

80



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DESARROLLO DE FOTOCATALIZADORES
PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
BASADOS EN LOS ÓXIDOS DE COBALTO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
ALAN KLEIMAN SHWARSCTEIN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MÉXICO, D.F. EXAMENES PROFESIONALES 1992
FACULTAD DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).


El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado

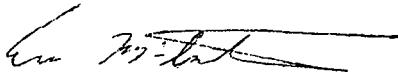
Presidente. Lena Ruiz Azuara
Vocal: Jorge Ramirez Solis
Secretario: Jesús Gracia Mora
1er Vocal: Rafael Moreno Esparza
2do Vocal: Francisco Javier Garfias Vásquez

Sitio donde se desarrolló el tema:

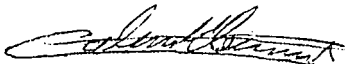
**Universidad de California, Santa Barbara, EUA y Depto. de Química
Inorgánica, Facultad de Química, UNAM.**



Jesús Gracia Mora
Asesor



Eric McFarland
Supervisor técnico



Alan Kleiman Shwarsstein
Sustentante

Agradecimientos:

A la UNAM por permitirme alcanzar mis metas, por todas las herramientas y enseñanzas que me dio en estos 5 grandiosos años. Por todas aquellas grandes vivencias que en ningun otro lado se pueden tener.

A Bertita por todo aquello que ha hecho por mi, especialmente su apoyo y optimismo cuando las cosas no salen como uno quiere. Por su ayuda y amor incondicional. Por tantos años de amistad y todos aquellos momentos inolvidables.

A Melvyn por su gran cariño y ayuda.

A Sergio, por su ejemplo y cariño, por dejarme caminar mi camino. Por todas aquellas grandes sesiones de platicas en el lavadero y por todas sus enseñanzas.

A mi Papa e Isabel por su apoyo y amor.

A Taysh e Ingrid por los buenos momentos que hemos pasado y por su cariño.

A Yara y Veronica por su amistad estos 5 años, por las horas que no me dejé estudiar para irnos de pachanga, por su apoyo en los momentos en que la necesitaba.

A Celestino Montiel por su amistad, confianza y apoyo.

A Mauricio, Bengy, Edna, Cabra, por los buenos momentos que pasamos en la facultad y mas allá (Coapa, etc..).

A el Beto (Oaxaco) por todos los buenos momentos que pasamos en la Facultad, por su gran amistad y sobre todo por aguantar todas mis bromas.

A Eduardo Marambio por contagiarme su entusiasmo después de la huelga.

A Lalo, por su amistad y por la confianza que deposito en mi.

A Federico por su apoyo y gran amistad todos estos años. Por su humor y gran paciencia. Por los grandiosos viajes a su rancho (Perote) y su hospitalidad.

A Jesús por todas las horas de desvelo revisando la Tesis, por permitirme ser parte de DEPA, por su gran amistad todos estos años y los venideros. Por la paciencia que me ha tenido.

Al Oso, Bit, Ivan, Illiana, Lalo, Cartoon, Fina, Ross, Sayra, Anastasia, Yesid, el Mauro y el Tocayo por la buena compania y los buenos ratos en DEPA.

A Gianpaolo, Sofía, Álvaro, David, Antonio, Jorge, Martha y Eder por su amistad y los grandes momentos de mi infancia.

A los Fusari, los Andrade y los Almanza por su gran amistad.

A Eric McFarland por el atrevimiento de invitarme a hacer investigación, por su ayuda en la realización de la parte experimental de la Tesis y en su confianza hacia mí.

A Tomas Jaramillo por sus enseñanzas y su paciencia en el laboratorio, por sus comentarios optimistas y su amistad.

A Anna, Withana y Sung-Heon por su ayuda en el laboratorio.

A Intercambio Académico de la UNAM por darme la oportunidad del Intercambio Académico en la Universidad de California Santa Barbara.

A todas aquellas personas en la Universidad de California Santa Barbara, las cuales me han ayudado en alguna manera para poder realizar mi Tesis.

0. Abreviaturas	5
1. Resumen	9
2. Introducció	11
3. Antecedentes	14
3.1 Hidrógeno	14
3.1.1 El Hidrógeno como Energético	14
3.1.2 El hidrógeno como materia prima en la Industria	17
3.1.3 Producción de hidrógeno en la actualidad	18
3.1.4 Producción Electroquímica	24
3.2 Materiales Semiconductores	32
3.2.1 Definiciones	32
3.2.2 Teoría de bandas	35
3.2.3 Semiconductores	40
3.2.3.1 Materiales Intrínsecos y Extrínsecos	40
3.2.3.2 Uniones	47
3.2.3.2.1 Uniones metal-metal	47
3.2.3.2.2 Uniones entre Metal y Semiconductor	48
3.2.3.2.2.1 Unión de rectificación	49
3.2.3.2.2.2 Unión óhmica	52
3.2.3.2.3 Unión entre semiconductores	53
3.3 Foto Electroquímica de la Descomposición del Agua	54
3.3.1 Principios	54

3.3.2 Mecanismos de Reacción	59
3.3.3 Espectro Solar	64
3.3.4 Foto corrosión	68
3.3.5 Partículas semiconductoras para la producción de hidrógeno	72
3.4 Propiedades del Cobalto	76
3.4.1 Termoquímica de los óxidos de cobalto	76
3.4.2 Propiedades Electroquímicas del cobalto	78
3.4.3 Propiedades Electrónicas de óxido de Cobalto (II,III)	80
4.Objetivos	86
4.1 Objetivos Generales	86
4.2. Objetivos Particulares	87
5.Resultados y su análisis	88
5.1 Síntesis de óxidos de Cobalto	88
5.1.1 Métodos Electroquímicos	88
5.1.1.1 Descripción del Equipo	88
5.1.1.2 Métodos de Síntesis	89
5.1.1.2.1 Muestras Sintetizadas en Vaso de Precipitados	91
5.1.1.2.2 Muestras Depositadas en Matriz	105
5.1.2 Pirolisis en Spray	116
5.1.2.1 Descripción del Equipo	116
5.1.2.2 Método de Síntesis	118

5.2 Análisis Físicoquímico de las Muestras	120
5.2.1 EDX/SEM	120
5.2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS/ECSA)	130
6. Medición de la fotoactividad de las muestras	138
6.1.1 Fotocorriente a voltaje cero	138
6.1.2 Fotocorriente a voltaje aplicado	159
7. Conclusiones	169
8 Parte experimental	176
8.1 Materiales	176
8.1.1 Equipos	177
8.1.2 Sustancias	178
8.2 Limpieza de los sustratos	179
8.3 Síntesis de películas delgadas	181
8.3.1 Síntesis en vaso de precipitados.	179
8.3.2 Síntesis en matriz.	179
8.4 Medición de la Foto Corriente a voltaje cero	181
8.4.1 Medición de Foto Corriente a voltaje aplicado	181
9 Apéndices	183
9.1 Anexo de Especies Químicas	183
9.1.1 Disoluciones Preparadas	184
9.2 Matrices	186
10. Bibliografía	188

0 Abreviaturas

Sustratos

S.S- Lámina acero inoxidable.

Ti- Lámina de titanio.

Ti-Pt(eb)- Lámina de titanio con un tratamiento de 500 Å de titanio y 1000 Å de platino depositado por deposición a base de rayo de electrones.

SS-Pt(eb)- Lámina de acero inoxidable con un tratamiento de 500 Å de titanio y 1000 Å de platino depositado por deposición a base de rayo de electrones.

Análisis Físicoquímico

EDX- Análisis de rayos X dispersivos.

SEM- Microscopía electrónica.

XPS/ESCA- Espectroscopia foto-electrónica de rayos X.

Muestras

D1 – Realizadas con la Disolución 1 (Nitrato de Cobalto).

D2– Realizada con la Disolución 2 (Nitrato de Cobalto y NaOH).

D2X-Disolución 2 Mezclada (Nitrato de Cobalto + NaOH).

D2N-realizadas con la Disolución 2 previamente purgada con Nitrógeno por 30 minutos.

D1P- Realizadas con la Disolución 1, utilizando una metodología de pulsos potenciostáticos.

D6- Realizada con las Disolución 6 (Nitrato, sulfato y Cloruro de Cobalto + ácido bórico).

D6N- Realizada con las Disolución 6 (Nitrato, sulfato y Cloruro de Cobalto + ácido bórico), purgada con Nitrógeno por 30 minutos.

Disoluciones

Disolución 1

0.1M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Disolución 1.1

0.01M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Disolución 2

Disol 2A 50 ml (0.05 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 0.5M NaNO_3)

Disol 2B 2 ml(1 M NaOH)

Se agrega **Disol 2A** y **Disol 2B** en el vaso de precipitados.

Disolución 2Mezclada.

Se utiliza la **Disolución 2** previamente utilizada (**Disol 2A** + **Disol2B**) usada.

Disolución 5

CoSO_4 50g, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0.35g, CoCl_2 5g, Ácido Bórico 3 g, Agua 100 ml

Disolución 6

CoSO₄ 20g, Co(NO₃)₂ 0.35g, CoCl₂ 3.5g, Ácido Bórico 2.5 g, Agua CPB 100 ml

Simbología

h⁺- Hoyos.

e⁻Electrón.

Z- Numero de Electrones.

e- Carga del electrón.

m-Masa del electrón

E- Voltaje.

E_F Energía de Fermi.

ε₀- Constante de permisividad.

λ- Longitud de onda en Nanometros.

α- Coeficiente de absorción.

ν- Frecuencia de la luz.

KE- Energía cinética emitida por el fotoelectrón.

h- Constante de plank.

BE- Energía de unión "Binding Energy".

G- Energía libre de Gibbs.

H- Entalpia.

S- Entropía.

E_g- Energía entre la banda de valencia y la banda de conducción "Band Gap".

B_b-Banda de valencia.

B_c -banda de conducción.

A-Aceptores.

D-Donadores.

Na-Numero de abogado.

M-Metal.

MX-Semiconductor.

$P_{Edecomp}$ - el potencial de descomposición inducido por los hoyos.

$N_{Edecomp}$ - el potencial de descomposición inducido por electrónes

1 Resumen

Se sintetizaron películas delgadas compuestas de mezclas binarias de óxido de cobalto (Co_3O_4) y diversos metales como vanadio, cerio, cromo, níquel, manganeso, cobre y litio por métodos electroquímicos. Estas películas fueron caracterizadas por análisis de rayos X dispersivos, microscopía electrónica y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

De acuerdo a las propiedades electrónicas de los semiconductores producidos se buscaron mezclas binarias las cuales tuvieran un mayor rendimiento fotónico a electrónico (producción de fotocorriente). Las propiedades fotocatalíticas de estas películas fueron evaluadas por medio de la medición de la fotocorriente producida por las muestras cuando estas eran iluminadas con un haz de luz proveniente de un filamento de Xenón de 500 W en un sistema de dos electrodos con un contra electrodo de platino y un electrolito de acetato de sodio 0.2 M.

Diversos sustratos fueron utilizados para conocer las dependencias de estos y buscar por métodos de química combinatoria las mezclas binarias que tengan una mayor fotoactivada.

Los semiconductores que tuvieron mayor fotocorriente fueron aquellas mezclas binarias de óxido de cobalto con acetato de cobre en un intervalo de 50 a

60% en concentración molar en disolución. Las mezclas binarias con vanadio, cerio, cromo, níquel, manganeso y litio presentaron una fotoactividad nula (para fines prácticos).

2 Introducción

La investigación en fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles no es nada nuevo. En 1839 el físico Antoine-Cesar Becquerel descubrió el efecto foto voltaico, dando así el inicio a las celdas solares^[1]. En 1877, Charles Fritts construyó una celda solar formada por una unión de un semiconductor de selenio con una delgada capa de oro. En las siguientes décadas los avances de las celdas solares fueron pocos. Durante los años setentas, la crisis petrolera dio un gran auge en la investigación de celdas solares y diversas formas alternativas de combustibles.

En 1972 Fujishima y Honda^[2] reportaron la generación de hidrógeno y oxígeno en una celda electroquímica usando dióxido de titanio como electrodo y una fuente de luz ultravioleta.

No es hasta los años noventas, en donde el uso de las celdas solares comienza a ser significativo a nivel mundial. En 1993 se produjeron el equivalente a 20,951 kilowats/hr utilizando celdas solares en EUA, mientras que en 1999, se generaron 76,787 kilowats/hr. En el año 1999, el consumo de energía en EUA fue de 7.2×10^{13} BTU que es el equivalente a 0.08 % anual de la energía total utilizada^[3]. Sin embargo, hoy en día el uso de las celdas solares para la producción de energía eléctrica sigue siendo reducida en comparación con la producción de energía eléctrica utilizando hidrocarburos.

Hoy en día se buscan energéticos que puedan remplazar a los combustibles fósiles, ya que estos producen una gran variedad de contaminantes atmosféricos además de que su disponibilidad es limitada. Existen diversos energéticos los cuales cumplen con algunas de estas características entre los cuales el más prometedor es el hidrógeno.

La producción de hidrógeno por métodos foto catalíticos se basa al igual que las celdas solares en los efectos foto voltaicos de los materiales utilizados. Sin embargo, como se verá posteriormente existen algunas diferencias que lo hacen un proceso mucho más complejo que la producción de energía eléctrica por medios fotovoltaicos.

Es posible producir hidrógeno utilizando celdas solares acopladas a una celda electrolítica, sin embargo, este proceso tiene poca eficiencia. Por este motivo surge la idea de tener un solo sistema en donde los electrones producidos por el efecto fotovoltaico sean transferidos a través del foto catalizador para la electrólisis del agua, haciendo así la producción de hidrógeno mucho más eficiente.

Para resolver este problema, diversos materiales se están investigando entre los cuales están principalmente los óxidos de los metales de transición, el silicio y los compuestos de galio-arsénico. Los materiales más investigados son: el dióxido de titanio^[4-7] el óxido de zinc^[4, 8, 9], los óxidos de cobre^[10] y los óxidos de

hierro principalmente. Sin embargo, hay una gran cantidad de metales de transición que podrían tener buenas propiedades fotocatalíticas y no han sido investigados a profundidad.

No existen métodos o modelos que puedan predecir los efectos foto catalíticos y las propiedades semiconductoras de los materiales, por lo cual se tiene que recurrir a la investigación experimental de estos materiales.

En el afán de buscar mejores materiales foto catalíticos para la producción de hidrógeno se han desarrollado diversas técnicas de investigación para encontrar de una manera más rápida mejores materiales. La química combinatoria es una de estas herramientas que se ha desarrollado para producir un gran número de fotocatalizadores en un lapso de tiempo muy pequeño.

Por todo lo anterior, en esta tesis se decidió estudiar la síntesis de fotocatalizadores a partir de películas de el óxido de cobalto (II, III), ya que este semiconductor tiene propiedades de absorción del luz con longitudes de onda menores a los 700nm, los potenciales de oxidación y reducción del agua son cercanos a las posiciones de las bandas de valencia y conducción del óxido de cobalto (II,III). Debido a estas propiedades el óxido de cobalto(II,III) es un buen prospecto como un material fotoactivo para la producción de hidrógeno.

3 Antecedentes

3.1 Hidrógeno

3.1.1 El Hidrógeno como Energético

Hoy en día, la búsqueda de fuentes alternas de energía es de gran importancia, ya que en un futuro no muy lejano se tendrá una crisis de petróleo. El petróleo juega un papel muy importante en la sociedad no solamente como un energético sino como una materia prima de muchísimos productos como: plásticos, aceites, solventes y demás derivados.

Además de los problemas futuros de escasez de petróleo hoy en día tenemos graves problemas ambientales por la utilización de combustibles fósiles. Un motor de combustión interna emite 150 veces más carbón a la atmósfera que una celda de combustible que utiliza hidrógeno.

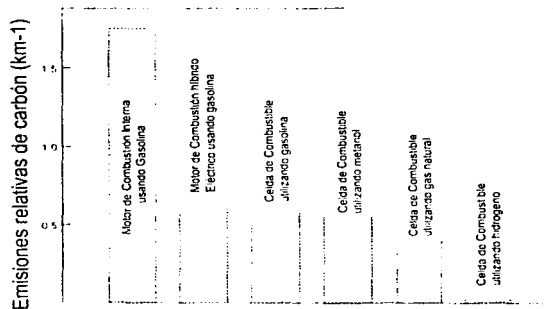


Figura 1 Emisiones relativas de carbón por tipo de combustible₍₁₎

Los problemas ambientales de las grandes ciudades de todo el mundo podrían ser resueltas con la incorporación de combustibles que después de la combustión produzcan una menor cantidad de contaminantes atmosféricos como lo son el CO, CO₂, NO_x e hidrocarburos.

El hidrógeno como combustible no solamente ofrece ventajas ecológicas ya que es un combustible limpio, sino que además se puede producir en cantidades ilimitadas. Esto se debe a que se puede utilizar el agua y energía solar como materias primas para su producción, por lo cual ambas pueden obtenerse con relativa facilidad. Es un recurso renovable, ya que el producto de combustión es agua. Desde el punto de vista energético es mucho más favorable su combustión que cualquier hidrocarburo, ya que este tiene 2.5^[11] veces mayor calor de combustión que los hidrocarburos comúnmente empleados y casi 5 veces más que el etanol y metanol^[11]. Su eficiencia termodinámica es el doble que los combustibles formulados a base de petróleo^[11].

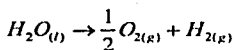
Sin duda alguna, el hidrógeno parece ser el combustible más prometedor al menos a mediano plazo, ya que como se mencionó anteriormente, este no contamina y proviene de una fuente renovable. Sin embargo, surge la pregunta: ¿porqué si es tan maravilloso, no lo estamos utilizando hoy en día?

El hidrógeno generado a partir de agua se genera por fotoelectrólisis en donde se llevan a cabo las siguientes semirreacciones cuando el semiconductor es irradiado por un fotón con la suficiente energía:

$2h\nu \rightarrow 2e^- + 2h^+$ Irradiación del fotón sobre el semiconductor para

$2h^+ + H_2O_{(l)} \rightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H^+$ producir par electrón hoyo.

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ Semirreacción anódica y catódica respectivamente.



Reacción de electrólisis del agua

La reacción de electrólisis del agua es endotérmica y requiere de 237 KJ/mol de energía para que se pueda llevar a cabo.

Debido a que el agua no absorbe los fotones del espectro solar (300-800nm) la descomposición directa del agua por luz visible no es práctica. Energéticamente parece relativamente sencillo fotoelectrolizar el agua, ya que teóricamente solamente se necesita 1.23 V para que esta reacción (fotoelectrólisis) se lleve a cabo. Sin embargo, esto no es cierto, ya que se necesita un sobre potencial para la producción de oxígeno en la electrólisis de agua, debido a que termodinámicamente esta reacción es menos favorable que la reducción del protón para producir hidrógeno molecular.

3.1.2 El hidrógeno como materia prima en la industria

El hidrógeno además de ser uno de los mejores energéticos conocidos, es una materia prima indispensable a nivel industrial. Sus usos más importantes son: la desulfuración y el hidrotratamiento, así como la producción de productos químicos como toluendiamina, peróxido de hidrógeno, amoníaco, productos farmacéuticos, metanol y otros alcoholes entre muchos otros.

En la tabla a continuación se puede ver la demanda de hidrógeno en billones de pies cúbicos por año^[12].

Mercado	Consumo en 1994	Consumo en 2000
Procesos químicos	82	128
Electrónica	9	15
Procesamiento de alimentos	4	5
Siderurgia	3	4
Otros	13	17
Total	111	169

Tabla I Demanda de H₂ (en billones de ft³)^[12]

En la Industria química el 40% del hidrógeno es utilizado en las plantas de amoníaco, en la industria siderurgica se utiliza para "annealing" de metales. En la industria de la electrónica se utiliza para la producción de componentes electrónicos basados en silicón.

3.1.3 Producción de hidrógeno en la actualidad

Hoy en día el hidrógeno se produce mediante el uso de combustibles fósiles por lo cual uno de los productos secundarios es CO_2 . En 1988 el 48% de la producción de hidrógeno mundial fue producida utilizando gas natural, el 30% utilizando petróleo, el 18 % usando carbón y el 4 % por electrólisis.

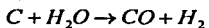
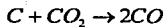
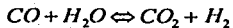
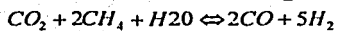
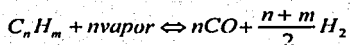
La producción de CO_2 es dependiente de cada uno de los combustibles utilizados. En la siguiente tabla se muestran el cociente de CO_2 producido y H_2 producido^[12].

