente.

El tratamiento #4 se llevó a cabo para aumentar la conductividad del material del sustrato, la cual disminuyó en el tratamiento #3 debido a la adsorción de oxígeno en los bordes de los granos. Adicionalmente, para el tratamiento #4 se investigó el efecto de diferentes temperaturas en la conductividad del sustrato con el propósito de encontrar la temperatura mínima que aumente la conductividad del material del sustrato sin afectar notablemente el recubrimiento de hematita.

Para medir la conductividad de los sustratos se utilizó un multímetro marca Keithley 2410. Primero, se midió el grosor (L) de los sustratos con ayuda de un micrómetro. Posteriormente se seleccionaron sustratos cerámicos sin recubrimiento que fueron sometidos a cada una de las etapas de preparación de los materiales (#1 - #4), se les colocó dos electrodos de Ag en sus extremos utilizando la pasta de secado rápido SPI Supplies/05002-AB. Después se midió el área (A) de estos contactos con apoyo de una hoja milimétrica (con una cuadrícula de 1 mm²).

Posteriormente, las muestras se colocaron entre dos electrodos y se realizó un barrido de voltajes para registrar la corriente (I) que pasa a través de la muestra. Con estos datos es posible usar las ecuaciones mostradas a continuación para encontrar la densidad de corriente (J), conductividad (σ) y el campo eléctrico (E).

$$E = V/L \quad \dots (22)$$

$$J = I/A \quad \dots (23)$$

$$J = \sigma E \quad \dots (24)$$

Donde:

E: Es el campo eléctrico a través de muestra y se supone uniforme.

V: Es el voltaje.

L: Es el grosor de cada muestra.

J: Es la densidad de corriente.

I: Es la corriente.

A: Es el área menor del electrodo de Ag sobre la muestra.

σ : Es la conductividad eléctrica de la muestra.

Utilizando la ecuación (24) se aprecia que es posible realizar una gráfica de la densidad de corriente vs el campo eléctrico para finalmente encontrar la pendiente que corresponde a la conductividad.

3.4.2 Voltamperometría cíclica

Para estudiar el comportamiento de la fotocorriente en los fotoelectrodos fabricados se utilizó el método de voltamperometría cíclica usando una celda fotoelectroquímica en conjunto con un potenciostato Autolab PGSTAT204 junto con el módulo FRA32M controlado por el software Nova.

Se utilizó la configuración del equipo estándar que consta de tres electrodos. El fotoánodo de hematita ocupó el lugar del electrodo de trabajo (Working electrode), un cable de Pt como electrodo contador (Counter electrode) y como electrodo de referencia (Reference electrode) se usó el Radiometer REF201 con un sistema de KCL Saturado.

Los tres electrodos fueron sumergidos en un electrolito acuoso de NaOH a 0.1 M con agua desmineralizada con un PH de 12.65. Se utilizó como fuente de luz un LED azul Thorlabs M455L2 de 455 nm con una frecuencia de corte de luz de 0.03 Hz y una potencia de emisión de 198 mWcm^{-2} como fuente de luz.

3.4.3 Densidad

Para determinar la densidad de los substratos se utilizó el método de Arquímedes. Con la ayuda de una balanza analítica se midió el peso del substrato seco y el peso aparente del substrato después de ser sumergido en un líquido de densidad conocida (agua desionizada a 25 °C). Así entonces, cálculo de la densidad del material puede realizarse utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho_s = \frac{W_r}{W_a - W_r} \rho_l$$

Donde:

ρ_s : Es la densidad aparente del sustrato cerámico.

ρ_l : Es la densidad del líquido, en este caso, agua desionizada (1 g/cm³ a 25 °C)

W_r : Es el peso real del sustrato cerámico seco.

W_a : Es el peso aparente del sustrato sumergido en el líquido [54].

3.4.4 Estudio de la morfología

Para la obtención de las micrografías se utilizó un microscopio de barrido con electrones (SEM) marca TESCAN Vega 3. Además, se analizó la composición química de las muestras utilizando la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) con ayuda del detector marca Bruker integrado en el equipo.

3.4.5 Estudio de estructura

Para estudiar la estructura cristalina de la cerámica sinterizada a 1350 °C durante 1 hora, y posteriormente sometida a un tratamiento térmico en vacío (21 300 Pa) a 800 °C durante 1 hora, se empleó la técnica de difracción de rayos X (XRD). El análisis se realizó utilizando un equipo SIEMENS modelo D5000, con un rango de 2θ entre 20° y 100°, a pasos de 0.02°, con una velocidad de 50 segundos por grado. La fuente utilizada fue de Cu-K α , con una longitud de onda de rayos X de $\lambda = 1.540598$ Å.

4. Resultados

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos durante el desarrollo y la caracterización de las estructuras fotocatalíticas de hematita crecidas sobre cerámica conductiva basada en ZnO.

En la sección 4.1 se reportan los sustratos conductivos y porosos preparados a partir de cerámica ZnO-Al₂O₃, así como sus características físicas, tales como conductividad, morfología y estructura. En la sección 4.2 se presentan los resultados de desarrollo y caracterización de fotoelectrodos de hematita formados sobre los sustratos obtenidos mediante la técnica de MO-CVD.

La discusión y el análisis de los datos correspondientes se basan en los resultados de mediciones fotoeléctricas, microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis con X-rayos y por dispersión de energía de rayos X (EDS). La metodología de preparación y caracterización de materiales obtenidos se encuentra en la sección 3.1.

4.1 Substratos cerámicos ZnO-Al₂O₃

Para obtener los sustratos capaces de alojar el recubrimiento fotocatalítico de hematita del fotoelectrodo, se desarrolló una cerámica conductiva y porosa con una composición de ZnO-Al₂O₃. La metodología para la preparación de la cerámica y el sustrato se presentó en detalle en la sección 3.1. A continuación, se describe el proceso de desarrollo de la cerámica ZnO-Al₂O₃, así como los resultados de su caracterización en términos de morfología, estructura y propiedades eléctricas.

4.1.1 Desarrollo y morfología

Para obtener una cerámica conductiva a base de ZnO, este óxido fue dopado con Al (2 mol%) y sinterizado a 1350 °C durante 1 hora en aire, los detalles de su preparación se muestran en la sección 3.1.

Se encontró que el dopaje de ZnO con Al resultó en una conductividad de la cerámica ZnO-Al₂O₃ de 4.4 S/m, mientras que la cerámica de ZnO puro sinterizada por esta ruta presentó una conductividad de 1.08×10^{-3} S/m. Sin embargo, la conductividad de 4.4 S/m observada en la cerámica ZnO-Al₂O₃ obtenida en esta etapa aún era insuficiente para un sustrato. Por ello, en la siguiente etapa se aplicó un tratamiento térmico en vacío a 800 °C durante 1 hora, lo que aumentó aún más la conductividad de la cerámica ZnO-Al₂O₃ hasta 565.46 S/m, aproximadamente tres veces mayor que la de los sustratos cerámicos a base de SnO₂ reportados en [57-59], además, se obtuvo que la densidad de estos sustratos fue de 5.73 g/cm³.

Luego, para investigar la posibilidad de obtener una cerámica más porosa, se preparó un material con la misma composición química y siguiendo la misma metodología, pero prensando la mezcla de precursores a 1.233 MPa, en lugar de los 150 MPa utilizados anteriormente. Las fotografías de los sustratos obtenidos al prensar los polvos precursores a 150 MPa y 1.233 MPa se muestran en la figura 33.

Como es posible observar, el sustrato de la figura 33 a) (1.233 MPa) se ve más poroso que en la figura 33 b) (150 MPa). Además, las mediciones arrojaron que los sustratos poseían una densidad de 5.16 g/cm^3 (figura a) y 5.59 g/cm^3 (figura b), por lo que es posible concluir que los sustratos prensados a 1.233 MPa son más porosos que aquellos prensados a 150 MPa. Para comprobar esto, se realizó microscopía electrónica de barrido con electrones en ambos materiales, cuyos datos se presentan en la figura 34.