CO_2/H_2	Tecnología
0.25	Reformación de metano
0.31	Reformación de pentano
0.33	Oxidación parcial de metano
0.59	Oxidación parcial de aceites pesados
1	Oxidación parcial de carbón

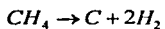
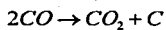
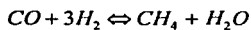
Tabla 1 Producción de hidrógeno por reformación de gas natural^[12]

La reformación de gas natural es uno de los procesos más utilizados para la producción de hidrógeno y monóxido de carbono. Este proceso consiste en alimentar hidrocarburos livianos (específicamente metano y etano) provenientes de gas natural con una corriente de vapor a temperaturas mayores a los 800 °C sobre un catalizador de níquel soportado en un material refractario como α -alúmina. Posteriormente el monóxido de carbono se hace reaccionar con agua para formar dióxido de carbono e hidrógeno.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Sin embargo, también pueden ocurrir ciertas reacciones indeseadas como lo son:



Posteriormente se separa el hidrógeno de la mezcla de reacción. Esto se puede hacer por diversos métodos, uno de los más comunes es el uso de un sistema PSA (Pressure Swing Adsorption) es una alternativa al uso de solventes para remover el CO_2 y la unidad desmetanizadora.

A continuación, se muestran algunos diagramas de proceso que ilustran una planta de producción de hidrógeno por reformación de gas natural^[12, 13].

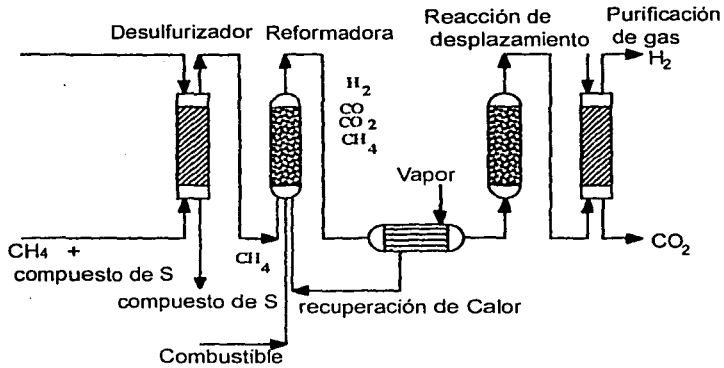


Figura 2 Diagrama de proceso para la producción de hidrógeno por reformación de gas natural^[13]

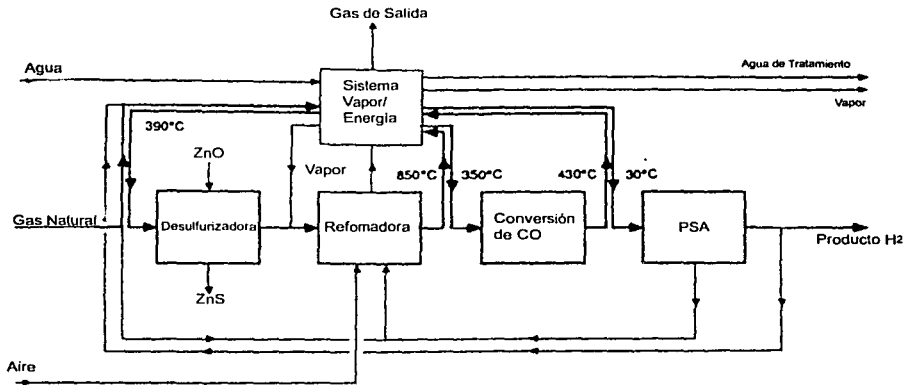


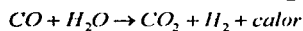
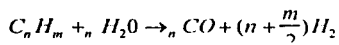
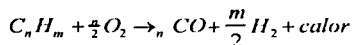
Figura 3 Diagrama de proceso para una planta reformadora de gas natural^[12].

La reformación de gas natural solamente es utilizada con combustibles los cuales son mas ligeros que las naftas. Sin embargo, en muchas ocasiones se utilizan combustibles mucho más pesados, por lo cual se han desarrollado otros

procesos para la producción de hidrógeno con componentes más pesados que el petróleo. En estos procesos es posible utilizar residuos de procesos petroquímicos con alto contenido de azufre o algún metal.

Este proceso utiliza presiones moderadas y el uso de catalizadores dependerá del combustible utilizado. Las temperaturas que se emplean pueden variar de 600 a 1300 °C. Con la incorporación de catalizadores se tendrán temperaturas de 600 °C. Este proceso consiste en 3 pasos principales. Primero se genera el gas de síntesis, posteriormente se produce la reacción de desplazamiento y por último se tiene la separación y purificación de los productos.

En la primera etapa se produce la oxidación parcial del carbón para formar CO, posteriormente la reacción de desplazamiento se da a temperaturas mayores de 1200 °C. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Si el combustible contiene azufre y otros productos indeseados se tendrá que remover el H₂S y demás subproductos generados. Una mezcla típica de efluente del reactor de desplazamiento es 46 % en volumen de hidrógeno, 46% de CO, 6 % de CO₂, 1 % de CH₄ y 1% de N₂.

A continuación se muestra un diagrama de proceso de una planta de reformación de cortes pesados.

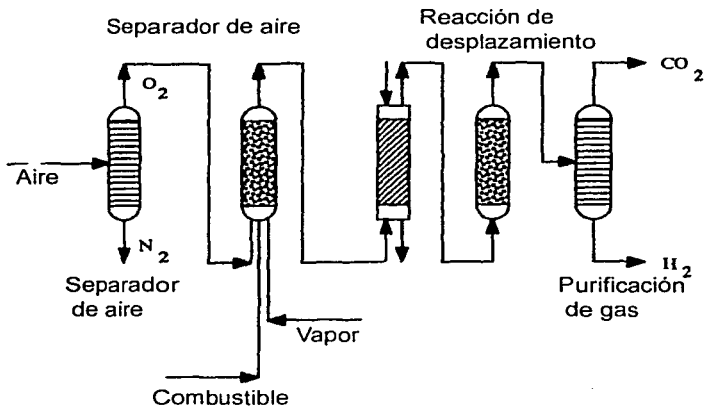


Figura 4 Diagrama de proceso para la producción de hidrógeno por reformación de cortes pesados.^[13]

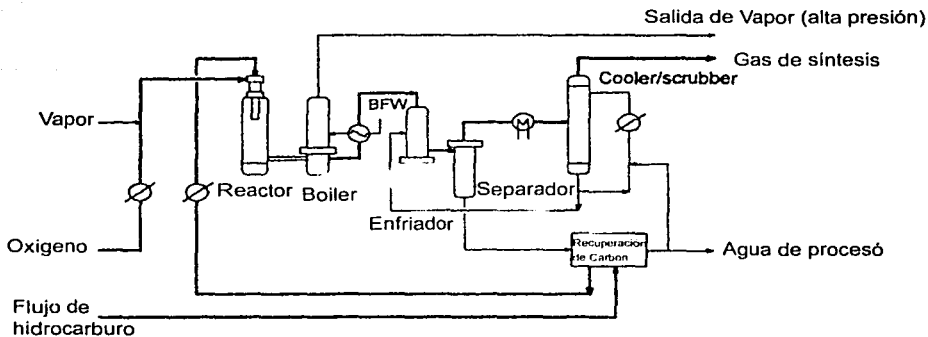


Figura 5 Diagrama de proceso simplificada para una planta reformadora de combustible pesados.^[12]

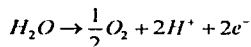
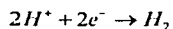
Este proceso tiene una eficiencia usualmente en un intervalo de 50%^[14] a 70%^[12]. Sin embargo, la eficiencia de la reformación de gas natural es de 80%.

Existen otros métodos para la producción de hidrógeno los cuales están basados en la utilización de carbón como es el método de gasificación de carbón y la producción de hidrógeno con coque.

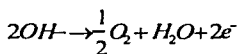
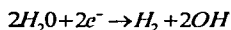
3.1.4 Producción Electroquímica

La producción electroquímica del hidrógeno se basa en los potenciales de oxidación y de reducción del agua. Partiendo de que los productos de disociación del agua (H^+ y OH^-) son atraídos eléctricamente a los electrodos metálicos los cuales están conectados a una fuente electromotriz. El cátodo dona electrones a los protones de la disolución (H^+), combinándose con otro átomo de hidrógeno convirtiéndose en hidrógeno molecular. Por otra parte, en el ánodo, el agua cede un electrón para convertirse en un radical OH^\cdot ó un ion peróxido y posteriormente convertirse en oxígeno molecular.

En medio ácido las semirreacciones que se llevan a cabo son:



Mientras que en medio básico las semirreacciones que se llevan a cabo son:



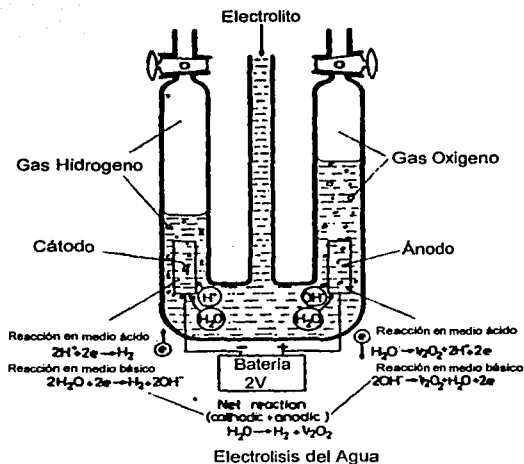
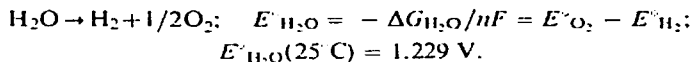


Figura 6 Diagrama de un electrolizador de agua^[15].

Para producir hidrógeno y oxígeno se necesita una fuerza electromotriz mayor a 1.23 V que es la energía necesaria para llevar a cabo las dos semirreacciones que se indican anteriormente (pagina anterior).



Sin embargo, se necesita un exceso de potencial para llevar a cabo la reacción, ya que hay que tomar en cuenta las pérdidas que se dan debido al electrolito y los electrodos, así como el sobre potencial que se necesita para que la reacción sea más rápida. Este exceso de potencial se puede ilustrar en la siguiente gráfica.

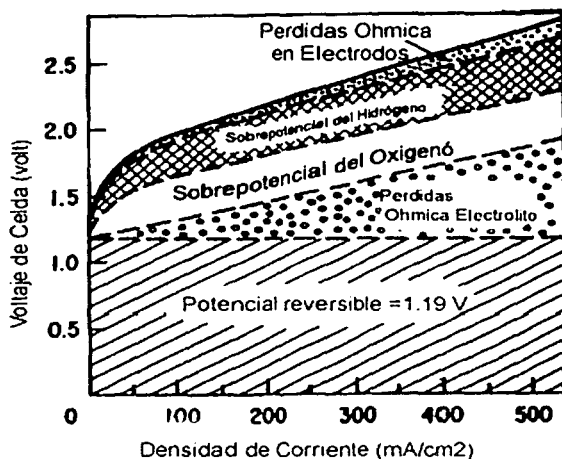


Figura 7 Componentes del voltaje entre los electrodos^[16], en la electrólisis del agua.

Típicamente en estos sistemas se utiliza un cátodo de acero, en algunos casos se tiene una capa de platino negro para reducir el sobre potencial necesario para la producción de hidrógeno. El ánodo puede ser níquel o níquel acero. Sin embargo, se está trabajando sobre nuevos materiales ya que en algunos casos el ánodo sufre oxidación y su conductividad disminuye. Algunos materiales que están bajo investigación son el óxido de cobalto-níquel^[17-20], el lantano y algunos de sus óxidos ternarios.

Para producir hidrógeno a nivel comercial se han desarrollado diversos procesos, entre los más importantes son: La electrólisis a altas temperaturas del

vapor de agua, el método de membrana electro-conductiva por gasificación de carbón y la gasificación de carbón acoplada a electrólisis a alta temperatura.

La electrólisis de vapor de agua a altas temperaturas tiene ciertas ventajas sobre el uso de electrólisis de agua en estado líquido, se necesita un menor potencial, no se requiere de un medio ácido o básico para la electrólisis ya que el mecanismo de conducción ocurre por medio iónico en vez de por el medio electrolítico. La diferencia principal entre estos dos métodos radica en la fase en que se tienen los reactivos así como las condiciones de operación.

Si se aplica la segunda ley de la termodinámica se tiene que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = ZFE$$

$$E = \frac{\Delta H - T\Delta S}{ZF}$$

En donde ΔG es la energía libre de Gibbs para la descomposición del agua. ΔH es la entalpía de descomposición del agua, T es la temperatura absoluta, ΔS es la entropía del agua, E es el voltaje de la celda y F es la constante de Faraday, Z es la cantidad de electrones necesarios para producir una mol de H_2 .

Como se puede ver es posible disminuir la cantidad de energía eléctrica necesaria si aumentamos la temperatura. Otra ventaja que se tiene al utilizar mayores temperaturas de operación reside en la disminución del sobre potencial en los electrodos. Sin embargo, dado que la reacción se da en fase gaseosa, los materiales utilizados para los electrodos son diferentes a los comúnmente

utilizados en celdas electroquímicas para fase líquida. Los óxidos metálicos como el ZrO_2 , Y_2O_3 y el Co_2O_3 son comúnmente utilizados. Debido a que estos materiales son porosos se puede tener electrodos con áreas muy grandes. El vapor es alimentado en una cara del conductor iónico y al aplicar una corriente, el hidrógeno es formado en el cátodo mientras que los iones de oxígeno migran hacia el ánodo a través del conductor iónico para formar oxígeno molecular.

El combustible utilizado con mayor frecuencia es el carbón, el rendimiento de estas celdas va del 50% al 90% con una eficiencia cercana al 38%, un 3 o 4 % mayor a la eficiencia de la electrólisis del agua generada a temperatura ambiente.

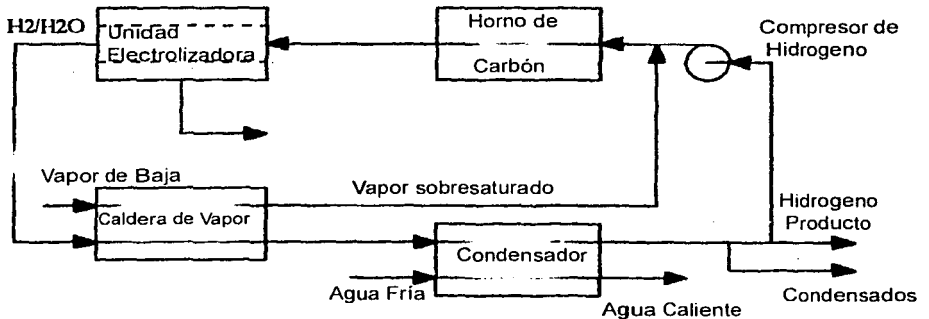


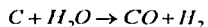
Figura 8 Diagrama de proceso de una planta de electrólisis a alta temperatura^[13].

Existen diversos métodos los cuales incorporan el uso de carbón para la producción de hidrógeno. Entre los más utilizados se encuentra el método de

membrana electro conductiva para la producción de hidrógeno por gasificación de carbón acoplada a electrólisis a alta temperatura.

El método de membrana electro conductiva para la producción de hidrógeno por gasificación de carbón consiste en el tratamiento de carbón para producir dióxido de carbono e hidrógeno. Este proceso es muy parecido a la reformación de hidrocarburos pesados, sin embargo, debido a ciertas modificaciones que se verán a continuación es innecesario remover las impurezas de azufre antes de realizar la reacción de desplazamiento.

Primeramente se genera monóxido de carbono a partir de carbón y vapor de agua.



Posteriormente se procede con la reacción de desplazamiento para producir dióxido de carbono e hidrógeno.

La reacción catódica es la siguiente: $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$

La reacción anódica es la siguiente: $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$

Dando la reacción: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Cuando el vapor de agua pasa de un lado de la membrana al otro se dará la adición de los electrones llevando a cabo la reducción de los iones hidrónio a hidrógeno molecular y liberando el ion oxígeno en la membrana. Los iones oxígeno migrarán hacia el otro lado de la membrana en donde reaccionarán con el

monóxido de carbón dando la reacción de oxidación para producir el dióxido de carbono.

Las condiciones de operación de esta celda son una temperatura de 1000 °C, presión parcial de oxígeno 10^{-8} atm y un voltaje de 0.63 V. Cabe señalar que no es necesaria la utilización de un voltaje para que se lleve a cabo la reacción. Sin embargo, al aplicar un voltaje entre los electrodos se compensará por las pérdidas debidas a la residencia de los electrodos y la membrana.

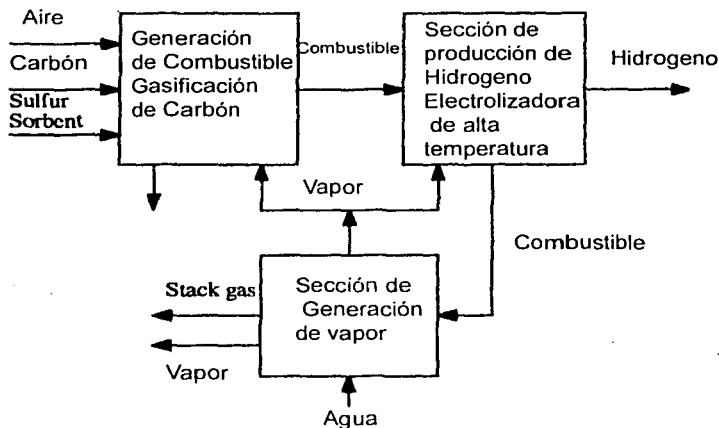


Figura 9 Diagrama de proceso para la producción de hidrógeno por carbón y una reacción electroquímica de desplazamiento ^[13].

Esta última reacción depende de las características de los materiales usados para el cátodo y el ánodo, ya que estos materiales no solamente tienen que ser capaces de transferir los iones oxígeno mientras que simultáneamente

transfieran la carga, sino que deben de ser químicamente resistentes a las impurezas y deben de tener un espesor muy bajo para que las pérdidas de potencial a través de la membrana no sean muy altos.

3.2 Materiales Semiconductores

Debido a que todos los materiales conocidos para la fotoelectrólisis del agua son semiconductores es de gran importancia saber como funcionan estos materiales, así como sus limitaciones. Para poder entender a los semiconductores es necesario conocer diversos conceptos como estructura electrónica, modelos de enlace, etc. En esta sección se darán en forma muy abreviada algunos de los conceptos necesario para entender algunas de las propiedades de los semiconductores que hacen que puedan funcionar como fotocatalizadores.

3.2.1 Definiciones

A continuación se definen ciertos conceptos que son necesarios para entender la teoría de bandas y los semiconductores.

La energía de Fermi corresponde a la energía que tienen los electrones con respecto al nivel de vacío (nivel energético en donde los electrones se fugan del átomo en un sólido). Otra forma de decirlo puede ser que la energía de Fermi es la mayor energía que los electrones pueden tener a $T = 0$ K. En un metal la energía de Fermi es simplemente la energía que tiene un electrón en la última capa de valencia. Es posible calcular la distribución de la energía en las bandas utilizando la ecuación de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_f)/KT]} \quad [21]$$

En donde $f(E)$ es la fracción de los niveles con energía E que están siendo ocupados. E_F es la energía de Fermi, considerando que $E=E_F$ cuando $f(E)=0.5$. se tiene que:

$$E_{F_0} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3Z}{8\pi} \right)^{2/3} \quad [22]$$

En donde E_F es la energía de Fermi, h es la constante de Planck, Z es el número de electrones por unidad de volumen y m es la masa del electrón.

Sin embargo, para los semiconductores no es tan sencillo encontrar su energía de Fermi. Una aproximación puede ser que la energía de Fermi se encuentre a la mitad de la distancia de separación entre la banda de valencia y la banda de conducción.

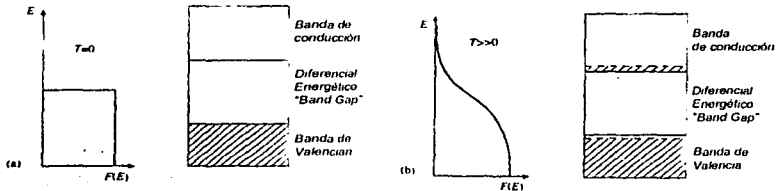


Figura 10 Distribución de la Energía en un semiconductor a 0 K y a una temperatura mayor^[22]

La función de trabajo (ϕ) es la energía que se necesita dar a un electrón, que se encuentra en un nivel energético igual a la energía de Fermi, para que este pueda escapar del material a 0 K (llegar al nivel de vacío).