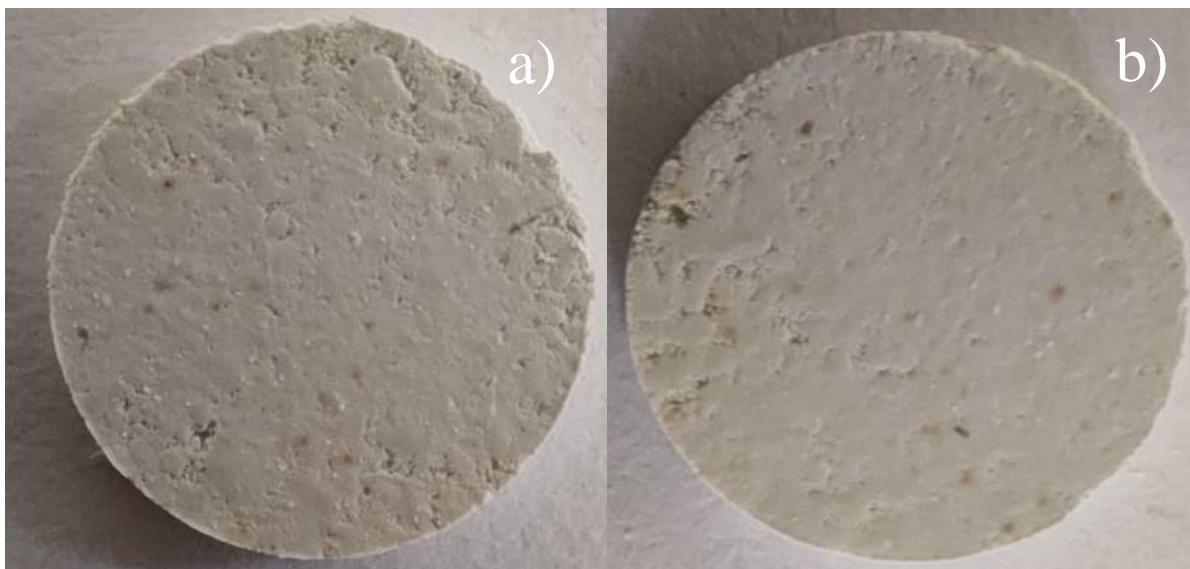


Figura 33. Fotografía del sustrato cerámico preparado a partir de una mezcla de ZnO y Al_2O_3 , que fue prensada a 150 MPa (a) y a 1.233 MPa (b). Las cerámicas fueron sinterizadas a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente sometidas a un tratamiento térmico en vacío a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora.

En la micrografía mostrada en la figura 34 se aprecia una comparación entre los sustratos prensados a 1.233 MPa (figura 34 a) y los prensados a 150 MPa (figura 34 b). Es posible observar que la cerámica de los sustratos prensados a la presión menor es considerablemente más porosa que aquella prensada a 150 MPa. Adicionalmente, también se observa diferencias en los tamaños de los granos: los granos en la cerámica prensada a 1.233 MPa (figura 34 a) tienen tamaños en el rango de $1\text{-}3 \text{ }\mu\text{m}$, mientras que los de la cerámica prensada a 150 MPa (figura 34 b) tienen tamaños en el rango de $2\text{-}6 \text{ }\mu\text{m}$. Además, como se puede apreciar en las figuras 34 a) y 34 b) las porosidades en la cerámica prensada a 1.233 MPa tienen tamaños promedio alrededor de $1 \text{ }\mu\text{m}$ (figura 34 a), mientras que la cerámica obtenida a 150 MPa es menos porosa, con un tamaño promedio de porosidades menores a $1 \text{ }\mu\text{m}$ (figura 34 b). En las figuras 34 c) y 34 d) se puede apreciar un aspecto más general de ambos materiales.

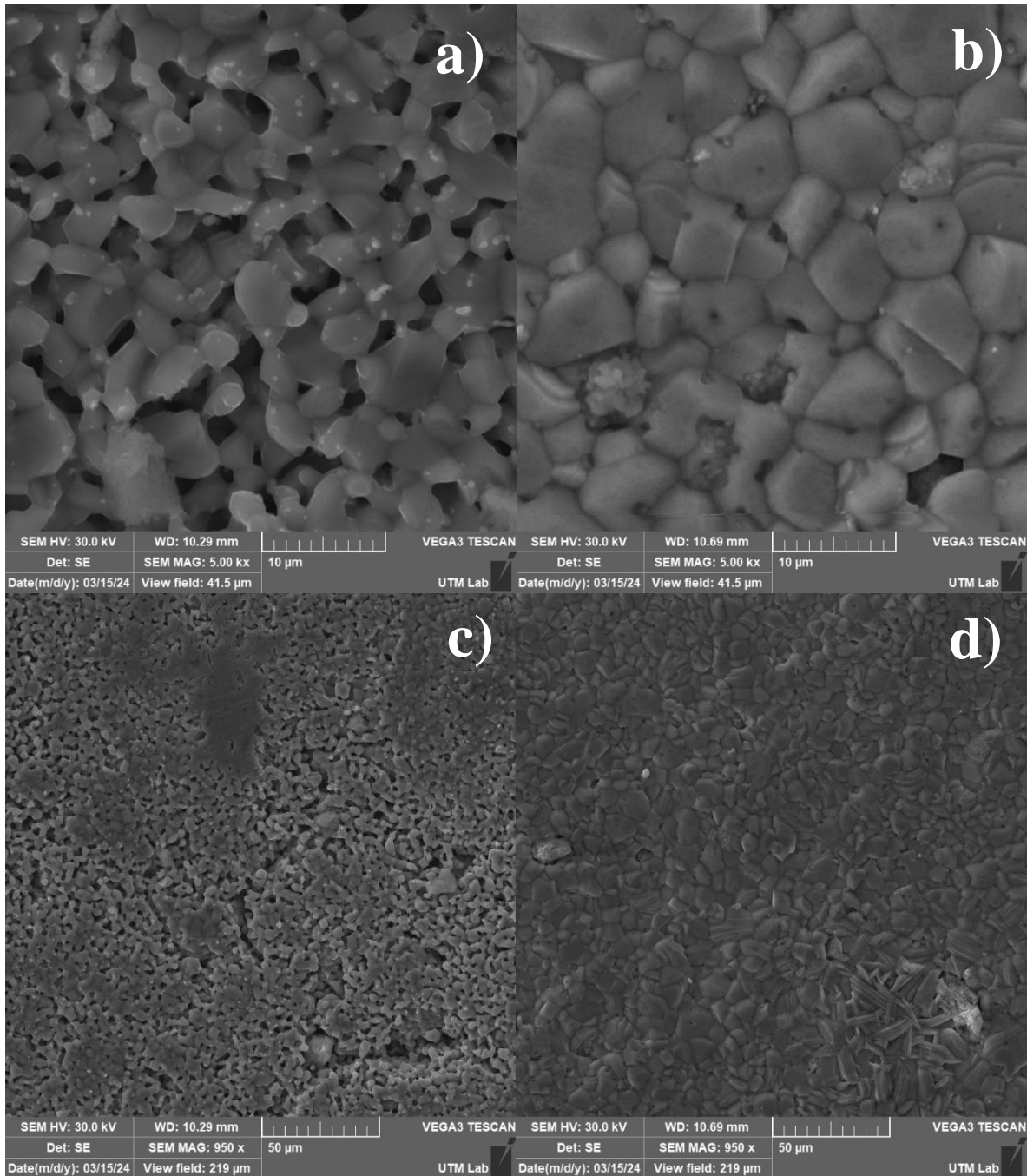


Figura 34. Micrografía de cerámica ZnO-Al₂O₃ preparada con diferente presión durante del moldeo: (a, c) sustrato de ZnO prensado a 1.233 MPa y (b, d) sustrato prensado a 150 MPa.

Adicional al estudio de la morfología de la superficie de los sustratos obtenidos, se realizó el análisis elemental de la superficie de la cerámica ZnO-Al₂O₃ sin recubrimiento mediante el detector EDS (Tabla 1). Como se puede observar en estos datos, la superficie presenta aproximadamente un 42% de oxígeno, 35% de zinc, 9% de aluminio y 12% de carbono en fracción atómica.

Tabla I. Resultados del análisis elemental (EDS) de la superficie de la cerámica ZnO-Al₂O₃ sin recubrimiento.

Elemento	Masa [%]	Masa Norm. [%]	Atomica [%]
O	20.36	19.82	42.39
Zn	70.00	68.16	35.66
C	4.36	4.24	12.08
Al	7.99	7.78	9.87
Suma	102.71	100.00	100.00

Con base en los datos obtenidos y considerando que los cerámicos con mayor porosidad y menor tamaño de grano poseen una mayor área superficial disponible para hospedar el recubrimiento de hematita, para el trabajo posterior se eligieron los sustratos preparados con una presión de 1.233 MPa durante su fabricación. El estudio de la conductividad de los sustratos obtenidos se presenta en la siguiente sección (4.1.2).

4.1.2 Conductividad

Los resultados del estudio de la conductividad del material en cada una de sus etapas de preparación descritos en la sección 3.4.1 se presentan en la figura 35.

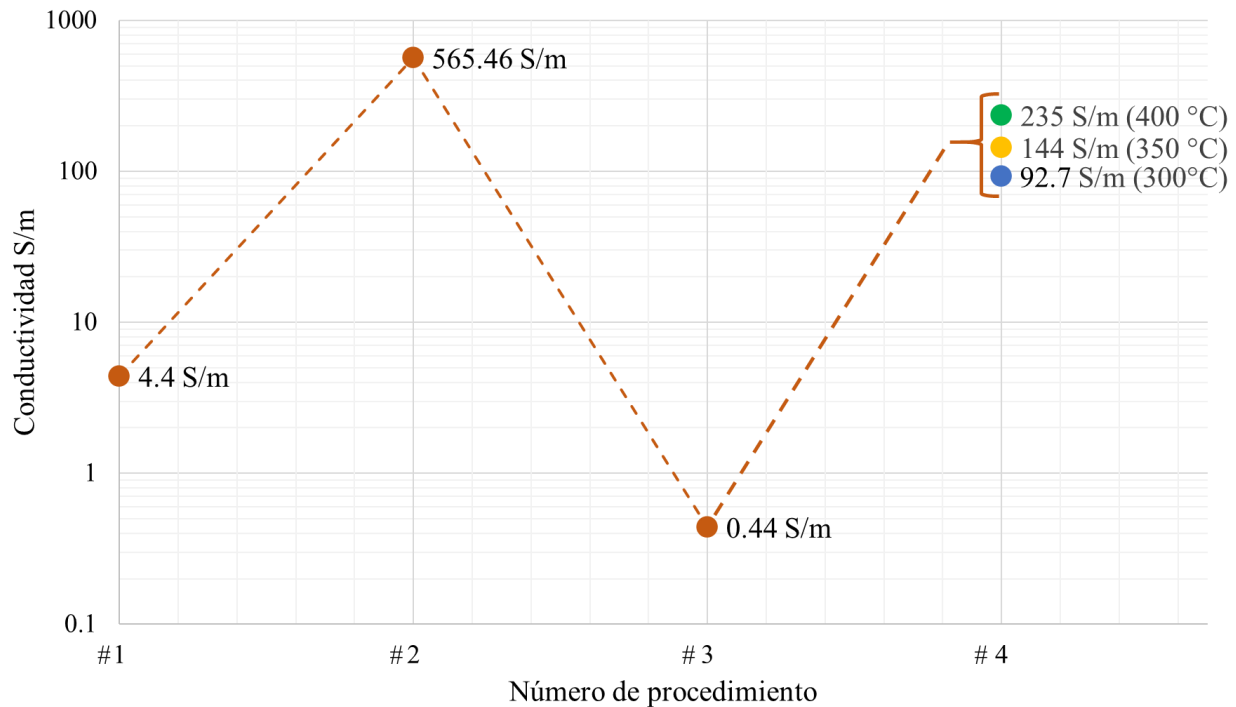


Figura 35. Conductividad de los substratos cerámicos de la composición ZnO-Al₂O₃ sin el recubrimiento de hematita después de diferentes tratamientos térmicos en aire y en vacío (21 300 Pa), realizados en la siguiente secuencia:

#1 - Sinterización de la cerámica en aire a 1350 °C (1h) con sacado rápido del horno al enfriamiento a 800°C.

#2 - Tratamiento térmico en vacío a 800 °C (1h) con enfriamiento hasta temperatura ambiente.

#3- Tratamiento térmico a 550 °C en aire por (1h) con enfriamiento hasta temperatura ambiente.

#4- Tratamiento térmico en vacío por 1h realizado para diferentes muestras a las siguientes temperaturas: 300 °C (marcador azul), 350 °C (marcador amarillo) y 400 °C (marcador verde).

Se puede observar a partir de los datos presentados en la figura 35, que después de la sinterización en aire a 1350 °C, las cerámicas de ZnO-Al₂O₃ presentan una conductividad de 4.4 S/m, la cual es superior a la de la cerámica preparada en las mismas condiciones a partir de ZnO puro (1.08×10^{-3} S/m). Este aumento de conductividad está relacionado con el efecto de dopaje de ZnO con Al, ya que se sabe que el Al puede actuar en el ZnO como una impureza donadora [55].

Al realizar el tratamiento #2 en vacío, la conductividad de la cerámica ZnO-Al₂O₃ aumentó de 4.4 S/m a 565.46 S/m, debido a la generación de vacancias de oxígeno en la red cristalina a 800 °C. Las vacancias de oxígeno pueden ionizarse incluso a temperaturas ambiente [56],

lo que resulta en un incremento de la concentración de electrones en la banda de conducción del material y, en consecuencia, en un aumento de su conductividad observado en figura 35.

Sin embargo, estas vacancias desaparecen parcialmente al realizar el tratamiento térmico #3 en aire a 550 °C por 1h emulando las condiciones para convertir los precursores depositados sobre el sustrato en hematita cristalina. Además, el oxígeno adsorbido en los bordes de los granos durante el enfriamiento desde 550 °C hasta temperatura ambiente puede favorecer la formación de barreras potenciales para electrones, lo que disminuye la conductividad de la cerámica ZnO-Al₂O₃. Como resultado, en el experimento con la cerámica ZnO-Al₂O₃ sin recubrimiento de hematita, la conductividad del material disminuyó de 565.46 S/m a 0.444 S/m después del tratamiento #3 (figura 35).

Para mejorar la conductividad del sustrato, se realiza el tratamiento térmico #4 en vacío, lo que permite aumentar la conductividad del sustrato hasta valores superiores a 100 S/m, un valor aceptable para el sustrato del fotoelectrodo y comparable con la conductividad de los sustratos CuO-Sb₂O₅-SnO₂ reportados en [57-59].

Como se puede observar en la figura 35, se estudió la variación de la conductividad de la cerámica tras el tratamiento #4, realizado a diferentes temperaturas: 300, 350 y 400 °C. El propósito de esta investigación fue determinar la temperatura mínima del tratamiento térmico #4 en vacío que permite recuperar una alta conductividad en el sustrato de ZnO-Al₂O₃ sin afectar el recubrimiento de hematita. Cabe mencionar que, en los experimentos, se encontró que los tratamientos térmicos en vacío de sustratos con recubrimiento de hematita a temperaturas elevadas (>400 °C) afectan la integridad del recubrimiento de Fe₂O₃, lo cual se evidenció mediante un cambio de color.

Al analizar los datos presentados en la figura 35 para el tratamiento #4 a diferentes temperaturas, se encontró que las conductividades de los sustratos tratados a 350 °C y 400 °C, ambas son aceptables para el material del sustrato en el fotoelectrodo. Por ello, se decidió aplicar en adelante el tratamiento #4 a 350 °C para conservar mejor el recubrimiento de hematita.

Para verificar que el material del sustrato obtenido tiene conductividad óhmica, se registró su dependencia de la densidad de corriente en función del campo eléctrico (figura 36). Como se puede observar en la figura 36, esta dependencia es lineal al aumentar y disminuir el voltaje, lo que demuestra que la densidad de corriente sigue la ley de Ohm. Por lo tanto, el sustrato tiene características eléctricas adecuadas para hospedar el recubrimiento fotocatalítico de hematita en fotoelectrodos. Cabe mencionar que los sustratos obtenidos con el tratamiento térmico #4 a 300 °C y 400 °C también mostraron una dependencia lineal de la densidad de corriente respecto al campo eléctrico.