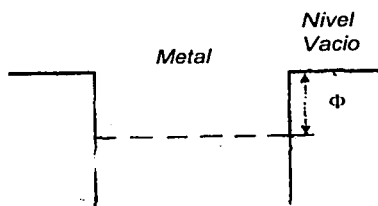


Figura 11 Función de Trabajo.

3.2.2 Teoría de bandas

La teoría de bandas trata de explicar las propiedades electrónicas de sólidos, de forma similar a como lo hace la teoría de orbitales moleculares, pero ahora al tener un sólido periódico, no se tendrán niveles discretos de energía sino "bandas" de energía permitida para los electrones. Uno de los principales intereses en sólidos periódicos es el conocer la posición de la banda de valencia y la banda de conducción y así poder conocer la separación energética entre estas "Band Gap".

La formación de la banda de valencia y la banda de conducción dependen del tipo de enlace que las moléculas tienen, así como las interacciones entre los átomos vecinos. Debido a esto existen diversos modelos para calcular estas propiedades, aunque, la mayoría de estos son bastante complejos.

Si tomamos por ejemplo el litio, tenemos que solamente tiene un electrón en su capa de valencia ($2s^1$). Cuando interaccionan dos átomos, los orbitales "s" se combinan para dar dos orbitales ahora moleculares, uno de estos eleva su energía mientras que el otro disminuye, por lo cual si tenemos 2 átomos de litio esto dará lugar a un enlace σ y a uno de antienlace σ^* . Los niveles de enlace son de mayor estabilidad que los de antienlace. Para una molécula de Li_2 , se tendrán únicamente dos niveles discretos de energía, pero si se tiene una red periódica de átomos de litio, los orbitales moleculares formados tendrán una energía muy

parecida aunque no idéntica según la distribución de Boltzman, lo que genera la unión de los orbitales atómicos para dar un continuo, es decir, una banda.

La diferencia de energía entre la banda con electrones y la que está vacía, es fundamental para las propiedades del sólido, si la diferencia es muy grande se tratará de un aislante eléctrico y si es nula, será un conductor. El caso intermedio se trata de un semiconductor.

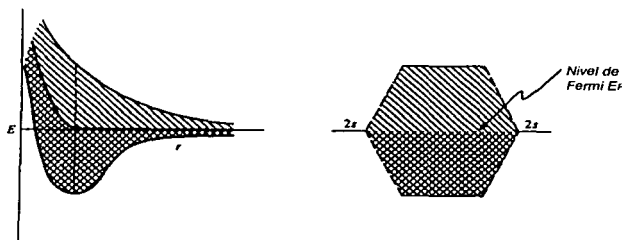


Figura 12 Diagrama de los niveles energéticos de un átomo de litio^[2,1]

Ahora bien si se toma un sólido iónico el enlace es proporcionado por la transferencia de los electrones del metal al anión (que tiene mayor electronegatividad). El modelo iónico predice que la banda de valencia se formará con los orbitales de mayor energía ocupados del anión, mientras que la banda de conducción se formara con los orbitales de menor energía del metal. Debido a que cada ion tiene una configuración electrónica muy cerrada en los electrones de valencia dará como resultado que las bandas estén totalmente llenas o vacías. Debido a esto se tiene que no habrá lugar para mover electrones entre las bandas, por lo cual esto los hace muy buenos aislantes. Sin embargo, si se tiene metales

de transición esto ya no es cierto dado que se pueden tener niveles de valencia d parcialmente ocupados.

En la siguiente figura se muestran gráficamente los cálculos realizados para un cristal de cloruro de sodio. En la parte a) se muestra el cálculo de la energía de unión por medio de electrones libres; b) iones en la red de Madelung; c) corrección por polarización electrostática debido al cambio electrónico de cada una de las especies: d) creación de las bandas debidas al superposición de orbitales.

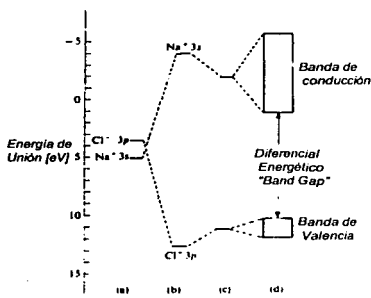


Figura 13 Cálculos realizados para un cristal de cloruro de sodio. En la parte a) se tiene el cálculo por medio de electrones libres; b) iones en red de Madelung; c) corrección por polarización electrostática debido al cambio electrónico de cada una de las especies; d) creación de las bandas debidas a la superposición de orbitales^[21]

En el caso de los sólidos con enlaces covalentes, la determinación de las bandas de conducción y valencia es más complicada, ya que este depende del tipo de hibridación que se tiene el cual depende del modelo utilizado para describir la unión entre los átomos. Por ejemplo, una hibridación sp^3 correspondería a un sólido tetraédrico. En este caso, la banda de valencia está compuesta de la

combinación de los enlaces híbridos de enlace de los átomos adyacentes y la banda de conducción a su vez con los híbridos de antienlace*.

Mientras los orbitales se superponen se da la formación de las bandas en cada nivel atómico con combinación de enlaces hacia abajo y con combinación de antienlaces hacia la parte superior de la banda. Si las interacciones de enlaces son débiles se tendrá una banda inferior la cual puede contener 2 electrones por átomo y una banda superior "p" la cual puede contener hasta 6 electrones. En un cierto momento estas dos bandas se cruzarán dando una configuración s^2p^2 . Sin embargo, si se dan interacciones más fuertes se tendrá que hay una separación entre la banda inferior de enlace y la banda superior de antienlace.

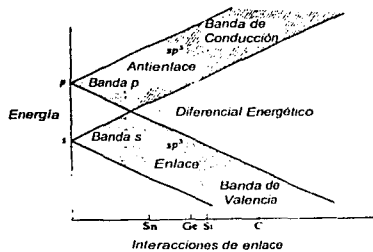


Figura 14 Bandas de energía para sólidos con configuración tetraédrica en función de la fuerza de enlace entre átomos^[21].

No obstante, no todos los sólidos se comportan como iónicos o como covalentes, por lo cual también existen modelos para calcular las bandas de este tipo de sólidos, como son el modelo heteropolar de enlace^[21].

En el caso de los metales de transición se tiene ciertos modelos, ya que hay que considerar la característica de que tienes niveles de energía parcialmente llenos lo cual da una gran variedad de propiedades electrónicas.

Existen mucho otros modelos para la predicción y el cálculo de las bandas de valencia de los sólidos, algunas de estas son el Modelo de Kroinig-Penney y el Modelo de Zimian^[22].

3.2.3 Semiconductores

Hay materiales en los cuales las bandas están muy cercanas por lo cual la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es muy sencilla (como en el caso de los metales). Sin embargo, si las bandas están muy separadas como en el caso del cloruro de sodio, figura 13, se tiene que este material se comporta como un aislante. Sin embargo, el caso en que las bandas están lo suficientemente lejos para hacerlo un mal conductor pero no tan lejanas para hacerlo un buen aislante. A este material se denomina semiconductor.

Existen básicamente dos tipos de semiconductores: los intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son aquellos que sus propiedades electrónicas se deben al material en si, mientras que en los extrínsecos estas propiedades dependen de interferencias externas que han cambiado las propiedades del material.

3.2.3.1 Materiales intrínsecos y extrínsecos

Los materiales intrínsecos se caracterizan porque la energía de Fermi está a la mitad del "Band Gap". Cabe señalar, que la energía promedio de Fermi se encuentra en un nivel energético prohibido. Si se calcula la cantidad de electrones que se tienen en un semiconductor intrínseco como por ejemplo silicio a temperatura ambiente, se tiene que solamente 1 de cada 10^{13} átomos contribuye

con un electrón a la conducción^[22]. También, se caracterizan porque el número de electrones en la banda de conducción es igual al número de hoyos que se tiene en la banda de valencia.

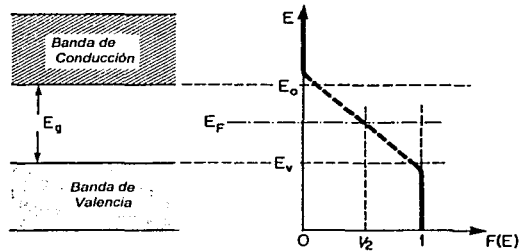


Figura 15 Diagrama esquemático para la distribución de la energía de Fermi para un semiconductor intrínseco a $T > 0 \text{ K}$ ^[24]

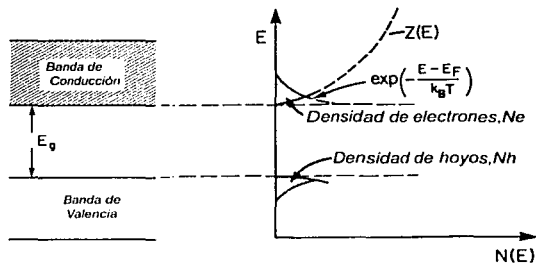


Figura 16 Diagrama representando la densidad de electrones y de hoyos en un semiconductor intrínseco^[24].

Generalmente se tiene mucho mayor interés en semiconductores extrínsecos dado que controlando la cantidad de impurezas es posible fabricar materiales con las características deseadas, mientras que en los intrínsecos las propiedades están fijas debido a las propiedades inherentes del material.

Un átomo de silicio, tiene 4 electrones de valencia, en una red cristalina con estos átomos y se introducen elementos del grupo 15 (impurezas) como lo podrían ser antimonio, arsénico o fósforo; estos elementos tienen 5 electrones en su capa de valencia. Como se han introducido estas impurezas, las cuales han remplazado a un átomo de silicio en la red cristalina, ésta cuenta con una carga neta diferente de cero como se puede ver en la figura 17.

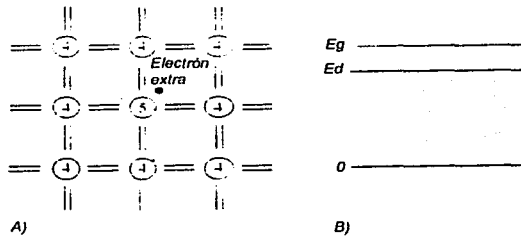


Figura 17 A) El electrón extra perteneciente a la impureza del grupo 15 tiene un fuerza de enlace mucho menor en comparación con los otros átomos. B) esto es equivalente a que el nivel del donador esté más cercano a la banda de conducción ^[22].

Las impurezas utilizaran 4 de sus 5 electrones de valencia para formar enlaces covalentes, estos átomos tendrán una configuración de gas noble, no obstante, tienen un electrón en exceso el cual está unido al átomo débilmente. Debido a esto, este electrón necesita una cantidad de energía menor a la energía de Fermi para saltar de la banda de valencia a la banda de conducción. Típicamente se necesitan 10^{-2} eV a temperatura ambiente para mover el electrón a la banda de conducción. Este fenómeno se conoce como un electrón donado por

un átomo de impureza. Una forma de estimar el nivel energético del átomo donador es utilizando la siguiente ecuación:

$$E = \frac{-me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

En donde m es la masa del electrón, " e " es la carga del electrón, h es la constante de Planck, y ϵ_0 es la permisividad eléctrica en el vacío.

Ahora bien, también se pueden incluir impurezas que tengan un menor número de electrones como es el caso de los elementos del grupo 13 de la tabla periódica como son el aluminio(Al), el indio(In) y el boro(B) entre otros. En este caso como se puede ver en la siguiente figura falta un electrón, es decir, se tiene un hoyo. En este caso no hay un donador sino un aceptor. En el caso de las impurezas del grupo 2, falta un electrón de enlace esto quiere decir que tenemos un hoyo, el cual será llenado por cualquier electrón con suficiente energía para llegar a este lugar energético, figura 18 A). La representación de las bandas con un nivel de un aceptor^[22] se esquematiza en la figura 18 B).

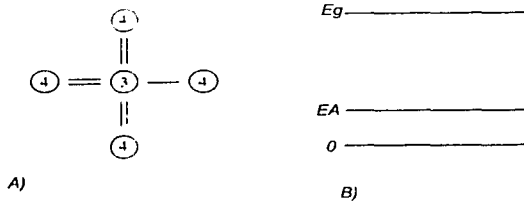


Figura 18. Esquema de un semiconductor con impurezas con electrones en defecto^[22].

Normalmente en un semiconductor real hay donadores y átomos que acepan electrones. Un tipo de estas impurezas es la que domina en el semiconductor, si en el material los electrones son los transportadores de carga, este se denomina tipo "n". Un material que tenga hoyos como transportador de carga se llama tipo "p". Si se tiene silicio con 10^{20} átomos de indio por metro cúbico este será material tipo "p", pero si le agregamos 10^{21} átomos de fósforo se obtiene un material tipo "n", dado que hay suficientes electrones para llenar los hoyos y electrones de sobra para poblar la banda de conducción. Si se tienen impurezas menores a 1 átomo en 10^6 átomos de silicio el cambio de propiedades en el material es prácticamente nulo.

Cuando en un semiconductor se han introducido impurezas, la energía de Fermi se desplaza dependiendo del tipo, ya sea "p" ó "n". Si es tipo "n" la banda de conducción tendrá más electrones que hoyos en la banda de valencia, por lo tanto la energía de Fermi deberá estar entre el nivel energético del donador y la banda de conducción. Con el aumento de la temperatura el "Band Gap" disminuye hasta llegar a un valor $E_g/2$ que es el nivel que tiene un semiconductor intrínseco (figura 19). Ahora bien, para un material tipo "p" el "Band Gap" estará entre la banda de valencia y el nivel del aceptor. Esto se puede ver en la figura 20.

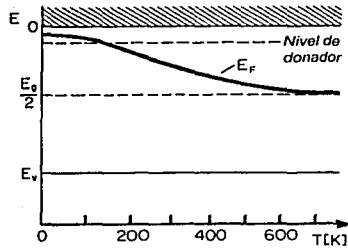


Figura 19 Nivel de Fermi para un semiconductor tipo "n" y el nivel del donador ($N_d=10^{16}$ átomos/cm³)^[24].

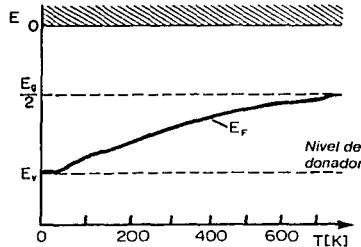


Figura 20 Nivel de Fermi para un semiconductor tipo "p" y el nivel del donador ($N_d=10^{16}$ átomos/cm³).

La energía de bandas de un semiconductor se puede determinar por medio de métodos ópticos de absorción. La siguiente ecuación representa la energía entre las bandas.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

En donde " α " es el coeficiente de absorción, " h " es la constante de Planck, " ν " es la frecuencia de la luz, " A " es una constante y " E_g " es la energía entre las bandas $n=0.5$ para una transición directa y $n=2$ para una transición indirecta.

Una transición directa entre bandas se refiere a la absorción de un fotón en el cual el momento del fotón (h/λ) es constante en comparación con el momento del cristal (h/a), en este caso se tiene una colisión entre un fotón y un electrón. Para el caso de la transición indirecta se tiene que la absorción de un fotón con una energía muy similar a la del "Band Gap" no es posible. Sin embargo esta será posible si un fonon aporta el momento necesario al electrón, por lo cual para este caso se necesita una colisión de tres cuerpos (fotón, electrón, "fonon"). Se tendrá que la absorción será mucho menor para un semiconductor con un "Band Gap" indirecto que para un semiconductor con una transición directa en su "Band Gap".

3.2.3.2 Uniones

3.2.3.2.1 Uniones metal-metal

Cuando se ponen en contacto dos metales con funciones de trabajo distintas los electrones del estado energético mayor cruzarán hacia el metal con un estado energético menor (función de trabajo más grande), por lo cual se tendrá un exceso de hoyos en el estado energético más grande y un exceso de electrones en el de menor energía. Esto dará como resultado un campo eléctrico el cual promueve que los electrones se muevan del nivel de menor energía al nivel de mayor energía. Se dará un equilibrio dinámico cuando el número de electrones que se intercambien entre los metales sea el mismo.

La diferencia energética entre los dos metales estará dada por la resta de las funciones de trabajo de éstos; a esta diferencia energética se conoce como el potencial de contacto.

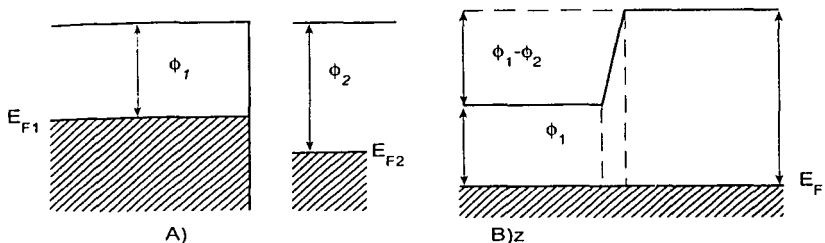


Figura 21. Diagrama representando las función de trabajo de dos metales, A) antes de que entren en contacto, B) cuando estos están en contacto^[22]

3.2.3.2 Uniones entre Metal y Semiconductor

Existen básicamente dos tipos de uniones entre los semiconductores y los metales. El primer tipo de unión es un contacto de rectificación o barrera potencial de Schottky y el segundo es un contacto óhmico.

Para poder entender las uniones entre metales y semiconductores es de gran importancia entender el concepto de la capa de agotamiento "depletion". Un semiconductor tipo "n", el cual está cargado negativamente, repelerá a los electrones libres que se encuentran cercanos a la superficie, dejando donadores positivos (hoyos). Normalmente este tipo de comportamiento se ilustra por medio de una curvatura en las bandas como se muestra a en la figura 22. Ahora bien, un semiconductor "p" que esté cargado positivamente en su superficie, los hoyos se repelen hacia el interior del sólido y las bandas tendrán una curvatura hacia abajo.

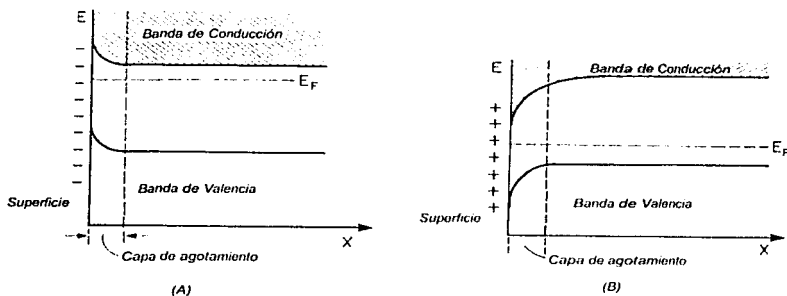


Figura 22 A) Diagrama de bandas para un semiconductor tipo "n", el cual ha sido negativamente cargado en su superficie. B) Diagrama de banda para un semiconductor tipo "p" el cual ha sido cargado positivamente en su superficie^[24]

3.2.3.2.1 Unión de rectificación

En un metal y semiconductor tipo "n" que están unidos, la energía de Fermi del metal es menor que la energía de Fermi del semiconductor ($\phi_M > \phi_S$), los electrones del semiconductor bajarán hacia el metal hasta que las energías de Fermi se encuentren en equilibrio. Como consecuencia del movimiento de los electrones el metal se encontrará cargado negativamente y se dará la formación de una barrera potencial como se puede ver en la figura 23 y tendrá como resultado que las bandas en el semiconductor tendrán una disminución de $\phi_M - \phi_S$.

Cuando se llega al equilibrio los electrones que viajan entre el semiconductor y el metal viajan a través de la barrera potencial, esto resultará en un flujo de electrones al cual normalmente se conoce como corriente de difusión. Si un electrón y un hoyo se han creado cerca de la zona de agotamiento por medio térmico, el electrón que ha sido creado en la banda de conducción será transportado hacia abajo de la barrera potencial mientras que el hoyo en la capa de valencia será transportado hacia arriba y esto originará una corriente de deriva "drift".

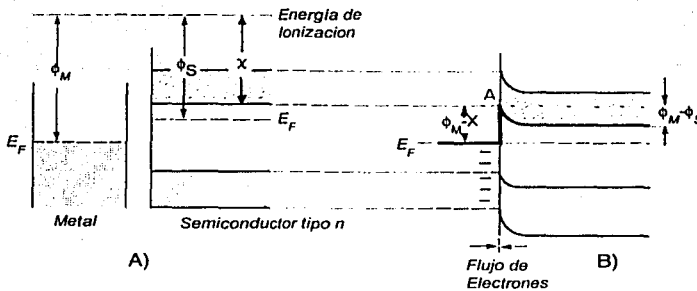


Figura 23 Diagrama de la energía de bandas para un semiconductor tipo "n". A) Diagrama antes del contacto entre el metal y el semiconductor.^[24] B) Diagrama después del contacto entre el metal y el semiconductor^[24]

Para el caso de un semiconductor tipo "p" el cual está en contacto con un metal y $\phi_M < \phi_S$ los electrones se mueven del metal hacia el semiconductor, dejando al metal cargado positivamente y al semiconductor negativamente. Este efecto dará una curvatura hacia abajo de las bandas como se puede observar en al figura 24.

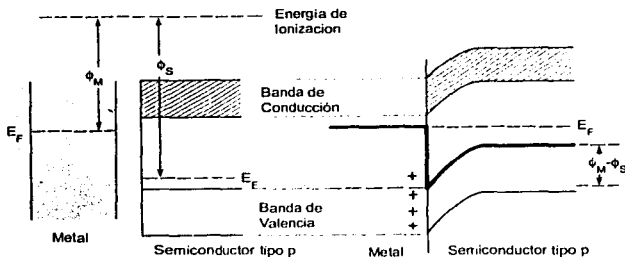


Figura 24 Diagrama de la energía de bandas para un semiconductor tipo "p". A) Diagrama antes del contacto entre el metal y el semiconductor.^[24] B) Diagrama después del contacto entre el metal y el semiconductor^[24].

Si se aplica una fuerza electromotriz de corriente directa a una unión de un semiconductor "n" y metal, teniendo la terminal negativa conectada al metal. El metal estará cargado aún más negativamente y esto da como resultado que los electrones en el semiconductor sean repelidos más que antes dando un incremento en la barrera potencial. La barrera de agotamiento también aumentará su tamaño, lo que resulta que la corriente de difusión sea despreciable, mientras que la corriente de deriva sea muy pequeña e independiente del potencial.

Si se invierte la polaridad, la barrera de potencial será reducida ya que los electrones del semiconductor serán atraídos por la carga positiva del metal, esto da como resultado que la barrera de agotamiento sea angosta. Esto hace que el flujo de electrones dependa del potencial aplicado entre la unión semiconductor-metal.

3.2.3.2.2 Unión Óhmica

Si en la unión de un metal y un semiconductor tipo "n" que tiene $\phi_M < \phi_S$, los electrones viajan del metal al semiconductor cargando al metal positivamente. Las bandas del semiconductor se doblan hacia abajo y esto dará como resultado que no se de la aparición de una barrera de potencial por lo cual el flujo de electrones se puede dar en cualquier dirección. Esto quiere decir que es posible inyectar electrones al semiconductor sin tener electrones atrapados, ya que no hay una barrera que los detenga.

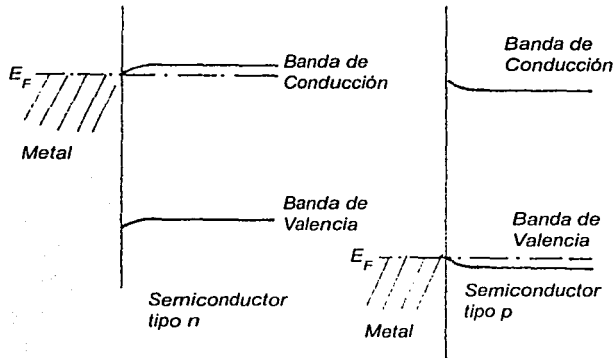


Figura 25 Contacto óhmico para semiconductores tipo "n" y "p"^[25].

3.2.3.2.3 Unión entre semiconductores

Se puede producir un dispositivo con materiales tipo "p" y "n" para crear propiedades específicas. El más sencillo de los dispositivos semiconductores es una unión "p-n". Se sabe que uno de los materiales tiene su energía de Fermi muy cercana a la banda de conducción mientras el otro la tiene muy cercana a la banda de valencia, por lo cual cuando se unan habrá un movimiento de electrones hacia el material "p" y hoyos migrarán hacia el material "n" dando así un equilibrio en la energía de Fermi como se muestra en la siguiente figura 26.

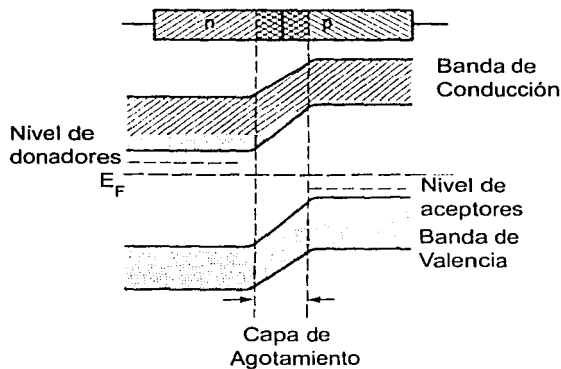


Figura 26 Diagrama de bandas para una unión tipo "p-n"⁽²⁴⁾

3.3 Foto electroquímica de la descomposición del agua

3.3.1 Principios

La descomposición foto electroquímica del agua no es un proceso sencillo, sin embargo, los principios básicos de este fenómeno son relativamente simples. Este proceso depende inicialmente de la absorción de fotones con cierta energía para producir "energía eléctrica" la cual es usada para llevar a cabo la fotelectrólisis del agua.

En un semiconductor el cual está siendo irradiado por fotones, se sabe que se necesita una energía mayor a la energía "Band Gap" para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Cuando esto sucede, un electrón de la banda de valencia saltará a la banda de conducción dejando atrás un hoyo. Esto se puede ver en la figura 27.

En un semiconductor tipo "n" que se encuentra inmerso en una disolución, el electrón generado se transportará hacia el interior del material (seno del material), mientras que el hoyo migrará hacia la superficie. Esto se debe, como ya se ha mencionado anteriormente, a que las bandas del semiconductor tiene una inflexión hacia arriba (formación de una barrera de potencial véase figura 23).

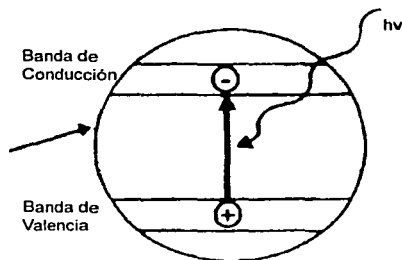


Figura 27 Representación de la producción electrón-hoyo en un semiconductor al irradiar luz sobre éste^[26].

Ahora bien, el hoyo que ha migrado a la superficie, está (parcialmente) disponible para oxidar a un donador de electrones. Esto es: $h^+ + D \rightarrow D^+$; mientras que el electrón al llegar al otro electrodo(cátodo) se combinará con un aceptor de electrones para reducirlo, eso es: $A + e^- \rightarrow A^-$. Para producir una molécula de H_2 , el electrón en la banda de conducción tiene que tener un potencial menor que el potencial redox H^+/H_2 mientras que el hoyo en la banda de valencia debe de tener un potencial mayor que el potencial redox O_2/H_2O . Los valores de los "Band Gaps" con respecto a los potenciales redox del agua se pueden ver a continuación.

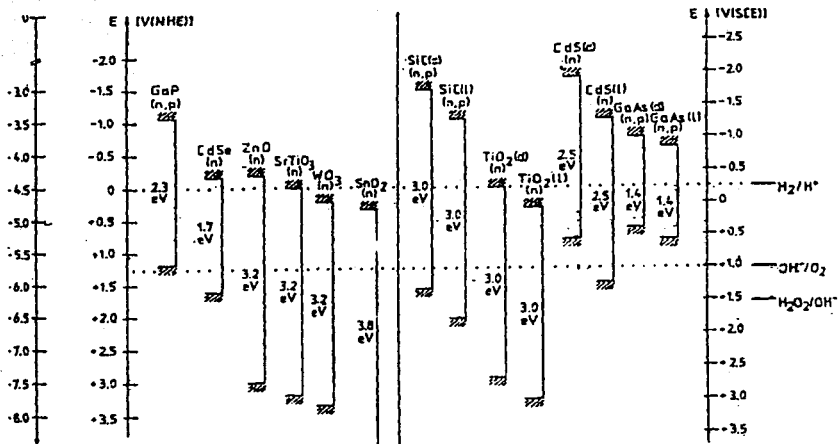


Figura 28 Posición de las bandas energéticas para varios semiconductores a pH=0^[25]

Evidentemente estos diagramas dependen del pH de la disolución como se puede ver en el siguiente esquema.

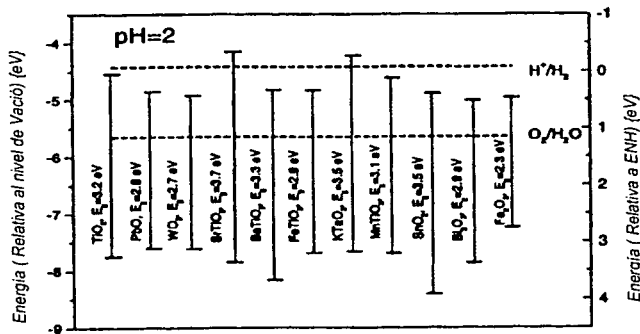


Figura 29. Diagrama con los valores del "Band Gap" para diferentes semiconductores a pH=2^[11]

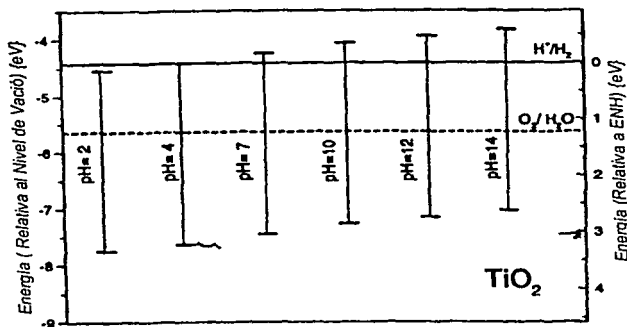


Figura 30 . Diagrama con los valores del "Band Gap" para óxido de titanio a diferentes pH^[1]

Un material tipo "n" se comporta como un foto ánodo, ya que en su superficie se da la migración de hoyos, lo cual producirá la oxidación del oxígeno atómico para producir oxígeno molecular.

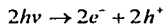
En un material tipo "p" se tiene lo contrario, la migración de los electrones a la superficie para la reducción del hidrógeno atómico a hidrógeno molecular.

Este proceso parece sencillo, sin embargo, como se verá posteriormente existen diversos problemas como es la movilidad de electrones y hoyos, la recombinación de los electrones con lo hoyos, la necesidad de un sobre potencial para que las reacciones de oxidación y de reducción se lleven a cabo, la pasivación de los electrodos entre otros.

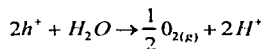
Además de un material semiconductor es necesario tener un electrodo. Diversas configuraciones se pueden tener para producir una celda fotoelectrolizadora (PEC). Un foto ánodo construido de material tipo "n" y un cátodo metálico, un foto ánodo construido de un material "n" y un foto cátodo construido de material "p" y por último un foto cátodo construido de un material "p" y un foto ánodo metálico.

3.3.2 Mecanismos de Reacción de la fotoelectrólisis del agua

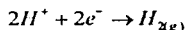
Como se mencionó anteriormente, si se irradia luz con suficiente energía sobre un semiconductor tipo "n" se producirá un electrón y un hoyo, esto es:



En el foto ánodo los hoyos se concentran en la superficie, por lo cual se llevará a cabo la siguiente reacción, tomando en cuenta que la posición de las bandas es favorable para las reacciones de oxidación y reducción (ver figura 28 a 30).



Los electrones migrarán hacia el cátodo circulando a través del circuito eléctrico dando la siguiente reacción:



Esta reacción se lleva a cabo solamente con fotones con un nivel energético mayor a $E_i = \frac{\Delta G}{2Na}$. En donde el ΔG es la entalpía libre estándar por mol (237.14 kJ/mol) y Na es el número de avogadro (6.023×10^{23} /mol). Esto significa que $E_i = h\nu = 1.23$ eV.

A continuación se muestra el esquema de una foto celda electroquímica.

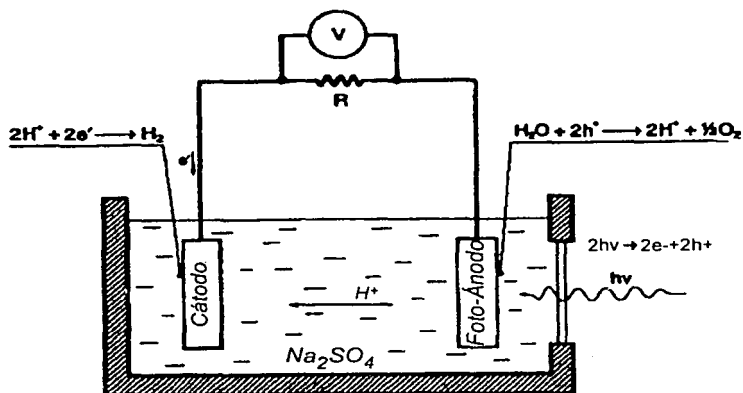


Figura 31 Diagrama de una celda foto-electrolizadora (PEC) ^[11]

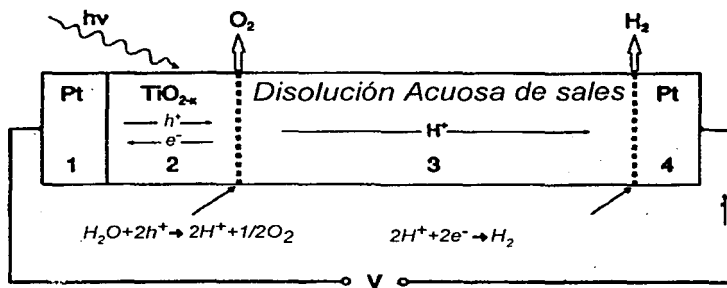


Figura 32 Esquema de una celda foto-electrolizadora (PEC) ^[11].

En la figura 32 se puede observar un diagrama de una celda fotoelectrolizadora. Esta celda está compuesta por dos electrodos el fotoánodo compuesto de un semiconductor de óxido de titanio (elemento 2) con un soporte de platino (elemento 1), un contra electrodo ó cátodo de platino (elemento 4) y una

disolución acuosa (elemento 4). En este esquema se pueden observar las dos semirreacciones de la fotoelectrólisis del agua que se dan en medio ácido, así como el transporte de hoyos/electrones y los protones (H^+).

Como se mencionó anteriormente es muy importante el "Band Gap" que tiene el semiconductor así como la función de trabajo del metal y los potenciales redox del electrolito (disolución en contacto con el ánodo y cátodo). A continuación se muestra un diagrama de una celda electroquímica antes de que el electrolito, el cátodo y el ánodo estén en contacto.

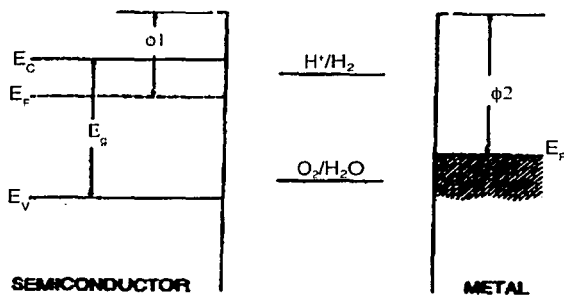


Figura 33 Diagrama representando el metal y el semiconductor antes de entrar en contacto^[1].

Cuando los elementos están en contacto se presenta un doblez de las bandas en la interfase semiconductor-electrolito, creando la región de agotamiento y la migración de electrones del sólido con la menor función de trabajo al sólido con la mayor función de trabajo. En este caso los electrones se moverán del

semiconductor hacia el metal, este movimiento de electrones se dará hasta que las funciones de trabajo de ambos materiales estén en el mismo nivel energético. Cabe señalar que los electrones generados no pueden ser extraídos del sistema como carga, ya que estos son utilizados para nivelar los niveles energéticos.

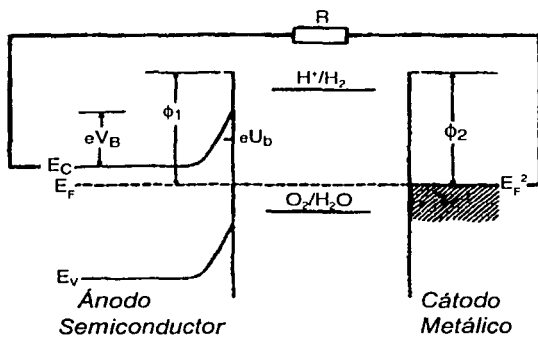


Figura 34 Diagrama representando el metal y el semiconductor estando en contacto^[1]

Cuando se aplican fotones a un semiconductor se crea un par electrón-hoyo como se puede ver en la figura 35. Sin embargo, la banda de conducción está por debajo del potencial redox H^+/H_2 , por lo cual no es posible que se efectúe la descomposición del agua.

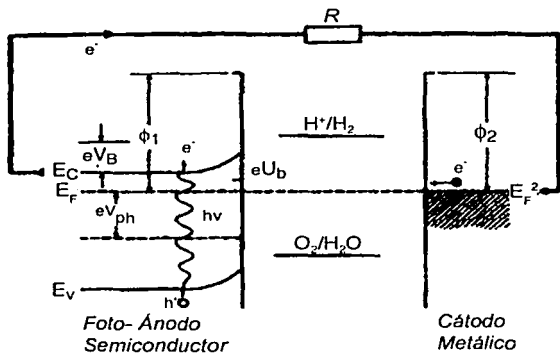


Figura 35 Diagrama representando el metal y el semiconductor estando en contacto y con iluminación al (PEC)^{II}.

Cuando se aplica un potencial es posible desplazar la banda de conducción hacia arriba para que esta quede por encima del par redox H^+/H_2 , por lo cual la reacción se puede llevar a cabo como se muestra en la siguiente figura.

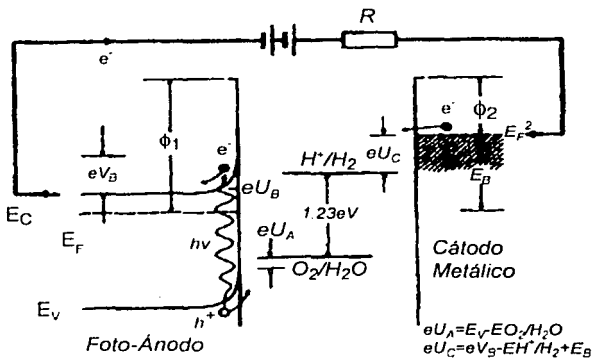


Figura 36 Diagrama representando una Foto electrocelda a la cual se le está aplicando un potencial^{III}.

3.3.3 Espectro Solar

Podría esperarse, que mientras mayor sea el "Band Gap" de un semiconductor será mejor para la fotoelectrólisis del agua. Sin embargo, esto no es cierto totalmente, ya que son necesarias dos cosas principalmente; la primera que los potenciales redox del agua estén entre la banda de valencia y la banda de conducción. La segunda, que el "Band Gap" no sea demasiado grande (si se tiene un "Band Gap" de 2 eV se necesitara luz con una longitud de onda menor a 600nm, mientras que si se tiene un "Band Gap" de 3eV solamente se absorberá la luz con una longitud de onda menor a 400nm), ya que solamente se absorberán los fotones de mayor energía.

Hay una disyuntiva en las propiedades de un semiconductor, ya que por un lado es deseable tener un "Band Gap" lo suficientemente grande para que la reacción se lleve a cabo, y por el otro lado usar la mayor cantidad del espectro solar para excitar electrones del semiconductor. Una forma de convertir entre longitudes de onda y electrón volts es por medio de la siguiente expresión

$$\lambda = \frac{1200}{eV}$$
 en donde λ es la longitud de onda en nm. Para el caso del óxido de titanio (TiO₂) con un "Band Gap" de 3.2 eV, son necesarios fotones con una longitud de onda menor a 375 nm. Por lo cual la cantidad de fotones que hay con esta longitud de onda o menor en el espectro solar es muy pequeña, como se puede ver en la figura 37.

En la figura 37 se puede observar que la mayor cantidad de fotones son aquellos de menor energía (región J1). En la región J2 se tiene que la energía de los fotones es mayor a 1.23eV (la energía necesaria para la electrólisis del agua), sin embargo debido a las pérdidas de voltaje en la celda fotoelectrolizadora y sobre potencial necesario en esta misma, no se lleva a cabo eficientemente la fotoelectrólisis del agua hasta tener 2 eV. A partir de 2eV se tiene que la fotoelectrólisis del agua es viable, región J3 y J4, sin embargo ,se tiene que en la región J4 se tienen muy pocos fotones(a comparación del número total de electrones), por lo cual la eficiencia del semiconductor en esta región es muy baja.