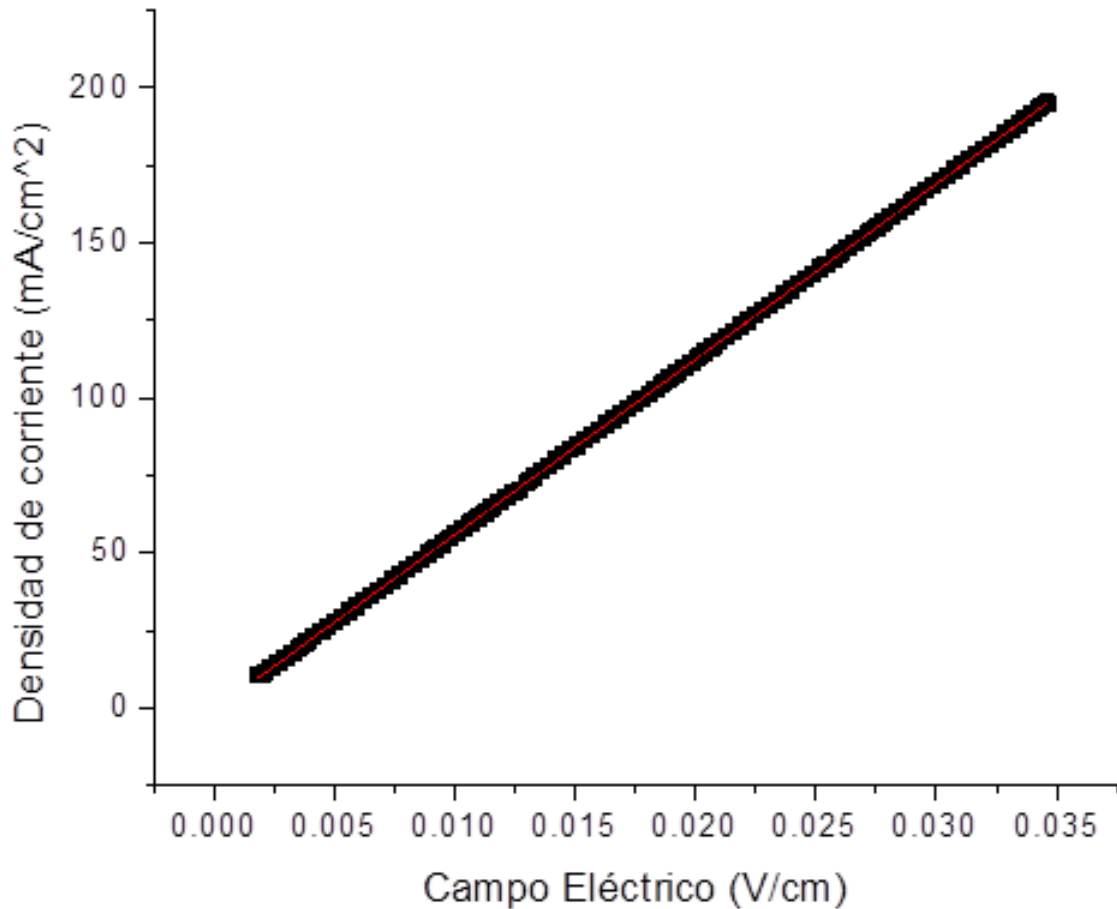


Figura 36. Densidad de corriente vs. campo eléctrico para el sustrato cerámico de composición ZnO-Al₂O₃ que fue obtenido con los tratamientos térmicos #1-#3 y #4 a 350 °C.

En resumen, en esta parte del trabajo de tesis se desarrolló un nuevo sustrato con composición ZnO-Al₂O₃, que presenta una conductividad óhmica de 144 S/m, comparable con la conductividad de sustratos reportados en la literatura con composición CuO-Sb₂O₅-SnO₂ (120 S/m) [57] y Sb₂O₅-SnO₂ (170 S/m) [58,59].

4.1.3 Estructura

El análisis de los resultados de la difracción de rayos X referente a la red cristalina del sustrato con composición ZnO-Al₂O₃ que mostró una conductividad eléctrica alta, revela la presencia de dos fases cristalinas. Cabe recordar que la muestra fue sinterizada a 1350 °C durante una hora y posteriormente sometida a un tratamiento térmico en vacío a 800 °C (21 300 Pa).

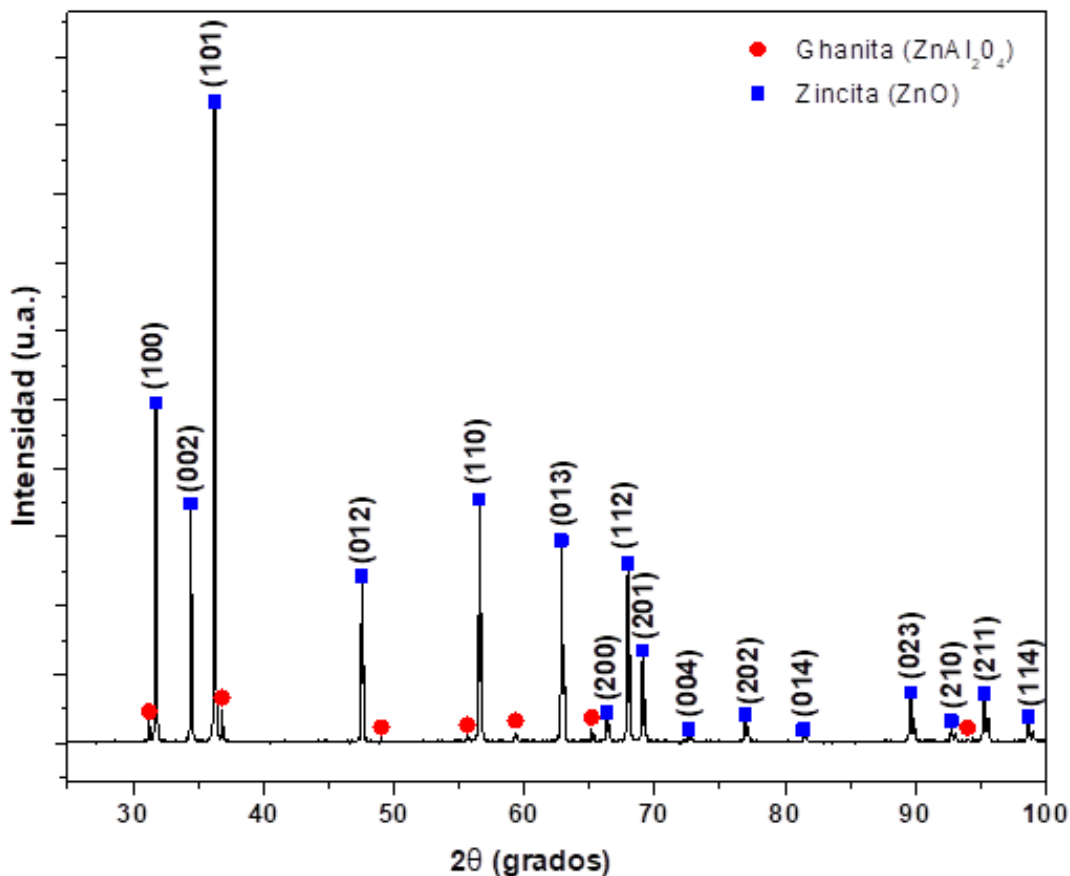


Figura 37. Difractograma de rayos X de la cerámica ZnO–Al₂O₃.

La fase principal o mayoritaria identificada corresponde al óxido de zinc (ZnO) en su fase Zincita, la cual presenta una estructura hexagonal (COD #96-900-4179) y constituye el 93.3% del material. La segunda fase detectada corresponde al aluminato de zinc (ZnAl₂O₄) en Ghanita, que exhibe una estructura cúbica (COD #96-900-7018) y representa el 6.7% del material. El difractograma correspondiente se muestra en la figura 37 los picos indexados, señalados con los marcadores cuadrados de color azul, corresponden a la fase mayoritaria ZnO y los picos señalados con los marcadores circulares color rojo corresponde al ZnAl₂O₄.