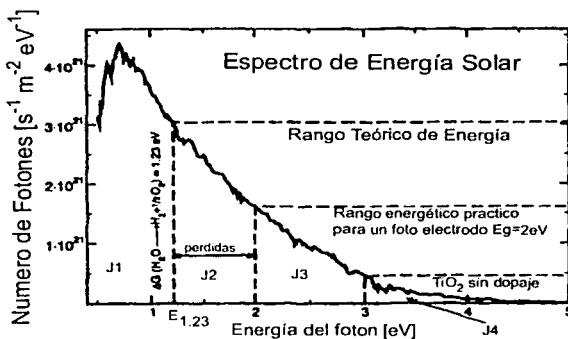


Figura 37 Diagrama con la representación del espectro solar, la energía de las longitudes de onda y la cantidad de fotones emitidas a esas longitudes de onda^[1].

En la figura 38 se puede ver el espectro solar en términos de la energía de radiación, además se observa la distribución de los fotones en el espectro solar.

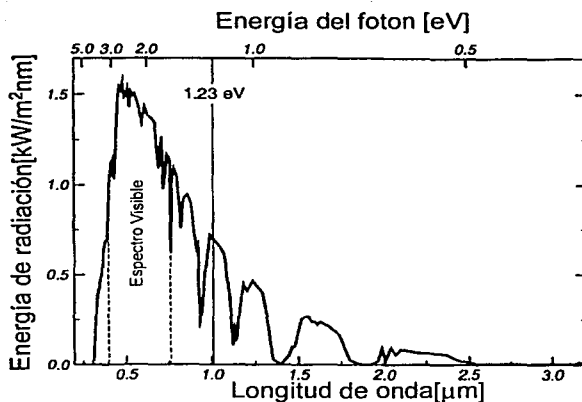


Figura 38 Diagrama del espectro solar en términos de la energía de radiación y la longitud de onda del fotón^[1].

Las características más deseables de un semiconductor son "Band Gaps" cercanos a los 2 eV, ya que los materiales con "Band Gaps" mayores aprovecharán una región muy pequeña del espectro solar, mientras que los materiales con "Band Gaps" menores a 2 eV no son buenos candidatos, ya que se necesita un sobre potencial para la producción de oxígeno. Además, se ha demostrado que se necesitan por lo menos 2 eV para que la producción de hidrógeno por fotoelectrólisis sea energéticamente viable^[27].

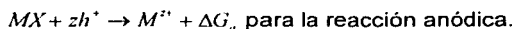
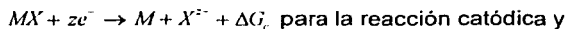
Un material el cual tenga un "Band Gap" mayor o igual que 2 eV y que su banda de valencia y su banda de conducción estén situados de tal modo que los potenciales redox del agua se encuentren dentro de este intervalo, resolvería el problema; sin embargo, no es tan simple, ya que estos materiales pueden ser

susceptibles a la corrosión, como es el caso del los óxidos de cobre y óxidos de hierro.

3.3.4 Foto corrosión

Sabemos que un metal en una disolución se puede oxidar produciéndose una corrosión, en el caso de los semiconductores esto también puede suceder. Sin embargo, debido a que hay transferencia de cargas, esto es que al crear un par hoyo/electrón la transferencia del electrón/hoyo se da hacia una de las especies presentes en nuestro semiconductor de manera irreversible formando un anión/catión, el cual en algunos casos podrá solubilizarse o desprenderse del semiconductor. Este puede dar un efecto acentuado de la corrosión debido al transporte de cargas, por lo cual la vida del semiconductor se ve afectada de una manera muy importante. A este tipo de fenómeno se le llama foto corrosión.

Se puede establecer un sistema en el cual se conozcan los potenciales de corrosión de un material con respecto a su nivel energético. Esto se puede lograr utilizando la energía libre de corrosión, la cual se puede calcular siguiendo el método propuesto por Gerischer^[25], el cual se muestra a continuación:



En donde MX es el semiconductor, M es el metal, z es el número de electrones, ΔG_c es la energía libre de la reacción catódica y ΔG_a es la energía libre de la reacción ánodo. Debido a que en electroquímica el potencial de referencia es

potencial reversible de hidrógeno H^+/H_2 es posible escribir la reacción de hidrógeno como: $\frac{1}{2} zH_2 \rightarrow zH^+ + ze^-$.

Los potenciales de descomposición del semiconductor están dados por las siguientes ecuaciones, para la oxidación (reacción anódica) del semiconductor: $E_{p,d} = \frac{\Delta G_a}{zNa}$ mientras que para la reducción (reacción catódica):

$$E_{n,d} = \frac{\Delta G_c}{zNa}$$

El criterio para que el cátodo y el ánodo no presenten corrosión es el siguiente: $E(O_2/H_2O) < E_{p,d}$ y $E(H^+/H_2) > E_{n,d}$. A continuación se muestra una figura en la cual se pueden ver estas condiciones de manera gráfica.

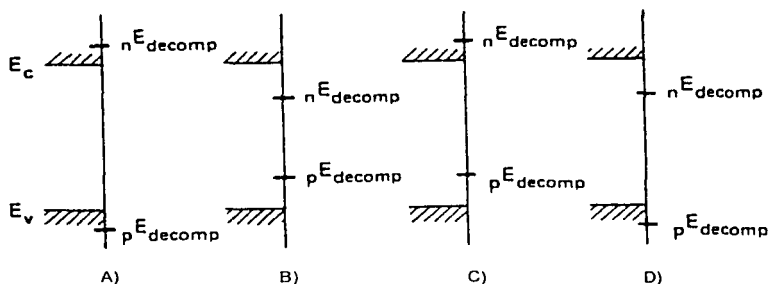


Figura 39 Diagrama con las posibles posiciones de los potenciales de descomposición relativo a las bandas de valencia y conducción. A) para un semiconductor estable, B) inestabilidad en el semiconductor relativo a los hoyos y electrones, C) y D) inestabilidad en el semiconductor relativo en hoyos o electrones[25]. Léase nE_{decomp} como el potencial de descomposición inducido por electrones y pE_{decomp} como el potencial de descomposición inducido por los hoyos^[25].

En la siguiente figura se muestran los potenciales de oxidación así como la posición de las bandas para varios semiconductores.

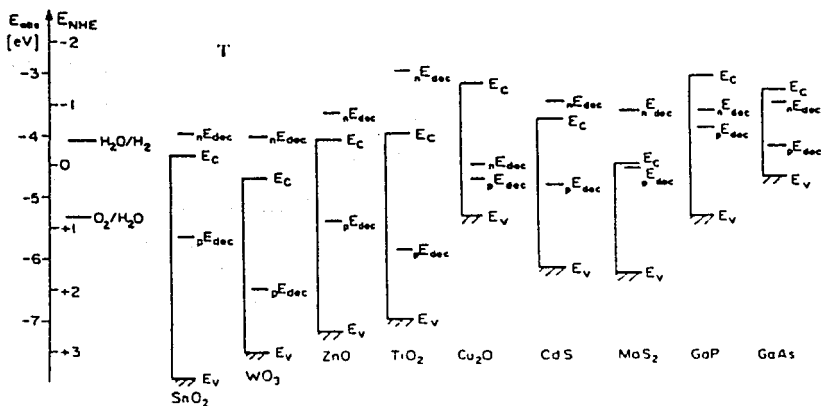
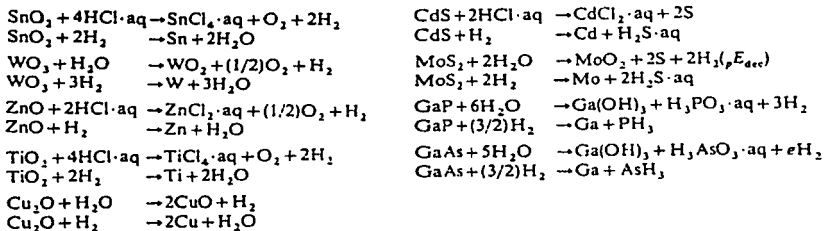


Figura 40 Diagrama representando los potenciales de corrosión con respecto a las bandas del semiconductor para diversos semiconductores^[25]

En resumen, las propiedades de un semiconductor ideal para la fotoelectrólisis del agua son:

- Tener un "Band Gap" entre 2 eV y 3.0 eV

- Tener los potenciales redox del agua entre su banda de valencia y su banda de conducción (si es que se desea que la producción electrolítica se de a voltaje cero, de lo contrario se puede aplicar un potencial para modificar las bandas, ver figura 36).
- Tener el potencial anódico de descomposición de corrosión por debajo de la banda de valencia y el potencial catódico de corrosión por encima de la banda de conducción.

A esta lista se deben agregar los siguientes requisitos para tener un buen foto electrodo.

- Que sea un buen conductor de electrones y/o hoyos.
- Que la cantidad de defectos que se tengan en el semiconductor no produzcan efectos de recombinación electrón hoyo muy grandes.
- Que tenga un costo el cual permita que el proceso foto electrolítico del agua compita con los procesos que se tienen industrialmente para la producción de hidrógeno (10 dls/KW como costo de instalación ó 1.7 dls/kg hidrógeno).

3.3.5 Partículas semiconductoras para la producción de hidrógeno

Uno de los esquemas que se han planteado para la producción de hidrógeno por medio fotoeléctrico reside en la idea de tener el cátodo y el ánodo sobre la misma partícula, ya que esto en principio tiene diversas ventajas. La principal es que el hoyo y/o electrón tienen que viajar un trayecto mucho menor, por lo cual es posible que la recombinación disminuya (en algunos casos este efecto es el que hace que los semiconductores no sean buenos foto materiales para la fotoelectrólisis), otra de las ventajas es que sus costos de construcción disminuyen, ya que estas partículas se pueden tratar como un catalizador, por lo cual no se requiere de cableado entre el cátodo y el ánodo, ni que las partículas semiconductoras estén en contacto eléctrico con el soporte metálico, por lo cual no se necesita fabricar una película continua sobre el soporte.

El uso de partículas pequeñas permite el encontrar la dispersión de los materiales catódicos y anódicos de manera eficiente reduciendo el precio. Uno de los incentivos más importantes reside en el hecho de que se ha encontrado que las nanopartículas tienen propiedades electrónicas diferentes a las superficies, por lo cual se tienen aún mayor número de variables que se pueden modificar para diseñar un material.

Uno de los esquemas al que más se recurre como un ejemplo del potencial de esta configuración es un semiconductor de óxido de titanio (TiO_2) en el cual se tiene un cátodo de platino y un ánodo de óxido de rutenio (RuO). Este esquema se puede ver a continuación.

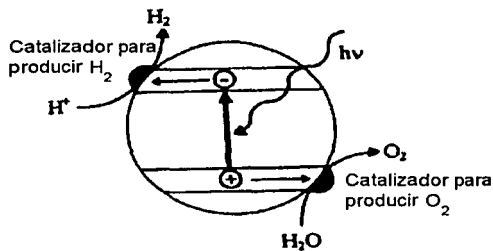


Figura 41 Esquema de un semiconductor acoplado a dos catalizadores para la electrólisis del agua^[26]

En este esquema se irradia el semiconductor con luz, la reacción que se lleva acabo en la superficie del semiconductor es: $2h\nu \rightarrow 2e^- + 2h^+$, en donde los electrones viajarán a través del seno del sólido para llegar hasta la partícula de platino y reducir al protón a hidrógeno molecular, esto es: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$, mientras que los hoyos migrarán hacia la partícula de óxido de rutenio para oxidar al ion OH^- y así obtener oxígeno molecular, esto es: $2h^+ + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H^+$

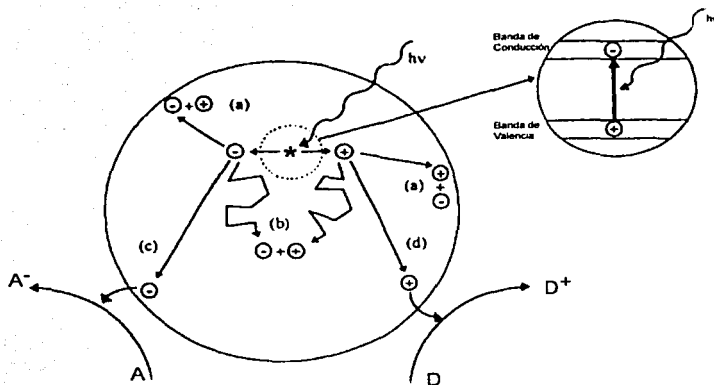


Figura 41A Esquema de un semiconductor acoplado a dos catalizadores para la electrólisis del agua, así como un ejemplo de las trayectorias posibles de los hoyos y electrones^[36].

En la figura 41A se muestran los procesos que se dan en las partículas semiconductoras. Se tiene en la trayectoria c que el electrón es capaz de llegar a la superficie en donde este se transfiere a través del catalizador y se encuentra con el protón el cual está adherido a la superficie del catalizador de platino (en este caso) y se lleva a cabo la reducción para la producción de hidrógeno. En la trayectoria d el hoyo viaja a través del semiconductor para llegar al catalizador de óxido de rutenio (o cualquier otro que se tenga) en donde se lleva a cabo la oxidación del ion oxidrilo ó peróxido para la producción de oxígeno molecular.

En la trayectoria a el electrón u hoyo al moverse hacia la superficie es atrapado en una imperfección del semiconductor en donde este sufrirá una recombinación, aniquilando un par electrón/hoyo y produciendo un fotón. En la

trayectoria **b** se tiene una recombinación en donde el electrón y hoyo se recombinan en el sitio en donde el par fue creado, dando como resultado la aniquilación del par electrón/hoyo y produciendo un fotón.

El ejemplo anterior pareciera un gran sistema, sin embargo debido a los costos del rutenio y platino y a que la eficiencia fotónica a hidrógeno es muy baja (debido a que solamente la luz con longitud menor a 375nm es aprovechable, y que hay una gran recombinación) estos dispositivos no han resultado exitosos. Sin embargo, resulta un modelo muy interesante para muchos otros sistemas. Utilizando óxidos de cobalto se tendrá una mayor absorción de luz (desde 600 o 700 nm hasta el UV), por lo cual se esperaría un mejor desempeño de materiales basados en óxido de cobalto(II,III).

3.4 Propiedades del Cobalto

Es de gran importancia conocer propiedades químicas, físicas, fisicoquímicas y electrónicas del cobalto, sus óxidos e hidróxidos para así poder comprender y caracterizar los materiales que se investigaron en el presente proyecto.

3.4.1 Termoquímica de los óxidos de cobalto

El cobalto tiene 3 óxidos: el monóxido de cobalto (CoO), el óxido de cobalto III (Co₂O₃) y el óxido de cobalto II,III (Co₃O₄). Una de las formas más comunes de sintetizar estos compuestos de cobalto, es a través de calcinarlos a ciertas temperaturas. Para producir CoO se debe de calcinar a temperaturas mayores de 1050 °C y se debe tener una atmósfera inerte o un poco reductora (H₂). Es muy difícil obtener el monóxido de cobalto con gran pureza, ya que este absorbe oxígeno a temperatura ambiente por lo cual pasará a un óxido de mayor número de oxidación. El Co₂O₃ se puede obtener a temperaturas menores de 265 °C con una atmósfera rica en oxígeno. El Co₃O₄ se obtiene en temperaturas de 265 a 850 °C. Debido a que este es el óxido más estable, en muchos casos el Co₂O₃ y el CoO pueden contener a este óxido en alguna proporción. Cabe señalar que las temperaturas de síntesis pueden variar dependiendo de la humedad y el precursor que se utiliza para formar el óxido^[28, 29].

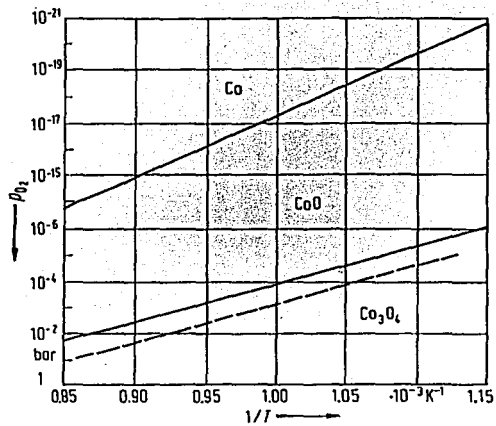


Figura 42 Diagrama de fases para el cobalto en función de la temperatura y presión de oxígeno^[30].

3.4.2 Propiedades electroquímicas del cobalto

En las rutas de síntesis electroquímicas de los óxidos de cobalto es indispensable conocer el diagrama de Pourbaix para el cobalto.

Los diagramas de Pourbaix son utilizados para conocer los potenciales y especies estables en función del pH, es decir, a un cierto valor de pH, se puede determinar que especies se pueden obtener al aplicar un cierto potencial, o bien, que potencial se produce cuando ocurre una reacción redox a ese valor de pH. Otra aplicación de estos diagramas, son el determinar la corrosión en un metal a cierto pH y potencial.

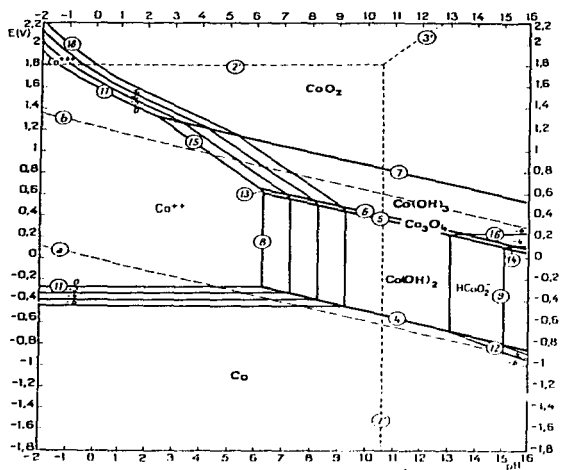


Figura 43 Diagrama de Pourbaix para un sistema cobalto agua a 25°C ¹³¹¹.

En este diagrama se pueden observar las fases que se tienen a ciertos pH y potenciales, para el cobalto. Por ejemplo se tendrá CoO_2 en un potencial mayor a 1.4 V a un pH igual o mayor de 6, mientras que a un $\text{pH}=0$ se tendrá el cobalto como Co^{+2} .

Sin embargo, realizar electrodeposiciones no siempre es tan sencillo como seguir el diagrama de Pourbaix debido a que las electrodeposiciones dependen de los precursores y las condiciones de síntesis, pero es útil porque sirve como una base para conocer las posibles fases a obtener.

En la siguientes tablas se muestran algunos de los potenciales redox del cobalto^[29].

Reacciones	Potencial V _{NHE}
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0.73
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0.42
$\text{CoS}_a + 2e^- \rightarrow \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-0.90
$\text{CoS}_p + 2e^- \rightarrow \text{Co} + \text{S}^{2-}$	-1.07
$\text{CoCO}_3 + 2e^- \rightarrow \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.64
$\text{Co}(\text{OH})_3 + e^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.17
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0.1

Tabla 3 Potenciales redox de diversos compuestos del cobalto.

3.4.3 Propiedades electrónicas de óxido de cobalto (II,III)

Las propiedades electrónicas de los semiconductores dependen de gran manera en el método de síntesis de estos materiales. Esto se debe a que las propiedades electrónicas depende como se ha mencionado de la interacción entre los átomos, por lo cual las propiedades varían dependiendo de la cristalinidad de la muestra así como de los defectos de superficie y los defectos al interior del cristal. Debido a esta dependencia, para tener un semiconductor extrínseco las propiedades de las bandas pueden cambiar de un semiconductor preparado por un método y el mismo semiconductor preparado por otros métodos.

En el caso del óxido de cobalto (II,III) existe muy poca literatura que indique las propiedades electrónicas de este material. Después de una búsqueda intensiva se han encontrado diversas referencias en las que han caracterizado a este óxido.

Schumacher^[32] ha caracterizado al óxido de cobalto (II,III) sintetizado por medio de la descomposición de cobalto en una atmósfera la cual contiene 100% plasma de O_2 . Mediante esta técnica se han cerciorado de que solamente se tenga Co_3O_4 y ninguno de los otros óxidos del cobalto.