4.2 Foelectrodos de hematita sobre sustratos cerámicos ZnO-Al₂O₃

Los foeelectrodos de hematita fueron preparados mediante la técnica de MO-CVD utilizando el precursor de hematita 2,4-pentaneodinato de hierro (III) de Sigma-Aldrich y el sustrato preparado a partir de la cerámica ZnO-Al₂O₃. La metodología detallada para la preparación de los foeelectrodos está descrita en la sección 3.3.

Las propiedades foeelectricas de los foeelectrodos obtenidos fueron estudiadas mediante la técnica de voltamperometría cíclica bajo la luz de un LED azul (455 nm, 198 mW/cm²) Thorlabs M455L2 en el electrolito 0.1 M NaOH. La metodología de medición está presentada en la sección 3.4.2.

Se encontró que la fotocorriente de los fotoelectrodos obtenidos en las mismas condiciones, pero con diferente tiempo de depósito del precursor, varía, como se muestra en la figura 38. Para un tiempo de depósito de 20 min, la densidad de fotocorriente es de 0.435 mA/cm² a 1.23 V vs RHE. Con el aumento del tiempo de depósito, la fotocorriente crece, alcanzando su valor máximo de 1.199 mA/cm² a 1.23 V vs RHE a los 30 min (figura 38). Al aumentar el tiempo de depósito hasta 35 min, la densidad de fotocorriente comienza a disminuir.

Cabe mencionar que se observó un comportamiento similar de la fotocorriente con respecto al tiempo de depósito del recubrimiento fotocatalítico, tanto en los fotoelectrodos de hematita como en los de BiVO₄, los cuales fueron crecidos sobre sustratos de CuO-Sb₂O₅-SnO₂ y Sb₂O₅-SnO₂, según lo reportado previamente en la literatura [57-59]. Este comportamiento está relacionado con el grosor del recubrimiento fotocatalítico sobre el sustrato cerámico obtenido en estos experimentos con diferentes tiempos de depósito y se puede explicar de la siguiente manera.

Cuando el recubrimiento de hematita es demasiado delgado, la radiación incidente no es absorbida completamente por el material, lo que resulta en una fotocorriente baja. En cambio, cuando el grosor del recubrimiento es demasiado grande, se intensifica la recombinación entre los electrones y huecos fotogenerados, lo que reduce la cantidad de huecos que logran difundirse hasta el electrolito, disminuyendo así la fotocorriente. En general, la hematita presenta una longitud de difusión de huecos relativamente corta, estimada entre 2 y 4 nm [10].

El máximo de fotocorriente se observa cuando el recubrimiento es lo suficientemente grueso para absorber la energía de los fotones de luz, pero al mismo tiempo lo suficientemente delgado para que una gran cantidad de portadores de carga logre llegar hasta la superficie y participar en las reacciones de oxidación.

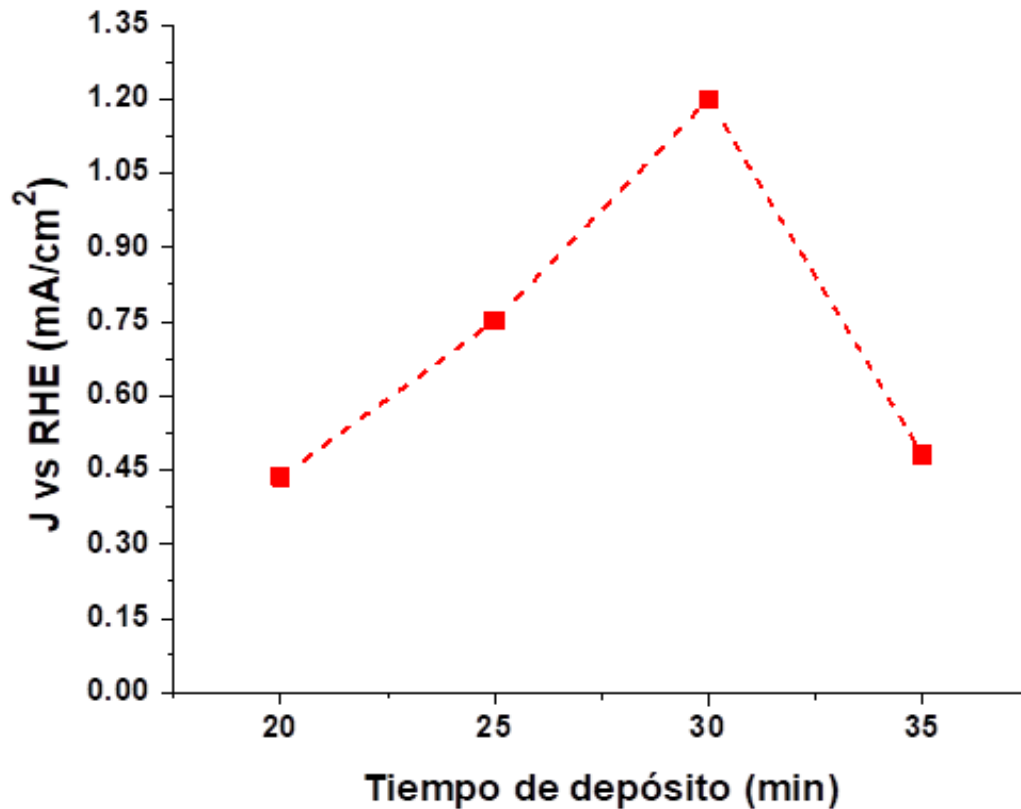


Figura 38. Densidad de fotocorriente (J) en los fotoelectrodos crecidos con diferentes tiempos de depósito del precursor de hematita sobre sustratos cerámicos de ZnO-Al₂O₃. La fotocorriente fue registrada a 1.23 V vs. RHE en un electrolito 0.1 M de NaOH bajo iluminación con un LED azul Thorlabs M455L2. La pureza de ZnO utilizado fue 96%.

A base de datos presentados en figura 38, se decidió continuar el estudio presente utilizando los depósitos de 30 min.

En la figura 39 se muestra una comparativa entre la densidad de fotocorriente obtenida de los fotoelectrodos de hematita fabricados con los sustratos convencionales y aquellos donde se utilizó ZnO de mayor pureza.

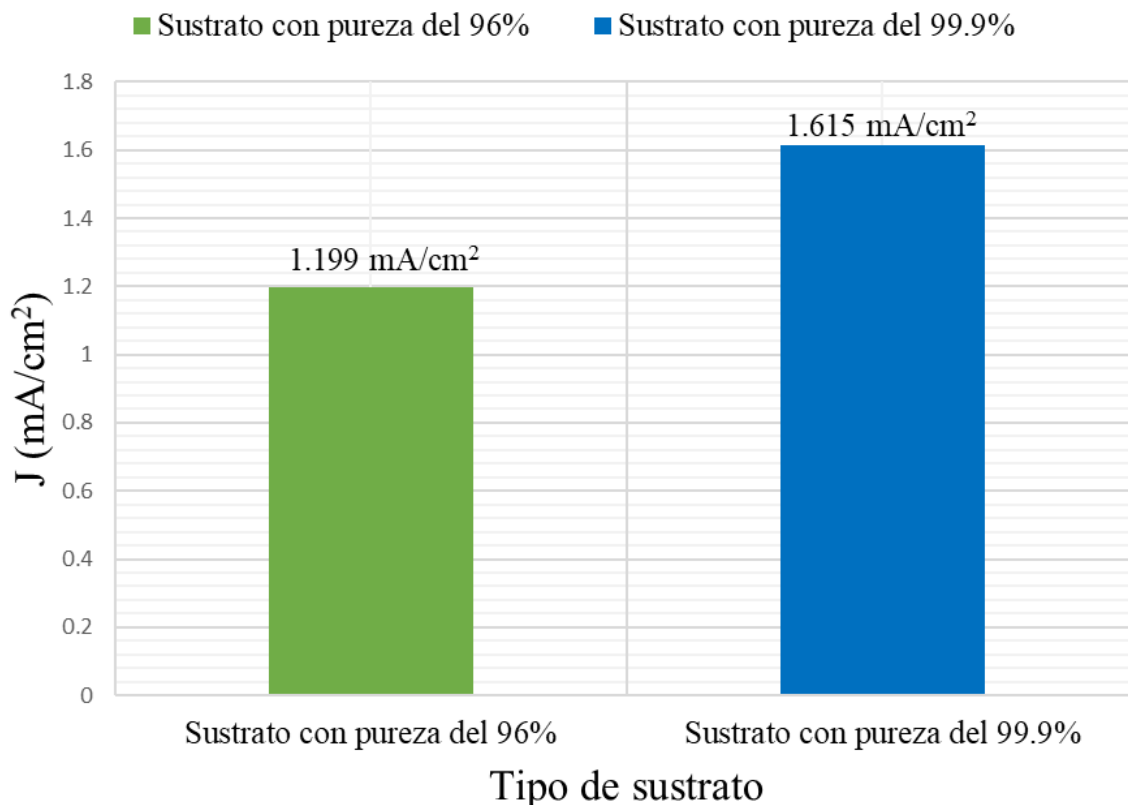


Figura 39. Densidad de fotocorriente (J) registrada a 1.23 V vs. RHE bajo iluminación con un LED azul en un electrolito de 0.1 M NaOH en los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos preparados con ZnO de 96% de pureza (columna verde) y 99.9% de pureza (columna azul).

Como se puede apreciar en la figura 39, el fotoelectrodo fabricado con sustratos de ZnO de mayor pureza (99.9%) posee una fotocorriente de 1.615 mA/cm², la cual es superior a la máxima fotocorriente (1.199 mA/cm²) obtenida en aquellos formados sobre sustratos preparados a partir de ZnO con una pureza del 96%. Considerando estos resultados, se plantea continuar con el estudio de la fotocorriente utilizando los sustratos preparados a partir de ZnO con una pureza del 99.9%. Para asegurarse de que el tiempo de depósito de 30 min es el más favorable para la preparación de los fotoelectrodos, se repitió el experimento anterior (figura 38), en el cual se obtuvieron y caracterizaron los fotoelectrodos crecidos con diferentes tiempos de depósito del precursor de hematita. Los datos obtenidos (figura 40) confirmaron que el tiempo de depósito del precursor durante de 30 minutos, da la fotocorriente más alta. Los fotoelectrodos formados sobre nuevos sustratos fabricados con ZnO de pureza 99.9% con el tiempo de depósito de 30 minutos muestran el valor de fotocorriente de 1.615 mA/cm² a 1.23V vs RHE.

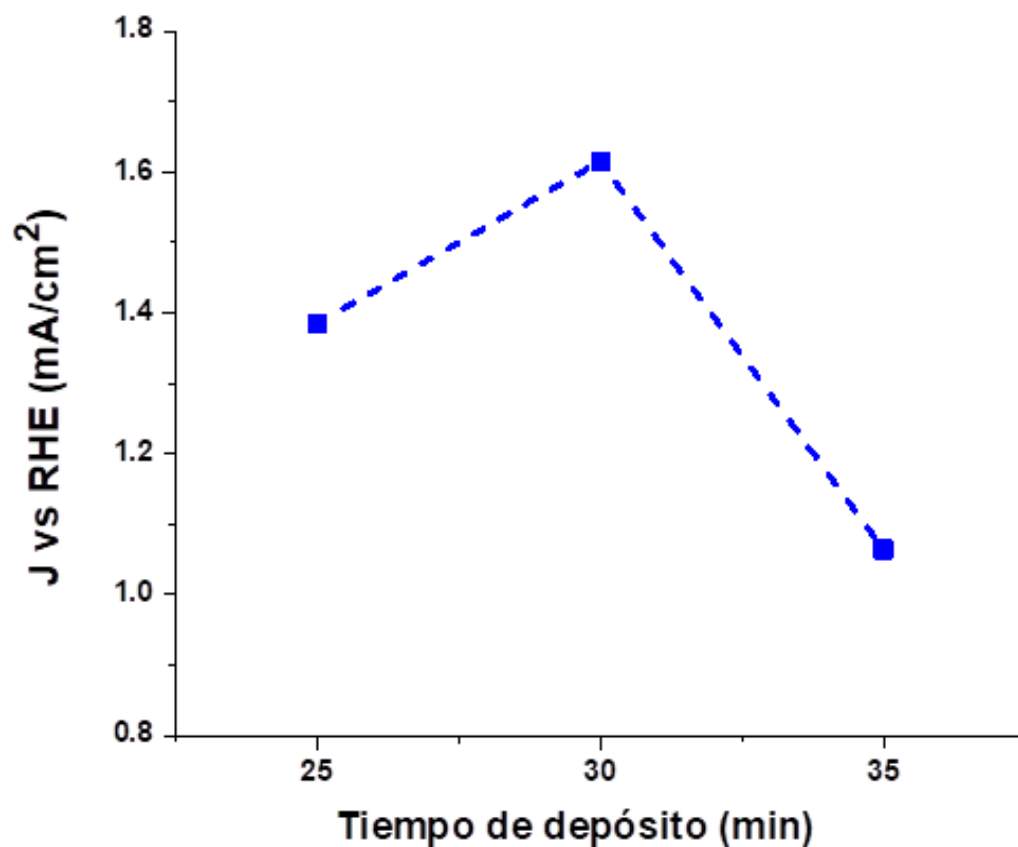


Figura 40. Densidad de fotocorriente (J) en los fotoelectrodos crecidos con diferentes tiempos de depósito del precursor de hematita sobre sustratos cerámicos de ZnO-Al₂O₃. La fotocorriente fue registrada a 1.23 V vs. RHE en un electrolito 0.1 M de NaOH bajo iluminación con un LED azul Thorlabs M455L2. La pureza de ZnO utilizado fue 99.9%.

Para explorar más posibilidades tecnológicas para aumentar la fotocorriente en los fotoelectrodos crecidos sobre los sustratos cerámicos de ZnO-Al₂O₃, surgió la idea de variar la temperatura del sustrato durante el depósito en el rango de 380-420 °C. Los datos obtenidos en el experimento correspondiente se presentan en la figura 41.

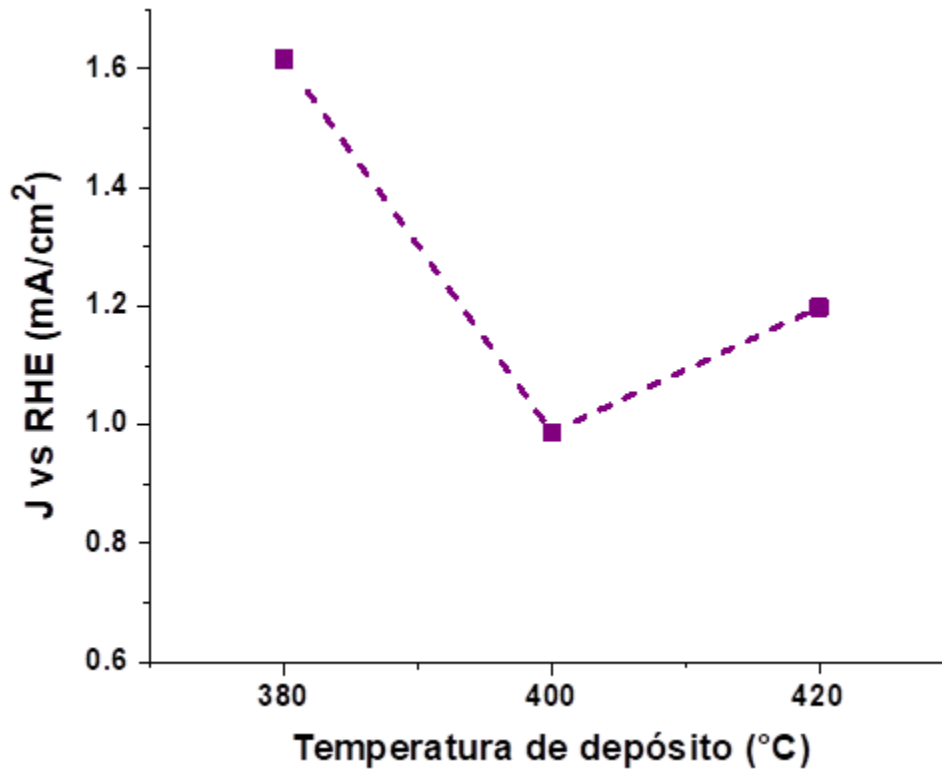


Figura 41. Densidad de fotocorriente (J) de fotoelectrodos de hematita crecidos por la técnica de MO-CVD sobre sustratos cerámicos de ZnO-Al₂O₃ a diferentes temperaturas. La fotocorriente fue registrada a 1.23 V vs. RHE bajo iluminación de un LED azul en un electrolito 0.1 M de NaOH. La pureza del ZnO utilizado para los sustratos fue del 99.9%.