A continuación se observa el diagrama de bandas obtenido por Schumacher para el óxido de cobalto. En la figura 44 se puede ver primeramente que el "Band Gap" es de 1.5 eV y que además la banda de valencia tiene un nivel

energético menor que el potencial redox O_2/OH^- . Por tal motivo, se necesita aplicar un potencial negativo para poder desplazar la banda de valencia hacia abajo y así poder realizar la foto descomposición del agua.

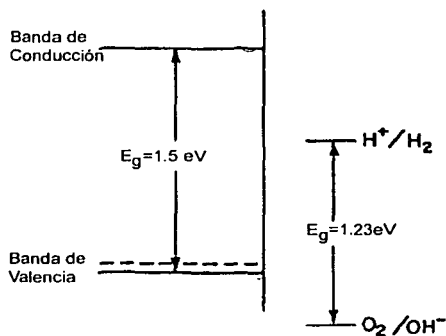


Figura 44 Diagrama de bandas para el óxido de cobalto (Co_3O_4) con respecto a las del agua^[32].

Schumacher también realizó mediciones de fotocorriente para el Co_3O_4 como se muestra en la figura 45. La fotocorriente producida a un potencial externo de cero es cero micro amperes, esto se debe a que la posición de la banda de valencia tiene un nivel energético menor a el potencial redox O_2/OH^- , por lo cual en este caso también se tendrá que aplicar un potencial negativo para ver una fotocorriente. Este tipo de comportamiento es característico de un semiconductor tipo "p".

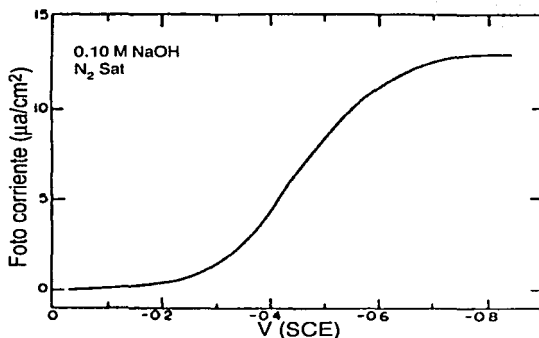


Figura 45 Gráfica de fotocorriente contra voltaje aplicado a una muestra de óxido de cobalto (II,III)^[32].

Schumacher calculó la intensidad del dopaje de los hoyos en el semiconductor, la cual se obtiene de la gráfica de Mott-Schottky^[32], este se obtiene de la graficación del voltaje contra el inverso de la capacitancia del semiconductor. Este valor es 65×10^{21} hoyos/cm³, el cual indica que la muestra tiene una intensidad de dopaje muy grande.

Los hoyos son transferidos por un mecanismo de salto debido a que la superposición de los orbitales es muy débil, por lo cual la transferencia de cargas será muy lenta. Si a este problema se le añade una gran densidad de dopante (la cual generará una gran recombinación) la eficiencia cuántica (conversión de fotones a electrones) es muy baja. Esto se puede observar experimentalmente ya que la fotocorriente es muy baja.

Esto tiene como repercusión primeramente que el semiconductor tiene un dopaje muy grande de hoyos, por lo cual se puede decir que el material es demasiado "p", esto dará una gran recombinación debido a que la movilidad de los hoyos es mucho más lenta que los electrones, por lo cual se tendrá una gran acumulación de hoyos. Ahora debido a que los hoyos son transferidos por un mecanismo de salto, el cual es muy lento, esto implica que la recombinación es todavía mucho mayor, por lo cual la eficiencia del semiconductor es muy baja.

Pejova^[33], ha reportado que el "Band Gap" de nano cristales de óxido de cobalto es de 2.2 eV.

Aunque pareciera que los datos de Pejoval y Schumacher son contradictorios, los datos recabados por ambos pueden ser válidos, ya que las condiciones y peculiaridades de cada uno de los materiales sintetizados y estudiados son diferentes, lo que hace que las propiedades electrónicas sean totalmente diferentes.

Conociendo que el óxido de cobalto tiene un exceso en su dopaje de hoyos y el mecanismo de transferencia de carga es muy lento, es posible darse una idea de la cantidad de variables que se pueden manipular para poder obtener un material con las características necesarias para hacer un muy buen material fotocatalítico. Una de las conclusiones más evidentes es que el óxido de cobalto por si solo no va a tener las propiedades necesarias ya que (primeramente) tiene una concentración muy alta de hoyos, por lo cual hay que reducir su cantidad.

Como segundo punto, hay que encontrar una forma de ampliar el "Band Gap" a por lo menos 2 eV, esto se puede hacer de varias maneras. Otros aspectos en el que se puede trabajar es mejorar la conductividad del material para tener una transferencia de cargas mucho más rápida. A su vez, es importante verificar que la recombinación sea lo menor posible, para que la eficiencia cuántica aumente. Por último, el material no debe de ser fácilmente foto-corroído en disolución.

Las teoría de sólidos para la predicción de dopajes (electrones o hoyos libres en el semiconductor), dopantes ,Intercristalinos y dopantes fuera del cristal, así como deformaciones de la red cristalina y las imperfecciones cristalinas, "Band Gap", el efecto de recombinación y propiedades de transporte de los electrones y/o hoyos arrojarían modelos de gran complejidad que posiblemente no modelarían adecuadamente este tipo de sólidos. Sin embargo si contáramos con un cristal perfecto, y se tuviera control absoluto sobre el tipo de dopaje del semiconductor y que tan extenso el dopaje, se pueden usar modelos para la predicción de las propiedades de dicho material, un empleo de esto se puede ver en la producción de circuitos integrados a base de silicio (chips).

Debido a todas las variables que se tienen y a que estas dependen del método de producción (ya que esto determina en gran manera las imperfecciones cristalinas y como es que los dopantes interaccionan con el semiconductor), la teoría nos puede dar ideas de hacia donde se debe dirigir la experimentación, sin embargo se necesita hacer uso de la experimentación para conocer las propiedades de los materiales fabricados.

Cabe señalar que desde hace 30 años con el descubrimiento de Fujishima y Honda, no se ha encontrado un material el cual sea capaz de fotoelectrolizar el agua de una manera eficiente. En pocas palabras 30 años de investigación experimental y teórica no han podido desarrollar un producto entregable. Esto nos puede dar una idea de lo complejo que resulta la producción de estos materiales y su modelado teórico .

Debido a que el desarrollo de este tipo de tecnología ha sido muy lenta, el uso de la química combinatoria para el desarrollo de materiales es indispensable, ya que con esta metodología se puede disminuir el tiempo necesario para encontrar el material idóneo para la fotoelectrólisis del agua.

4 Objetivos

4.1 Objetivos Generales

Como ya se mencionó anteriormente, las propiedades electrónicas de los semiconductores dependen del método de síntesis así como de diversas características relacionadas con la morfología, pureza y sustrato. Por este motivo, es de gran importancia sistematizar los métodos de síntesis de los óxidos de cobalto para obtener materiales con propiedades electrónicas y fotocatalíticas apropiadas para emplearse en la producción de hidrógeno.

Mediante el uso de la química combinatoria se sintetizarán materiales a partir de óxido de cobalto(II,III) y Li(I), Ni(II), Mn(III), Cr(III), Ce(III), V(III), Cu(II) o sus óxidos metálicos con la finalidad de obtener materiales los cuales posean las siguientes características:

- 1) "Band Gap" de 2 a 2.5 eV.
- 2) Tener la banda de conducción mayor a -4 eV (con respecto al nivel de vacío) y la banda de valencia menor a 5.4 eV. Esto es con el fin de que los potenciales redox del agua estén entre la posición de las bandas.
- 3) Tener una buena movilidad de huecos y electrones.
- 4) No presentar corrosión cuando el material esté inmerso en una disolución ni presentar fotocorrosión al ser irradiado por luz.

Se determinaran las propiedades fotoactivas (fotocorriente) de los materiales sintetizados.

4.2 Objetivos Particulares

- Se sintetizaran películas delgadas de óxido de cobalto/óxidos metálicos por electrodeposición de metales y/o óxidos, así como el método de pirolisis en spray.
- Así mismo, se caracterizaran por medios electroquímicos y por las siguientes técnicas instrumentales: XPS/ESCA, EDX, SEM.
- Se medirá la fotocorriente producida por los materiales preparados.
- Se caracterizarán las propiedades fotocatalíticas para la fotoelectrólisis del agua de las muestras que muestren ser fotoactivas.

5 Resultados y su análisis

5.1 Síntesis de óxidos de cobalto

5.1.2 Métodos electroquímicos

5.1.2.1 Descripción del equipo

El equipo utilizado para las electrodeposiciones de las películas de cobalto y óxidos metálicos consiste en un potenciostato PAR EG&G modelo 273A, un electrómetro modelo 273A y un electrodo de referencia saturado de calomel de la marca Accumet.

Para las electrodeposiciones de las matrices (conjunto de muestras en las cuales se mantiene una propiedad constante y se varía otra de las propiedades), el equipo utilizado consiste en el potenciostato/galvanostato anteriormente mencionado, con un electrodo de referencia de platino y un contra electrodo también de platino. La captura de datos a la computadora es a través de una Tarjeta DAQ de National Instruments y un software desarrollado en nuestro laboratorio utilizando Lab View 6.1.

La aplicación de corriente para la electrólisis se hace de forma programada y automática, con el equipo antes descrito, en una serie de recipientes pequeños dispuestos en una placa a la que se le llama "matriz". El movimiento se hace a

través de un equipo de "etapas de movimiento" marca New England Applied Technologies, un control de movimiento Nu Drive y software desarrollado en nuestro laboratorio con el programa Lab View 6.1. El movimiento que se realiza es el desplazamiento del contra electrodo y del electrodo de referencia (simultáneamente) entre cada una de las celdas de la matriz.

El reactor para hacer la matriz es un bloque de polipropileno con celdas con volumen máximo de 0.7 mL y un diámetro de celda de 10.8 mm. La matriz tiene 7 X 9 celdas.

A continuación se muestra un diagrama del bloque de reacción^[34, 35].

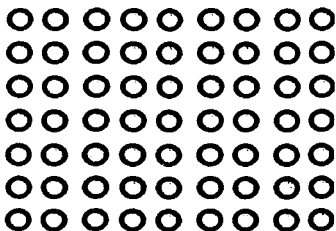


Figura 46. Bloque de reacción.

5.1.1.2 Métodos de Síntesis

Para sintetizar el óxido de cobalto (Co_3O_4) se pueden utilizar métodos directos o métodos indirectos de síntesis.

Los métodos indirectos de síntesis consisten en la electrodeposición de un precursor del óxido de cobalto (Co_3O_4). Posteriormente este precursor es oxidado por medios térmicos o químicos para obtener óxido de cobalto (Co_3O_4). En el método directo se obtiene como producto de la electrodeposición el óxido de cobalto (Co_3O_4).

Generalmente en los métodos directos y métodos indirectos se procede a calcinar la muestra en una mufla por 3 hr y a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en contacto con aire para así reducir las impurezas y obtener muestras que posean mayor cristalinidad. Debido a esto, generalmente se tratarán las muestras de la misma manera después de haber sido depositadas.

La síntesis de las muestras se divide en dos partes. Primeramente las muestras que fueron depositadas en vaso de precipitados y las muestras que fueron sintetizadas en matriz (por métodos de química combinatoria). Las clasificaciones que se tienen son por la forma en que se sintetizaron, ya sea en matriz o como muestras unitarias en un vaso de precipitados.

5.1.1.2.1 Muestras sintetizadas en vaso de precipitados

Diversas disoluciones y condiciones de deposición fueron utilizadas para la síntesis en vaso de precipitados. Estas muestras se realizaron principalmente para conocer cuales eran las condiciones óptimas para las depositaciones del óxido de cobalto (II,III) y conocer las propiedades fotocatalíticas que las muestras realmente poseen. Una vez que se conozca cuales son las propiedad de estas, se podrá plantear que tipo de dopantes se deben introducir para obtener el comportamiento esperado.

Para la síntesis de estas muestras se utiliza un vaso de precipitados con una capacidad de 100 mL, el volumen de trabajo fue de 60 mL. El contra electrodo consta de un electrodo de platino cilindrico el cual tiene una longitud de 4 cm y un diámetro de 1mm.

Las muestras fueron depositadas sobre láminas metálicas de 1.2 x 3 cm con un área de trabajo de 1.2 cm². En algunos casos de utilizaron láminas de cobre^[21](Alfa Aesar), acero inoxidable(SS) 304^[14](MacMaster Carr), titanio(Ti)^[13](Alfa Aesar) y por último titanio(Ti(eb)) o acero inoxidable 304 (SS(eb)) con un recubrimiento de 500 Å de titanio y posteriormente 1000 Å de platino depositado por evaporación por rayo de electrones. En algunos casos se utilizó

vidrio recubierto con una capa de óxido de indio-óxido de estaño(ITO) (Delta Technologies) con una resistencia de $10 \Omega/\text{cm}^2$.

Las láminas de acero inoxidable se limpian con agua y jabón, posteriormente con acetona y iso-propanol antes de hacer las deposiciones. En el caso de las laminas de cobre y titanio estas se lijan con lija 1200 y posteriormente se tratan como las láminas de acero. Para el caso de las piezas de vidrio recubiertas con óxido de indio-estaño estas se usaron como se recibieron del proveedor.

La parte posterior de las láminas metálicas es cubierta con una cinta de teflón para evitar que la cara posterior de la muestra esté en contacto con la disolución, cuando se hacen las deposiciones en un vaso de precipitados.

Los reactivos que se utilizan para la experimentación, sus características y las características de las disoluciones preparadas se encuentran en el Anexo de "Especies Químicas". Todas las disoluciones se prepararon con agua desionizada a partir de los reactivos señalados sin purificación posterior. De no señalarse lo contrario las disoluciones son utilizadas a temperatura ambiente y estas no son desgasificadas.

Se mostrará la siguiente nomenclatura en el etiquetado de las muestras;
Cada una de las muestras cuenta con una etiqueta en la cual se tiene
DISOLUCIÓN_VOLTAJE/CORRIENTE_TIEMPO(min)_SUSTRATO esto es:

DX_XV_TX_XX un ejemplo de esto es: D1_0.7V_T40_Ti. En esta etiqueta se lee Disolución 1, potencial de depositación $-0.7V$, tiempo de depositación 40 minutos, sustrato Titanio. Si se tiene más de un voltaje utilizado se encontrará una etiqueta como la siguiente: D2_0.8,-1V_T2,30_SS, en donde se sobre entiende Disolución2, -0.8 Volts por 2 minutos y posteriormente $-1V$ por 30 minutos, la muestra fue depositada en acero inoxidable.

La convención de signos que se utiliza es la siguiente: Si el voltaje es negativo (-) la electrodeposición es catódica, mientras que si es positivo es anódica. Si la corriente es negativa(-) se tiene una electrodeposición anódica, mientras que si esta es positiva(+) será catódica. Esta corriente o voltaje es aplicado al electrodo de trabajo, por lo cual el contra electrodo tendrá el signo contrario al electrodo de trabajo.

A continuación se muestran tablas con las diferentes disoluciones y sus concentraciones, potenciales de depositación o corrientes de depositación, así como el sustrato utilizado, para las muestras más representativas de la experimentación en vaso de precipitados.

Siguiendo la metodología propuesta por T.Yoshino^[36] se preparó la **Disolución 1(D1)**. Se procedió con las depositaciones como se muestra en la siguiente tabla.

La Disolución 1(D1) es la siguiente: $0.1M Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

La Disolución 1.1(D1.1) es la siguiente: 0.01M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Muestra	Disolución	Cond. Dep.	Tiempo (Min)	Sustrato
D1 -0.7V T40 Ti		1-0.7 V		40Ti
D1 -0.7V T20 Ti		1-0.7V		20Ti
D1 -0.9V T10 Ti		1-0.9 V		10Ti
D1 -2V T40 Ti		1-2V		5Ti
D1 -0.7V T60 SS		1-0.7 V		60S.S
D1 -0.9V T20 SS		1-0.9V		20S.S
D1 -1.5V T6 SS		1-1.5V		6S.S
D1 -1.3V T10 SS		1-1.3V		10S.S
D1 0.7V T20 Ti		10.7V		20Ti
D1 0.9V T20 SS		10.9V		20S.S
D1.1 0.1A T3 Ti		1.1.1A		3Ti
D1.1 0.1A T5 SS		1.1.1A		5S.S
D1.1 0.005A T10 SS		1.10.005A		10S.S
D1 0.004A T20 SS		10.004A		20S.S

Tabla 4 Condiciones de deposición para la Disolución I y Disolución I.1.

Siguiendo la metodología propuesta por E.B. Castro^[37] se realizaron las siguientes deposiciones como se muestra en la tabla 5. En este caso se utilizó un agitador magnético para tener la disolución lo más homogénea posible mientras se realizaba la deposición. Primero se colocan 50 mL de la disolución 2-A (0.05 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.5M NaNO_3) en el vaso de precipitados, después se agregan 2 mL la disolución 2-B (1M NaOH), a esta mezcla le llamaremos D2. Al agregar ésta, se forma un precipitado el cual en su primera etapa presenta un color azul y posteriormente cambia a verde. En ciertas ocasiones esta disolución D2 se reutilizó (disolución con precipitado verde), a esta condición de trabajo se le denomina D2M.

En algunos casos se polarizó el electrodo de trabajo por un tiempo determinado en la Disolución 2-A y después de que este tiempo transcurrió se agregó la Disolución 2-B y se procedió con la depositación, a esta metodología se le llamara D2. Para estas muestras se verá que se tiene dos condiciones de potencial y dos tiempos. El primer dato corresponde a la polarización y el segundo a las condiciones de depositación, por lo cual el nombre de la muestra será de la siguiente manera: D2_0.8,-1V_T2,30_SS Esto se hizo con el fin de orientar los aniones antes de la depositación.

Para las muestras denominadas con D2X se agregó 3.5ml de disolución 2B a la disolución previamente realizada(D2M) con el fin de precipitar una mayor cantidad de Co(OH)_2 .

Muestra	Disolución	Cond. Dep.	Tiempo	Sustrato
D2 -0.9V T25 Ti		2-0.9V		25Ti
D2 -0.7V T25 Ti		2-0.7V		25Ti
D2 -0.9V T25 ITO		2-0.9V		25ITO
D2 0.8,-1V T2,30 SS		20.8, -1V	2, 30	S.S
D2 -0.8,1V T2,30 SS		2-0.8, +1V	2, 30	S.S
D2 0.8,-1V T2,30 Ti-Pt		2-0.8,+1	2, 30	Ti-Pt(eb)
D2M -0.8V T15 SS	2 Mezclada	-0.8V		15S.S
D2M -0.9V T40 SS	2 Mezclada	-0.9V		40S.S
D2M -1V T20 SS	2 Mezclada	-1V		20S.S
D2M -1V T20 Ti	2 Mezclada	-1V		20Ti
D2M -1V T20 SS-Pt	2 Mezclada	-1V		20S.S-Pt(eb)
D2M 1V T20 SS	2 Mezclada	+1V		20S.S
D2M 1V T30 SS	2 Mezclada	+1V		30S.S
D2M -1V T20 SS-Pt	2 Mezclada	+1V		20S.S-Pt(eb)
D2X -1V T30 SS	3.5ml B	-1V		30S.S
D2X -1V T30 Ti	3.5ml B	-1V		30Ti
D2X -1V T30 Ti-Pt	3.5ml B	-1V		30Ti-Pt(eb)

Tabla 5 Condiciones de la deposición para la Disolución 2.

Posteriormente se realizaron depositaciones con disoluciones a las cuales se les burbujeó con nitrógeno por un lapso de 30 minutos, a estas muestras se les agrega el Sufijo N al final de la disolución (Ejemplo: **D2N** se leerá Disolución 2 burbujeada con Nitrógeno). Esto se hace con el fin de cerciorarse de que la disolución esté saturada de nitrógeno y eliminar el oxígeno y otros gases. Este método ha sido utilizado por E.B. Castro^[37] para hacer este tipo de experimentos.

Muestra	Disolución	Cond. Dep.	Tiempo(min.)
D2N -0.9V T20 Ti		2-0.9V	20
D2N -0.9V T30 Ti		2-0.9V	30
D2N -1V T30 SS		2-1V	25
D2N 0.9V T20 Ti		2 0.9V	20
D2N 1V T25 SS		2 1V	25
D2N -0.8,1V T2,30 SS		2 -0.8V, 1	2,30
D2N -0.8,1V T2,15 SS		2 -0.8V, 1	2,15
D2MN -1V T20 SS	2 Mezclada	-1V	35

Tabla 6 Condiciones de deposición para muestras con la Disolucion2 saturada con Nitrógeno.