Como se puede observar en los datos presentados en la figura 41, la temperatura más favorable del sustrato para el crecimiento del fotoelectrodo de hematita sobre sustratos cerámicos de ZnO-Al₂O₃ es de 380 °C. Bajo estas condiciones, la fotocorriente en los fotoelectrodos es mayor. Además, se observó que, al aumentar la temperatura, el color de las muestras se torna más oscuro, lo que se relaciona con un mayor contenido de carbono residual en la superficie de la cerámica después del depósito. Este efecto se vuelve muy pronunciado en depósitos realizados a temperaturas superiores a 420 °C, y para temperaturas del sustrato menores a 380 °C el recubrimiento no es uniforme.

Así, los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos con la composición ZnO-Al₂O₃ en este trabajo muestran la fotocorriente más alta (1.615 mA/cm² a 1.23 V vs. RHE) al aplicar un tiempo de depósito de 30 min y una temperatura del sustrato de 380 °C.

5. Conclusiones

Se desarrollaron estructuras fotocatalíticas en forma de fotoelectrodos, formadas por un recubrimiento de hematita sobre cerámica conductiva y porosa con la composición 98% mol ZnO - 2% mol Al₂O₃, y se estudiaron sus propiedades fotoeléctricas y morfología. A continuación, se resumen los resultados principales que fueron obtenidos durante de este trabajo.

1. Se desarrolló un sustrato con composición 98% mol ZnO - 2% mol Al₂O₃, que presenta una conductividad óhmica de 144 S/m, comparable con la conductividad de sustratos con composición CuO-Sb₂O₅-SnO₂ (120 S/m) y Sb₂O₅-SnO₂ (170 S/m) reportados en la literatura [57-59].
2. Los sustratos cerámicos de ZnO-Al₂O₃ son porosos, con un tamaño de poro de aproximadamente 1 μm y granos en el rango de 1-3 μm . Se demostró que tanto el tamaño de los granos como la porosidad pueden modificarse al aplicar diferentes presiones a la mezcla de óxidos durante la preparación de la cerámica ZnO-Al₂O₃.
3. El dopaje de ZnO con Al permite aumentar la conductividad de la cerámica ZnO-Al₂O₃ sinterizada a 1350 °C en aire desde 1.08×10^{-3} S/m hasta 4.4 S/m, lo cual se puede explicar por la influencia de la incorporación de Al en la red cristalina del óxido de zinc, actuando como una impureza donadora para ZnO.
4. La conductividad de la cerámica ZnO-Al₂O₃ sinterizada en aire aumenta después del tratamiento térmico adicional en vacío (21300 Pa) a 800 °C, pasando de 4.4 S/m a 565.46 S/m. El efecto del tratamiento en vacío se relaciona con la generación de vacancias de oxígeno en la red cristalina de cerámica ZnO-Al₂O₃ y la desorción de oxígeno desde los bordes de los granos, lo que resulta en un aumento de la conductividad del material.
5. El tratamiento térmico del sustrato ZnO-Al₂O₃ en aire a 550 °C durante 1 hora, aplicado para formar el recubrimiento fotocatalítico de hematita, disminuye la conductividad del sustrato de 565.46 S/m a 0.4 S/m. Sin embargo, la aplicación del tratamiento térmico adicional en vacío a 350 °C (1 hora) permite aumentar la conductividad de la cerámica de 0.4 S/m a 144 S/m.
6. El análisis con rayos X de la cerámica ZnO-Al₂O₃ muestra la presencia de dos fases cristalinas. La fase principal al óxido de zinc (ZnO) en su fase Zincita, la cual presenta una estructura hexagonal y constituye el 93.3% del material. La segunda fase detectada corresponde al aluminato de zinc (ZnAl₂O₄) en su fase Ghanita, que exhibe una estructura cúbica y representa el 6.7% del material.
7. Los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos cerámicos con composición ZnO-Al₂O₃ muestran una fotocorriente de 1.615 mA/cm² a 1.23 V vs. RHE bajo la radiación de un LED azul (455 nm, 198 mW/cm² Thorlabs M455L2) con un electrolito 0.1 M NaOH, al aplicar la técnica MO-CVD con un tiempo de depósito de 30 minutos, una temperatura del sustrato de 380 °C, una cantidad de precursor de 0.15 g, una presión en el rango de 17 Torr,

una temperatura de evaporación del precursor de 127 °C y un flujo de gas de arrastre de 1.38 L/min.

8. La fotocorriente registrada a 1.23 V vs. RHE bajo la radiación de un LED azul (455 nm, 198 mW/cm² Thorlabs M455L2) con un electrolito 0.1 M NaOH en los fotoelectrodos de hematita formados sobre sustratos cerámicos de ZnO–Al₂O₃ depende de la temperatura del sustrato utilizado durante el depósito del precursor de Fe₂O₃. La fotocorriente más alta, 1.615 mA/cm² a 1.23 V vs. RHE, fue observada en los fotoelectrodos preparados en sustratos a 380 °C. Las temperaturas más altas resultan en un aumento del contenido de carbono depositado en la superficie, cuyo origen es el precursor de hematita.

Trabajo para futuro

Se sabe que un fotoelectrodo con mayor área activa genera una fotocorriente más alta. Considerando que el área del sustrato disponible para el depósito de hematita puede aumentar al incrementar la porosidad de la cerámica y reducir el tamaño de los granos, resulta interesante desarrollar sustratos cerámicos con otros dopantes que modifiquen estas propiedades del material ZnO–Al₂O₃.

6. Referencias y bibliografía

- [1] S. Jürgen, M. F. Felkers y R. Fro (2020). Economic growth and the global energy demand, New York: John Wiley & Sons.
- [2] P. Smock y C. Schwartz, (2020). The demography of families: a review of patterns and change, Michigan: Journal of Marriage and family.
- [3] A. Rode, T. Carleton, M. Delgado, M. Greenstone, (2021). T. Houser, . S. Hsiang, A. Hultgren, A. Jina, R. Kopp, k. McCusker, I. Nath, J. Rising y J. Yuan, Estimating a social cost of carbon for global energy consumption, Chicago: Nature.
- [4] A. Yopez y D. Lopez Soto, Energía para el futuro BID mejorando vidas. Disponible: <https://blogs.iadb.org/energia/es/la-energia-en-el-2040/>.
- [5] OLADE (2021), Panorama energético de américa latina y el caribe, Organización Latinoamericana de Energía.
- [6] A. Flores, J. Romero y L. Serrano (2017), El surgimiento de la economía del hidrógeno, el uso de las energías renovables y su aportación a la economía verde.
- [7] Rothenberg (2022), A realistic look at CO₂ emissions, climate change and the role of sustainable chemistry, ELSEVIER.
- [8] I. Staffell, D. Scamman y A. Velazquez (2023), The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, Royal Society of Chemistry.
- [9] Fabbri, Emiliana y J. Schmidt (2018), Reacción de evolución del oxígeno-El enigma de la electrólisis del agua.
- [10] A. G. Tamirat, R. Jhon, A. Aregaheg, W.-N. Su y B.-J. Hwang (2016), Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges, Royal Society of Chemistry.
- [11] I. Santiago Rojas, I. R. Corrales Mendoza y O. Bondarchuk (2023), Foelectrodos de hematita dopados con cobre para fotoelectrólisis del agua, UTM.
- [12] A. D. Gómez Caiceros (2018), Crecimiento de películas fotocatalíticas de hematita y vanadato de bismuto mediante la técnica de depósito por vapores químicos, Huajuapán de León, Oaxaca: UTM.
- [13] Ruolin Yan, Tsunaki Takahashi, Hao Zeng, Takuro Hosomi, Masaki Kanai, Guozhu Zhang, Kazuki Nagashima, and Takeshi Yanagida (2021), ACS Applied Electronic Materials 2021 3 (7), 2925-2940, DOI: 10.1021/acsaelm.1c00428
- [14] S. Sze y M. Lee (2021), Semiconductor devices physics and technology, United States of America: JHON WILEY & SONS, Tercera edición.