Otra forma de hacer las electrodeposiciones es en la modalidad de pulsos. Esta modalidad tiene dos potenciales a los cuales se trabaja, el primer potencial el cual generalmente es el más corto tiene la funcionalidad de nuclear la muestra. Esto quiere decir que este potencial provocará que la muestra genere zonas en donde en el potencial con un mayor tiempo (generalmente un menor potencial) se dará la formación de islas sobre las cuales la deposición a un

menor potencial se realizará con mayor facilidad (a comparación de usar ese mismo potencial sin tener nucleación).

A continuación se muestran algunas de las muestras en las cuales las propiedades de las películas obtenidas fueron de buena calidad (películas continuas, con buena porosidad y adherencia) empleando este método. Entre estas destacan las muestras que se tienen en la tabla 7 con las siguientes condiciones de depositación: T0 y E0 que corresponden al tiempo y potencial al cual se empieza el equipo, T1 y E1 el primer potencial de trabajo y T2 Y E2 el segundo potencial de trabajo. Por último, se encuentra TT que es el tiempo total de la depositación. Este tiempo total incluye el tiempo T0 más el tiempo T1 y T2 generando un ciclo hasta llegar a TT, en donde la electrodeposición llega a su fin. Estas muestras son etiquetadas con el sufijo P después del nombre de la disolución (Ejemplo: D1P_-1.6,-0.4V_T50,500m-SS se leerá Disolución 1 Depositada en la modalidad de Pulsos, -1.6V 50ms y -0.4V 500ms en sustrato de acero inoxidable).

Muestra	Disolución	E0 (V)	T0 (ms)	E1 (V)	T2 (ms)	E3 (V)	T3 (ms)	TT (s)	Sustrato
D1P_-1.6,-0.4V_T50,500m-SS	1	0	5	-1.6V	50	-0.4	500	600	S.S
D1P_-1.6,-0.6V_T50,100m-SS	1	0	5	-1.6V	50	-0.6	100	600	S.S
D1P_-1.2,-0.6V_T50,200m-SS	1	0	5	-1.2V	50	-0.6	200	600	S.S
D1P_-2,-0.6V_T500,200m-SS	1	0	5	-2V	500	-0.6	200	600	S.S
D1P_-1.6,-0.4V_T10,200m-SS	1	0	5	-1.6V	10	-0.4	200	720	Ti

Tabla 7 Condiciones de depositación con pulsos para diversas muestras.

Utilizando la metodología propuesta por E.Barrera^[38] se preparó la **Disolución 5**, a esta disolución se le realizaron diversas modificaciones a la

concentración de el cloruro, sulfuro y nitrato de cobalto así como en la cantidad de ácido bórico utilizado, para llegar a la **Disolución 6**. La **Disolución 6** está formulada de la siguiente manera: CoSO_4 20g, CoNO_3 0.35g, CoCl_2 3.5g, Ácido Bórico 2.5 g, Agua CPB 100 mL. Esto se hizo con el fin de encontrar cuales eran las mejores condiciones para conseguir películas de óxido de cobalto con buenas propiedades.

Muestra	Disolución	Cond. Dep.	Tiempo(min.)	Sustrato
D6 -2.5V T1 Cu		6-2.5V		1Cu
D6 -2.0V T1 Cu		6-2V		1Cu
D6 -1.5V T1 Cu		6-1.5V		1Cu
D6 -1.3V T1 Cu		6-1.3V		1Cu
D6 -1.2V T1 Cu		6-1.2V		1Cu
D6 -1.1V T1 Cu		6-1.1V		1Cu
D6 -1.0V T1 Cu		6-1V		1Cu
D6 -0.9V T1 Cu		6-0.9V		1Cu
D6 -0.8V T1 Cu		6-0.8V		1Cu
D6 -1.7V T1 Ti		6-1.7V		1Ti
D6 -1.4V T1 Ti		7-1.4V		2Ti
D6 -1.2V T1 Ti		8-1.2V		3Ti
D6 -1.0V T1 Ti		9-1.0V		4Ti
D6 -0.9V T1 Ti		10-0.9V		5Ti
D6 -0.8V T1 Ti		11-0.8V		6Ti
D6 0.1A T1 Cu		60.1 A		1Cu
D6 0.05A T1 Cu		60.05A		1Cu
D6 0.03A T1 Cu		60.03A		1Cu

Tabla 8 Condiciones de deposición para diversas muestras usando la Disolución 6.

Las siguientes muestras fueron preparadas con la **Disolución 6**, sin embargo, esta fue burbujeada con nitrógeno por media hora. Esto se hace con el fin de cerciorarse de que la disolución esté saturada de nitrógeno y eliminar el oxígeno y otros gases. Se puede observar que las disoluciones desgasificadas se

tiene un menor potencial (a corriente constante) que las soluciones no desgasificadas, por lo cual se tendrá un potencial eléctrico menor.

Muestra	Disolución	Cond. Dep.	Tiempo(min.)	Sustrato
D6N_0.1A_T1_Cu	6 +N ₂	0.1A		1Cu
D6N_0.05A_T1_Cu	6 +N ₂	0.05A		1Cu
D6N_0.03A_T1_Cu	6 +N ₂	0.03A		1Cu
D6N_0.01A_T1_Cu	6 +N ₂	0.01A		1Cu
D6N_0.1A_T1_SS	6 +N ₂	0.1A		1S.S

Tabla 9 Condiciones de deposición para diversas muestras usando la Disolución 6 saturada con nitrógeno.

Para el caso de las películas depositadas en titanio (Ti) y en acero inoxidable (S.S) con la **Disolución 1** (Denominadas con la letra D1), se tiene en general buena adherencia. Se observó que la adherencia es un poco mejor en el caso en que se usó como sustrato titanio. Sin embargo, la adherencia depende mucho de las condiciones de síntesis.

En un intervalo de voltaje de $-0.9V$ a $-1.3 V$ para la Disolución 1 (D1_0.9V_T20_SS y D1_-0.9V_T20_Ti) se encontraron películas las cuales tenían buena adherencia (la película delgada no se desprendía al manipular las muestras) y presentaban una fase continua. Se pudo observar que si se aplica un potencial de deposición mayor a $-1.3 V$ como en el caso de D1_-1.3V_T10_SS se obtienen 2 fases. Una de las fases (D1_-1.3V_T10_SS_O) presentó un color azul similar a la muestra D1_-0.9V_T20_SS, mientras que la segunda fase

(interna) presentó un color negro (D1_-1.3V_T10_SS_Clara). La composición de esta muestra se comentará posteriormente.

Se encontró que las muestras depositadas con una mayor concentración de Nitrato de cobalto (Disolución 1) son mejores que aquellas depositadas con una disolución 10 veces menor (Disolución 1.1). Esto se debe a que las muestras depositadas en la disolución de menor concentración (D1.1_0.1A_T3_Ti, D1.1_0.1A_T5_SS y D1.1_0.005A_T10_SS) presentaron una película la cual era gelatinosa y al secarse se fracturaba y perdía adherencia. Debido a que se tiene una baja concentración de cobalto y se utiliza una corriente muy alta, se tiene un crecimiento muy rápido de la película, por lo cual esta crece desordenadamente. Además se tiene un potencial mas alto que cuando se utiliza disolución de mayor concentración (**Disolución 1**), esto dará como resultado la descomposición del electrolito y se dara la evolución de hidrógeno molecular sobre el electrodo de trabajo, esto generará un desordenamiento de la película. Otro efecto que se podría dar es que se diera la intercalación de protones en la película delgada de $\text{Co}(\text{OH})_2$, al momento de que el electrodo de trabajo ya no tiene carga alguna (en el momento en que se acaba con la electrodeposición) y debido a que se está en un medio básico, se tendrá que el protón reaccionará con un ion oxidrilo para formar una molécula de agua, la cual está "atrapada" entre moléculas de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Esto explicaría el efecto gelatinoso que las muestras poseen y el colapsamiento de la estructura cuando la muestra se seca.

Para el caso de las películas depositadas con la **Disolución 2(D2)** se tiene que en los sustratos de acero inoxidable y titanio se obtuvo una muy buena adherencia. Las depositaciones en el contra electrodo con un potencial de 1V (D2_-0.8,1V_T2,30_SS, D2M_1V_T20_SS-Pt, D2X_1V_T30_SS) dan una película negra la cual fue mucho mejor para el caso en el cual se polarizó el electrodo a 0.8V, se agregó la **Disolución 2B** y se procedió con la depositación: en comparación con las películas en las cuales no se polarizó el electrodo de trabajo y solamente se procedió con la depositación (D2M_1V_T20_SS-PT y D2X_1V_T30_SS). Para los casos en que se tenía la disolución previamente mezclada, la adherencia de esta película fue mala, ya que ésta se desprendía con una gran facilidad.

Para el caso de la muestra en titanio-platino(Ti-Pt) depositada con la **Disolución 2** en la cual se polarizó el electrodo y posteriormente se continuó con la depositación (D2_0.8,-1V_T2,30_Ti-Pt) se obtuvo una película verde- café, esto se debe a que cuando se polarizó el electrodo se obtuvo una depositación catódica y posteriormente cuando se cambió al voltaje de trabajo se realizó una depositación anódica. Esto se debe a que el sustrato era de platino, por lo cual la depositación catódica era favorecida a ese potencial. Cabe señalar que en el sustrato de titanio y el de acero inoxidable este efecto no se da a el potencial de polarización de 0.8V.

En el caso de las películas catódicas depositadas con la **Disolución 2** a un potencial -1V (D2X_-1V_T30_SS, D2M_-1V_T20_SS-PT) se puede observar que

estas películas tienen una coloración azul-verdosa mientras que las muestras las cuales fueron polarizadas a 0.8V y posteriormente depositadas a -1V (D2M_0.8,-1V_T2,30_SS) tienen una coloración azul. Este mismo efecto se ve cuando se añade la **Disolución 2B** a la **Disolución 2A**. Al principio se tiene un color azul y después de un tiempo el precipitado que esta suspendido adquiere un color verde. La coloración azul y verde en la disolución se debe a la precipitación de hidróxido de cobalto $\text{Co}(\text{OH})_2$ y a la cantidad de hidróxido de cobalto depositada.

En el caso de la muestras las cuales fueron depositadas con la **Disolución 2** y fueron saturadas con nitrógeno (muestras **D2N**), se obtuvieron películas las cuales eran muy parecidas en color. Sin embargo, la textura de las películas depositadas es un poco más fina y estas tienen mejor adherencia que las películas depositadas sin saturar la disolución con nitrógeno (D2_0.8,1V_T2,30_SS). Se pudo observar en un voltamperograma cíclico de la **Disolución D2N** que se necesita un menor potencial para obtener la misma corriente. Por lo cual esto explicaría que se tenga una superficie mas fina.

En el caso de las películas que fueron depositadas por pulsos no se encontraron grandes diferencia en relación a las películas depositadas por el método tradicional . En cuanto a los tiempos de deposición utilizados, estos son mucho menores.

En las muestras depositadas con la **Disolución 6** se encontró que el óxido de cobalto solamente podía ser depositado en un potencial de -1 a -2.5 volts (D6_

2.5V_T1-Cu a D6_-1V_T1-Cu), Las muestras (D6_-2.5V_T1-Cu a D6_-2V_T1-Cu) depositadas a un potencial de -2.5 a -2 V fueron de mala calidad ya que las películas no son continuas y presentan zonas no homogéneas. Para las muestras depositadas de -1.5 a -1 V (D6_-1.5V_T1-Cu a D6_-1V_T1-Cu) se encontró que estas presentaban una mejor calidad siendo las mejores aquellas depositadas a -1.3 V y -1.2 V. (D6_-1.3V_T1-Cu a D6_-1.2V_T1-Cu). También, se encontró que las muestras depositadas a un potencial menor a -1 V (D6_-0.9V_T1-Cu a D6_-0.8V_T1-Cu) presentaron un recubrimiento metálico (posiblemente Cobalto metálico). Cabe señalarse que las muestras depositadas en acero inoxidable (D6N_0.1A_T1_SS) presentaron una muy mala adherencia debido a que las muestras eran muy frágiles y la película se desprendía con gran facilidad.

Para el caso de las muestras burbujeadas con nitrógeno **D6N**, no se observó gran diferencia en cuanto a los resultados obtenidos, sin embargo se pudo observar en un diagrama voltamperograma cíclico de la disolución que se necesita un menor potencial para obtener la misma corriente.

La obtención de películas con las características deseadas desde el punto de vista de la síntesis son aquellas películas las cuales son continuas. Esto quiere decir que no presentan cambios notorios en su composición química y que el ordenamiento de las moléculas es similar en toda la extensión de la muestra. Otro factor que se busca es obtener muestras en las cuales las estructuras estén ordenadas (cristalinidad). La obtención de películas porosas es importante, sin

embargo no se buscan películas con un tamaño de poro definido (mesoporosas o nanoporosas).

En general se tiene que las películas depositadas en el menor potencial dentro del rango de depositación son películas con mejores características, ya que estas son más continuas. Si se aumenta mucho el potencial se puede llegar a la electrólisis del electrolito formando burbujas sobre el cátodo y/o ánodo. El uso de nitrógeno para saturar estas disoluciones es una alternativa para disminuir el potencial y obtener mejores películas.

En definitiva el mejor método para la producción de películas de cobalto y sus derivados fue la **Disolución 6**, esto se debe a que se pudo producir películas que tienen buena adherencia y buenas propiedades macroscópicas (películas continuas). Además de estas propiedades se ha sintetizado un óxido de cobalto o mezcla de óxidos de cobalto directamente y no los hidróxidos que en algunas ocasiones son muy frágiles. Sin embargo cabe señalar que la calidad de las películas depositadas con la **Disolución 6**, dependen en gran manera de los aniones que se tienen y del pH de la solución. Por este motivo se realizará un análisis de la repercusión de los aniones en dicha solución para encontrar la solución óptima para la depositación de las películas de cobalto. (Esto se realiza en la parte de depositación en matrices).

5.1.1.2.2 Muestras Depositadas en Matriz

Para la síntesis de estas muestras se tiene un sistema diseñado ^[34, 35] que consiste de un reactor de polipropileno de 7 x 9 celdas (ver Figura 46) el cual consta de 3 placas. En la placa inferior se monta la placa muestra sobre la cual se hace la electrodeposición, sobre el bloque de polipropileno se colocan unos empaques para tener un buen sello y posteriormente estas dos placas son atornilladas a la tercera placa que sirve como un marco para sellar los empaques hacia la placa muestra. Posteriormente, cada una de las celdas es llenada con 700 μ L de disolución. El reactor de polipropileno es alineado con el contra-electrodo y el electrodo de referencia utilizando el sistema automatizado de translación en los ejes (x,y). Posteriormente se programa la automatización de movimiento y corriente aplicada al ingresar los datos al sistema con las condiciones de tiempo de deposición, coordenadas de movimiento y potencial o corriente de deposición. Finalizando esto se prosigue con la deposición de las muestras. El proceso de la deposición lleva aproximadamente de dos a seis horas.

El control del sistema se hace a través de una interfase gráfica del software desarrollado en el laboratorio, figura 57, donde se puede hacer la programación y el control del sistema. Cabe señalar que los demás programas para la deposición de las muestras es similar a este en apariencia. Cada unas de las depositaciones para las celdas se ponen en la matriz llamada "Deposition Control", en donde se especifica la corriente a utilizar y el tiempo. En el recuadro de "Position Control" se ingresan las coordenadas de movimiento.

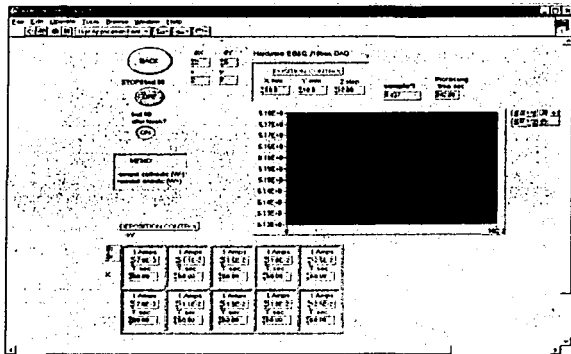


Figura 47 Interfase gráfica del software utilizado para la programación del sistema para la deposición de galvanostática de cada una de las celdas.

A continuación se muestra una fotografía del sistema antes de empezar la experimentación.

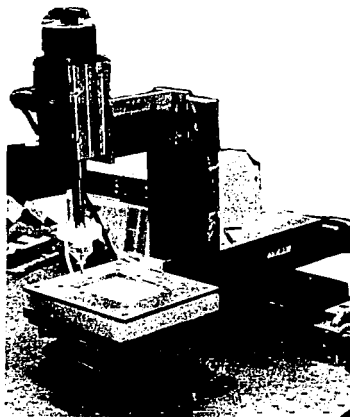


Figura 48 Fotografía sistema para deposición de galvanostática.

La tabla 10, muestra los datos de las electrodeposiciones que se han realizado utilizando este sistema automático, los detalles de estas matrices se encuentran en el Apéndice de Matrices. Cabe señalar que el electrodo de referencia en este caso es de platino y que el diámetro y longitud del contra electrodo y electrodo de referencia es de 1mm y 1 cm respectivamente. Los potenciales utilizados en este caso se informan en referencia a un electrodo de platino, y debido a que no se tiene hidrógeno en la disolución no se puede considerar como un electrodo normal de hidrógeno (NHE).

Los sustratos utilizados para la deposición de la matriz varían de tamaño dependiendo de la cantidad de muestras a depositar y su geometría. Hasta la matriz 6 estas se limpiaron del mismo modo como se hizo con los sustratos para depositaciones en vaso de precipitados, a partir de la matriz L7 todas las matrices (exceptuando las de platino) fueron lijadas con lija del 1200 y posteriormente se procedió a limpiarlas con la misma metodología que las muestras de vaso de precipitados.

La metodología seguida para la construcción de las matrices es la siguiente:

La concentración del dopante fue variada en el eje X (Columna A,B,C,D,E), mientras que en el eje Y se varió el potencial o corriente de deposición. De este modo se obtienen columnas con concentración constante, mientras que cada una de las muestras en esa columna se encuentra depositada a otra condición de potencial o corriente.



Figura 48B. Diseño de una Matriz.

Se prepararon disoluciones 1 Molar de NiCl_2 , MnCl_2 , LiNO_3 y CrCl_3 . La disoluciones VCl_3 0.54M y para $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.5M. Las disoluciones de cobre CuCl_2 , CuNO_3 , CuSO_4 , fueron preparadas 1M y para el Acetato de Cobre 0.1 y 0.33 M. (Véase Tabla 35).

Las concentraciones de los dopantes en disolución fueron variados de distintas maneras en las matrices. De L12 a L15 se usaron concentraciones de 10 a 60% en incrementos de 10 % cada uno. Para las matrices de L18 y L19 se varió de 5 a 30% en incrementos de 5% cada uno. Para las matrices 23,25,27,28 y 30 se tienen concentraciones entre 1% y 6%.

Los potenciales y corrientes utilizadas varían generalmente de -2 volts a -2.9 volts y la corriente de 0.009 A a 0.1A. (Ver Tabla 36 y 37).

A continuación se muestra una tabla con las matrices depositadas.

Matriz	Compuestos	Sustrato
L3, L4	Co	SS
L5, L6	Co-Ácido Bórico	SS
L7 A L9	Co-Ácido Bórico	Cu
L10, L11	Co- Ácido Bórico	Cu
L12	Co-Ácido Bórico-Li	Ti
L13, 13b	Co-Ácido Bórico-Ni	Ti
L14	Co-Ácido Bórico-Mn	Ti
L15	Co-Ácido Bórico-Cr	Ti
L16	Co-Ácido Bórico-Cu	Ti
L18	Co-Ácido Bórico-V	Ti
L19	Co-Ácido Bórico-Ce	Ti
L20, L20A	Co-Ácido Bórico	Ti
L21	Co-Ácido Bórico +N2	Ti
L22	Co-Ácido Bórico	Ti
L24 a L26	Co-Ácido Bórico-Cu	Ti
L27A,E,F,G	Co-Ácido Bórico-Cu	Ti
L30	Co-Ácido Bórico-Cu,Ni,V,Mn,Li,Cr	Ti
L31-L33	Co-Ácido Bórico-Cu	Pt

Tabla 10 Lista de las matrices sintetizadas, así como los compuestos utilizados para su síntesis.