- [15] J. Mckelvey (1996), Física del estado sólido y semiconductores, México, D.F.: Limusa. Páginas: 281-282.
- [16] M. Grundmann (2016), The physics of semiconductor an introducing including nanophysics and aplications, New York: SPRINGER.
- [17] UPV/EHU (2016), Introducción a los semiconductors, La Universidad del País Vasco, URL: https://ocw.ehu.eus/file.php/110/electro_gen/teoria/tema1.pdf
- [18] J. Anderson y C. G. Van de Walle (2009), Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, IOPSCIENCE.
- [19] A. Kołodziejczak-Radzimska y T. Jes (2014), Zinc Oxide—from synthesis to application: a review, Materials.
- [20] C. F. Klingshrin, B. K. Meyer, A. waag, A. Hoffmann y J. Geurts (2010). Zinc Oxide: From fundamentals propieties, Berlín: SPRINGER, 2010.
- [21] M. Tadic, N. Citakovi, P. Matjaz, Z. Stojanovic, D. Markovic y V. Spasojevic (2011). Synthesis, morphology, microstructure and magnetic properties of hematite, ELSEVIER.
- [22] A. Tamirat, J. Rick, A. Dubale y W. Su (2016). Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges, Royal society of chemistry.
- [23] M. Chirita y I. Grozescu (2009). Fe₂O₃ – Nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications, Chem. Bull. “Politeh.” Univ., n° 54, pp. 1-8.
- [24] F. Bodker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann y S. Morup, Magnetic properties of hematite nanoparticles, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater, n° 61, p. 6826–6838, 2000.
- [25] Z. Najaf, D. L. T. Nguyen, S. Y. Chae, O.-S. Joo, A. U. H. A. Shah, D.-V. N. Vo, V.-H. Nguyen, Q. V. Le y G. Rahman (2020), Recent trends in development of hematite (a-Fe₂O₃) as an efficient photoanode for enhancement of photoelectrochemical hydrogen production by solar water splitting, ELSEVIER.
- [26] E. Benestad (2016). Solar Activity and Heart’s Climates, Germany: SPRINGER.
- [27] J. Chen (2011). Physics of Solar Energy, Hoboken, New Jersey: WILEY.
- [28] J. Twidell y T. Weir (2006), Renewable energy resources, New York: Taylor & Francis Group.
- [29] F. Dawood, M. Anda y G. M. Shafiullah (2020). Hydrogen production for energy: An overview, ELSEVIER.
- [30] J. Chi y H. Yu (2018). Water Electrolysis based on renewable energy for hydrogen production, ELSEVIER.
- [31] A. Jopek (2015). Hydrogen production by electrolysis, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- [32] S. Grigoriev, V. Fateev, D. Bessarabov y P. Millet (2019). Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology, ELSEVIER.
- [33] E. Zoulias, E. Varkara y N. Lymberopoulos (2005). A review on water electrolysis, The Cyprus Journal of Science and Technology.
- [34] C. Grimes, O. Varghese y S. Rnian (2008). Ligth, Water, Hydrogen: The Solar Energy generation of hydrogen by water photoelectrolysis, New York: SPRINGER.
- [35] K. Juodkazis, J. Juodkazyte, E. Jelmakas, P. Kalinauskas, I. Valsiunas, P. Miecinskas, S. Juodkazis (2010). Photoelectrolysis of water: Solar hydrogen-achivments and perspectives.
- [36] K. Sivula, F. Le Formal y M. Gratzel (2011). Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃), CHEMSUSCHEM.
- [37] Lopes, T., Dias, P., Andrade, L., & Mendes, A. (2014). An innovative photoelectrochemical lab device for solar water. ELSEVIER.
- [38] Gurudayal, P. S. Bassi y T. Sritharan (2018). Recent progress in iron oxide based photoanodes for solar water splitting, Journal of Physics: Applied Physics.
- [39] D. Zhou y K. Fan (2020). Recent strategies to enhance the efficiency of hematite photoanodes, ELSEVIER.
- [40] Y. Qu, F. Li, P. Zangh, L. Zhao, Y. Liu, X. Song y L. Gao (2018). Enhanced photoelectrochemical performance and stability of si nanowire photocathode with deposition of hematite and carbon, applied surface science.
- [41] H. Wang, T. Deutsch y J. A. Turner (2008). Direct water splitting under visible light with nanostructured hematite and WO₃ Photoanodes and a GaInP₂ Photocathode, Journal of The Electrochemical Society.
- [42] C. Dongmei, K. Li y A. Liu (2018). Zn-doped hematite modified by graphene-like WS₂: A P-type Semiconductor hybrid Photocathode for Watter Splitting to Produce Hydrogen, ELSEVIER.
- [43] Y. Xu y X. Yan (2010). Chemical Vapour deposition an integrated engineering desing for advanced materials, Reino Unido: SPRINGER.
- [44] H. Pierson (1992). Handbook of chemical vapour deposition principles, tecnology and aplications, New York: NOYES PUBLICATION.
- [45] W. Bañares (2003), Hanbook of advanced catalyst characterization, Suiza: SPRINGER.
- [46] T. D. Golden (2002). Advanced X-ray analysis – Lecture 8, University of north Texas.
- [47] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echin, E. Lifshin, L. Sawyer y J. Michael (2003). Scanning Electon Microscopy and X-Ray Microanalysis, New York: SPRINGER.

- [48] El Gen Curioso (2025), Microscopio electrónico de barrido con electrones, consultado en <https://elgencurioso.com/diccionario/microscopio-electronico/>.
- [49] S. Reed (1995). Introduction to energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS), Riverside, USA: University of California.
- [50] Deshbandhu Collage, Energy dispersive analysis of x-rays, Deshbandhu Collage.
- [51] M. Faraldos, C. Goberna (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales.
- [52] P. Kissinger, W. Heineman (2019). Voltametry cyclic, univ of british columbia.
- [53] S. Chevion, M.A. Roberts, M. Chevion (2000). The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity, ELSEVIER.
- [54] Hall C., Hamilton A (2013). Porosity–density relations in stone and brick materials, RAILEM, DOI 10.1617/s11527-013-0231-1
- [55] G. E. Pike, Semiconducting Polycrystalline Ceramics, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Electronic Ceramics Department, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, U.S.A.
- [56] C. Yu-Hsien, J. L. Chau, W. L. Wang, C. S. Chen, S. H. Wang, C. C. Yang, Preparation and characterization of solid-state sintered aluminum-doped zinc oxide with different alumina contents, Nanopowder and Thin Film Technology Centre, ITRI–South, Industrial Technology Research Institute, Taiwan, 2011.
- [57] A. N. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, F. Marken, L. A. Arellanes-Mendoza, J. A. Aguilar-Martínez, L.G. Silva-Vidaurri, G. Curiel-Olivares, F. Montejo-Alvaro, Hematite photoelectrodes grown on porous CuO–Sb₂O₅–SnO₂ ceramics for photoelectrochemical water splitting, Solar Energy Materials and Solar Cells, 221(2021), 110886-11, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110886>
- [58] A. N. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, J. A. Aguilar-Martínez, S. A. Tomás, D. A. Gómez-Caiceros, A. Hernández-Méndez, Frank Marken, BiVO₄ Photoanode Grown on Porous and Conductive SnO₂ Ceramics for Water Splitting Driven by Solar Energy, Ceramics International 46 (2020) 9040–9049, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.152>
- [59] A. N. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, S. A. Tomas, F. Marken, A hematite photoelectrode grown on porous and conductive SnO₂ ceramics for solar-driven water splitting, Int. J Hydrogen Energy, 44, 2019, 19667-19675, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.055>