La nomenclatura utilizada para la identificación de las muestras realizadas en matriz es la siguiente: Librería_Especie1,Concentracion(%molar)_Especie2, Concentracion(%molar)_Corriente/Voltaje. Por lo cual la muestra L13_Co,100_0.018A_T100, se leerá, muestra de cobalto al 100% depositada a un potencial de 0.018A.

Para las depositaciones en matriz se encontró que el cobre y el titanio como sustratos tienen buena adherencia, mientras que el acero inoxidable presenta muy mala adherencia. El cobre resultó un mejor sustrato, pero fue descartado porque al calcinar, se produce una gran cantidad de CuO el cual es muy poco estable

estable mecánicamente y se desprende con facilidad. Por el otro lado, el sustrato de titanio al ser calcinado, también genera un óxido el cual es un semiconductor tipo n. El mejor sustrato fue el titanio-Pt(eb), esto se debe a que tiene una buena adherencia y es un sustrato que al ser calcinado es inerte.

Las matrices depositadas en sustrato de cobre (siguiendo la metodología sugerida por E. Barrera^[38]) y acero inoxidable fueron utilizadas para buscar las mejores condiciones de depositación. En las matrices L7 a L9 se optimizaron los parámetros concernientes al ácido bórico, cloruro de cobalto y sulfato de cobalto. Los parámetros utilizados para encontrar la mejor formulación se basaron en las propiedades de adherencia de las muestras (cualitativamente) y en la búsqueda de un depósito negro (posiblemente óxido de cobalto), así como la búsqueda de una buena superficie.

En las siguientes matrices se procedió a introducir metales como dopantes al sistema previamente sintetizado. El único sistema en el cual se encontró fotocorriente fue en las muestras que contenían cobre, por este motivo se eligió y se hicieron estudios con diversas matrices con cobre como dopante.

Los dopantes seleccionados fueron Ce(III), Cr(III), Cu(II), Li(I), Mn(III), Ni(II), V. A continuación se explica porque se seleccionó cada uno de estos:

Cerio- Debido a que el cerio tiene 3 estados de oxidación (+1, +3, +4), puede resultar interesante incorporar este dopante a nuestro semiconductor, ya

que se podrá tener un cambio en las propiedades del semiconductor; se podrá observar un comportamiento más "p" si el estado de oxidación con el cual está presente es +4 (si es que reemplaza a un Co^{+3}) o menos "p" si es que está presente con estado de oxidación +1. Debido a que tiene varios estados de oxidación, es posible que también ayude a tener una menor recombinación de pares electrón/hoyo. Se ha reportado que los óxidos de cerio(CeO_2)^[39] aparte de fotoactivos (tipo "p") se ha observado la evolución de oxígeno. La conjunción de un sistema Co_3O_4 -cerio o Co_3O_4 -óxido de cerio podría aumentar la eficiencia total del sistema (eficiencia fotonica a hidrógeno o fotocorriente).

Cromo- Una de las ventajas que podría ser dopar el óxido de cobalto con cromo es encontrar un material el cual tenga una menor fotocorrosión debida a los efectos anticorrosivos del cromo, también se espera que el "Band Gap" aumente un poco, ya que el "Band Gap" del Cr_2O_3 es de 3.5 eV^[40].

Cobre- Utilizando cobre como dopante se espera mejorar la conducción de los electrones y hoyos en las muestras de cobalto. Los óxidos de cobre son semiconductores con un "Band Gap" de 1.7 a 2.2 eV^[40] por lo cual se espera que el Bandgap de este material compuesto no varíe mucho en su valor original, sin embargo es posible que esta se desplace un poco hacia abajo (Banda de conducción -3.6 eV). Se espera que al substituir un cobalto (2+ o 3+) por un cobre (2+ o 1+) se reduzca la concentración de hoyos presentes en el material y que se tenga un material menos "p" el cual tenga mejores propiedades semiconductoras.

Litio- Se sabe que el litio, mejora las propiedades de conducción de carga del óxido de cobalto (Ciertos compuestos de óxido de cobalto-litio son utilizados en baterías de hidruro de litio^[41, 42, 43] cabe señalarse que las estequiometrias de los compuestos utilizados para baterías de hidruro de litio y sus estados de oxidación en algunos casos son distintos a los que tenemos en nuestras muestras. Sin embargo esperamos que al incorporar litio a nuestro material huésped se disminuya la resistividad en la muestra así como las vacancias de oxígeno por lo cual se disminuyan las recombinaciones electrón/hoyo para obtener un semiconductor el cual produzca una mayor fotocorriente cuando se irradie con la misma cantidad de luz.

Manganeso-En este caso se cree que la incorporación del manganeso dará un desplazamiento en los potenciales redox del agua hacia arriba, haciendo así la reacción de oxidación del oxígeno mas favorable, por lo cual se podrá tener una eficiencia mucho mayor (fotónica a hidrógeno).

Níquel-Se ha reportado que el níquel con óxido de cobalto (NiCo_2O_4)^[17] es un buen ánodo para la electrólisis del agua (producción de la semirreacción para la producción del oxígeno). Resulta interesante el tener un material semiconductor (Co_3O_4) el cual trabaje como fotocátodo y tener sitios en los cuales se tenga níquel el cual en conjunción con el semiconductor trabajen como un ánodo. De este modo se disminuye la recombinación y se tendrá una mayor eficiencia. Se estaría construyendo una partícula semiconductor como se ilustra en la figura 41.

Vanadio- Debido a que el vanadio posee diferentes estados de oxidación y forma un a gran cantidad de óxidos (VO, VO_2, V_2O_3, V_2O_5 , además de las fases magneli V_nO_{2n-1} $n=3..9$)^[44], la incorporación de este ya sea por reemplazamiento de un cobalto o como dopante intercrystalino será de gran utilidad, ya que en vez de que se de una recombinación de los pares electrón/hoyo, el vanadio podrá cambiar su estado de oxidación al aceptar o liberar electrones. Se espera que la transferencia de carga sea mucho más rápida y que se tenga una menor recombinación, además de que el mecanismo de transferencia de carga por salto sea mucho más rápido.

Para el caso de las películas depositadas en matriz se encontró que el sustrato de acero inoxidable no fue bueno, ya que se tuvieron problemas de adherencia. El sustrato de cobre presentó las mejores propiedades (pero no se utilizó porque al calcinar produce un óxido muy inestable el cual es fotoactivo), el sustrato de titanio y Ti-Pt(eb) resultaron muy buenos, este último fue el mejor ya que su adherencia es muy buena y es un sustrato el cual es inherente y no produce fotocorriente.

En el caso de la disolución utilizada, se encontró que la **Disolución 6** presentaba las mejores películas en cuanto a adherencia y en cuanto a la producción de una superficie negra (característica del óxido de cobalto), sin embargo, si se tenía una concentración menor de cloruros o de nitratos se encontró que al mismo potencial se depositaban películas las cuales parecían metálicas o grises La selección del potencial/corriente de trabajo también fue

importante ya que si esta era muy baja (menor a -2.2 V) se encontraba una muestra con una superficie metálica, en el caso de las depositaciones galvanostáticas el rango es de $1E-3$ A/cm² a $1E-2$ A/cm² Matriz L6).

Otro de los factores importantes fue la relación de los cobaltos con los dopantes y la relación de los cobaltos con el agua. Dependiendo de estas relaciones se tiene diferencias en las películas y en los mejores potenciales/corrientes empleadas para la depositación de las películas.

La selección de las muestras para la medición de la fotoactividad y la caracterización se realizaron utilizando el siguiente criterio:

Para la caracterización por EDX/SEM:

- 1) Se seleccionaron las columnas en las cuales se tiene concentraciones bajas o intermedias de los dopantes, esto se hace con el fin de conocer si es que tienen el dopante co-depositado en la muestra. Se seleccionaron aquellas muestras en las cuales las propiedades ópticas de las muestras son similares a las muestras sin dopante (ya que en las muestras con cambios ópticos sabemos que hay co-depositación).
- 2) Se prepararon muestras con diversos dopantes a las mismas concentraciones para realizar un análisis y determinar que dopantes se co-depositan con mayor facilidad.

Para el análisis de fotocorriente.

- 1) Se realizó la medición de la fotoactividad (fotocorriente) a todas aquellas muestras sintetizadas en las cuales la película depositada tiene buenas propiedades de adherencia. Las películas con problemas de adherencia o que fueron dañadas no tienen un área constante por lo cual no se puede hacer un análisis comparativo de los resultados obtenidos.

5.1.2 Pirólisis en Spray

Debido a que las propiedades de los semiconductores dependen en gran manera del método de síntesis, se decidió realizar algunas pruebas utilizando como método de síntesis, la pirólisis en spray para comparar los resultados obtenidos por diferentes métodos de síntesis.

5.1.2.1 Descripción del Equipo

El equipo utilizado para la preparación de las películas por método de pirólisis en spray consistió de un aerógrafo (Parche) el cual está conectada a una línea de aire comprimido, la presión y el flujo (20 psi 10 l/min) son controlados con una válvula. El flujo de aire es pulsado utilizando un solenoide el cual está conectado a un relevador el cual es controlado por el NI-DAQ (National Instruments) utilizando un programa hecho en Lab View 6.1 (National Instruments) y una tarjeta de adquisición de datos PCI-6035E (National Instruments).

La disolución que es atomizada por el aerógrafo se hace incidir sobre una parrilla caliente en la cual se tiene la muestra. El aire es pulsado para crear segmentos periódicos en los cuales se deposita las muestra y otros segmentos en los cuales se deja que el sustrato regrese a la temperatura de la parrilla. En la parte superior del aerógrafo se tiene un motor con un contrapeso el cual se utiliza para crear una oscilación sobre el aerógrafo. El sistema anteriormente

mencionado está en una campana para desalojar los vapores producidos de la evaporación de solvente y de la pirólisis.

La temperatura de la parilla fue determinada y controlada utilizando un termopar tipo K y un controlador de temperatura Omega CN 9011.

5.1.2.2 Método de Síntesis

Se preparó una disolución de nitrato de cobalto 0.01 M en etanol. Esta disolución se utilizó para la depositación de las películas. El sustrato se mantuvo a una temperatura de 350 °C +/- 20 °C. Se empleó como sustrato acero inoxidable 304 (MacMaster-Carr).

Típicamente se pulsó el aire por 5 segundos y se dejaba reposar al sustrato por 10 segundos.

A continuación se muestra una tabla con algunas de las muestras hechas.

Nombre	Temperatura (promedio)	Disolución	Disolvente	Tiempo	Tiempo Encendido	Tiempo Apagado
P_Co,0.01M T400	400	0.01 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Etanol	20	10	10
P_Co,0.1M T300	300	0.1 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Etanol	20	5	10
P_Co,0.01M T330	330	0.01 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Etanol	20	5	10
P_Co,0.01M Cu,0.01M T330	330	0.01 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 0.01M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Etanol	20	5	10
P_Co,0.01M Cu,0.05M T330	330	0.01 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 0.05M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Etanol	20	5	10
P_Co-acac,0.01M T330	330	0.01M $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$	Etanol	12	5	10
P_Co,0.01M Zn,0.001M T450	450	0.01 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -0.001M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Etanol	6	5	10
P_Co,0.01M Zn,0.01M T450	450	0.01 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -0.01M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Etanol	6	5	10

Tabla 11 datos de las muestras hechas por pirólisis.

Cabe señalar que el tiempo encendido y el tiempo apagado son un factor muy importante, ya que el primer tiempo nos permite controlar que las pequeñas gotas que se depositan sobre la superficie se "pirolicen" (quemen) al instante y que estas no se muevan en el sustrato, el papel del segundo tiempo es dar suficiente tiempo para que las gotas sean "pirolisadas" totalmente y que el sustrato regrese a la temperatura preestablecida.

Uno de los factores más importantes para la obtención de películas delgadas continuas es el patrón de dispersión que tiene el spray. Cabe señalar, que los mejores resultados obtenidos se dieron cuando se tenía vibración sobre el aerógrafo para tener una distribución más homogénea en la muestra. Otro aspecto importante fue la concentración de la disolución, si se utilizaban concentraciones mayores se obtenían películas poco homogéneas, mientras que si se utilizaban concentraciones muy diluidas se obtenían películas demasiado delgadas.

5.2 Análisis Fisicoquímico de las Muestras

Diversas metodologías fueron utilizadas para el análisis fisicoquímico de algunas de las muestras sintetizadas. El análisis de las muestras busca el conocer de una manera cualitativa que elementos se tiene en las muestras y su estado de oxidación. Debido a que se sintetizaron una gran variedad de ellas y a que estas varían substancialmente, se utilizaron diversos métodos para conocer las propiedades que fueron relevantes durante la parte experimental. Algunos de los métodos que se utilizaron son: EDX/SEM y XPS/ESCA.

5.2.1 EDX/SEM

El equipo utilizado para el análisis de rayos X Dispersivos (Energy Dispersive X-ray Analysis) y la microscopía electrónica (Scanning electron Microscopy) fue Philips XL-30 ESEM FEG y Princeton Gamma Tech PRISM IG respectivamente. Las muestras se analizaron en vacío con una intensidad de 15 kV.

Debido a que se generan rayos X los cuales son emitidos del material (2 micras), EDX permite ver las propiedades en el seno del material. El SEM permite ver imágenes de la superficie de las muestras. Una de las limitaciones de esta técnica es que elementos más livianos que el berilio son difíciles de detectar.

El EDX se utilizó principalmente para conocer de una manera muy sencilla el contenido cualitativo de los elementos de interés en la muestra. Esto se hace con el fin de saber si las condiciones de depositación utilizadas son las necesarias para la co-depositación de los dopantes. En el caso en que no detectemos al dopante por EDX se buscaran otras condiciones de depositación y se realizará EDX una vez mas para comprobar la presencia de cierto dopante en la muestra. Cabe señalar que debido a que este análisis no depende de la cristalinidad de la muestra, resulta muy útil para identificar muestras que son amorfas.

Se seleccionaron muestras con cada uno de los dopantes depositados utilizando la siguiente metodología.

- 1) Se seleccionaron las columnas en las cuales se tiene concentraciones bajas o intermedias de los dopantes, esto se hace con el fin de conocer si es que tienen el dopante co-depositado en la muestra.
- 2) Las muestras que presentaron propiedades ópticas similares a las muestras sin dopante y aquellas en las cuales se empieza a dar un cambio en las propiedades ópticas fueron seleccionadas.
- 3) Se prepararon muestras con diversos dopantes a las mismas concentraciones para realizar un análisis y determinar que dopantes se co-deposita con mayor facilidad (generalmente se muestran dos potenciales de depositación diferentes con la misma concentración del dopante (aprox. 6% molar).

Debe señalarse que las muestras que se analizaron por EDX/SEM fueron sin calcinar (como fueron depositadas).

La relación de oxígeno/cobalto para los el óxido de cobalto (II), CoO es 1, para el óxido de cobalto (II,III) Co_3O_4 es 1.33 y para el óxido de cobalto (III) es 1.5. Sin embargo, debido a que las muestras son almacenadas en una atmósfera rica en oxígeno, se tiene una adsorción de éste en la muestra, por lo cual generalmente como se verá a continuación las fracciones oxígeno/cobalto son mayores a las de los compuestos anteriormente mencionados. Por este método no se puede determinar con precisión que óxido de cobalto se tiene y si hay una cantidad estequiométrica de oxígeno en la muestra.

A continuación se muestran los resultados de los EDX de las matrices sintetizadas. En este caso se utilizó el EDX para detectar si el dopante se encontraba depositado en la muestra y conocer el porcentaje que se encuentra en la misma.

A continuación se muestran las tablas que contienen los resultados de los análisis de EDX, en donde se muestran los contenidos de los elementos en por ciento en mol, así como el porcentaje del dopante utilizado en el electrolito (% dopante en disolución), la proporción de oxígeno/cobalto y la corriente (I app) o el voltaje (E app) utilizado para las depositaciones.

	L13 CO,100 0.018A	L13B CO,80 NI,20 0.015A	L13 CO,91 NI,9 0.015A
Elemento	% Atómico	% Atómico	% Atómico
Cl	0.050	0.000	0.130
Ni	0.000	7.930	3.180
N	0.000	0.000	0.000
Co	48.260	41.320	46.460
S	0.450	0.270	0.110
O	50.440	50.270	50.080
% Ni en Sol.	0.000	20.75	9.200
I app	0.018	0.015	0.015
O/Co	1.045	1.217	1.078

Tabla 12 EDX de la Matriz L13.

	L14 CO,73 MN,27 0.018A
Elemento	% Atómico
Co	48.440
N	0
S	0.170
Mn	0.790
Cl	0.260
O	50.100
% Mn en Sol.	27.000
I app	0.018
O/Co	1.034

Tabla 13 EDX de la Matriz L14.

	L15 CO,70,CR,30,0.015A	L15 CO,40 CR,60 0.015A
Elemento	% Atómico	% Atómico
Co	8.153	27.034
N	0.000	0.000
Cr	25.745	34.080
S	4.429	4.420
Cl	0.612	1.205
O	61.704	33.364
% Cr en Sol.	30.700	60.490
I app	0.015	0.015
O/Co	7.568	1.234

Tabla 14 EDX de la Matriz L15.

L17 CO,100 0.018A	
Elemento	% Atómico
Co	15.838
Cr	20.869
S	3.414
Cl	1.101
O	58.859
% Cr en Sol.	12.900
I app	0.018
O/Co	3.716

L17 CO,87 CU,13 0.011A	
Elemento	% Atómico
S	0.090
Cl	9.770
Cu	40.410
Co	0.000
N	1.190
O	48.550
% Cu en Sol.	15.000
I app	0.011
O/Co	—

Tabla 15 EDX de la Matriz L17.

L17_CO,85_Ni, 15 0.015A		L17_CO,85_MN 15 0.015A		L17_CO,85_ MN,15_0.018 A
Elemento	% Atómico	Elemento	% Atómico	% Atómico
Ni	8.073	Co	39.233	30.728
Co	32.410	S	0.254	0.178
S	0.326	Cl	0.453	0.142
Cl	0.304	Mn	0.298	0.414
O	58.887	O	59.761	68.538
% Ni en Sol.	15.120	% Mn en Sol.	15.080	17.857
I app	0.015	I app	0.015	0.018
O/Co	1.817	O/Co	1.523	2.230

Tabla 16 EDX de la Matriz L17.

L18_CO,100_0.018A		L18_CO,100_0.025A	L18_CO,68_V,32_0.025A
Elemento	% Atómico	% Atómico	% Atómico
N	0.408	0.000	0.110
S	0.233	0.100	0.041
Cl	0.070	0.067	0.082
Co	39.459	43.512	11.276
O	60.238	56.242	0.824
V	0.000	0.000	87.667
% V en Sol.	0.000	0.000	31.800
I app	0.018	0.025	0.018
O/Co	1.527	1.293	7.775

Tabla 17 EDX de la Matriz L18.

	L19_CO,95_CE,5,0.007A	L19_CO,81_CE,19,0.015A
Elemento	% Atómico	% Atómico
N	0.000	0.000
Ce	0.761	19.837
S	2.118	3.808
Cl	0.083	0.217
Co	6.285	13.949
O	90.752	62.190
% Ce en Sol.	5.100	18.600
E app	0.007	0.015
O/Co	14.438	4.458

Tabla 18 EDX de la Matriz L19.

	L30_Co,100_- 2.6V	L30_Co,100_- 2.8V
Co	4.34	21.18
P	0	0
Cl	0.05	0
N	2.54	1.11
Ti	27.24	17.91
O	65.49	59.79
E app	-2.6	-2.8
O/Co	15.08	2.82

	L30_Co,94_Cu,6_- 2.6V	L30_Co,94_Cu,6_- 2.8V
Co	0.59	8.63
P	0	0
Cl	0.14	0
N	0	0.05
Ti	4.39	5.8
Cu	42.71	32.61
O	52.17	52.95
% Cu en Sol.	6	6
E app	-2.6	-2.8
O/Co	88.42	6.13

Tabla 19 EDX de la Matriz L30.

	L30_Co,94_Ni,6_- 2.6	L30_Co,94_Ni,6_- 2.8
Ni	0.72	2
P	0	0.02
Cl	0.06	0.14
N	0	0
Ti	27.8	14.23
Co	7.54	26.52
O	63.89	57.11
% Ni en Sol.	6.51	6.51
E app	-2.6	-2.8
O/Co	8.47	2.15

	L30_Co,94_V,6_- 2.6	L30_Co,94_v,6_- 2.8
V	15.05	18.27
P	0.15	0
Cl	0	0.06
N	2.2	3.38
Ti	1.97	2.68
Co	24.13	17.18
O	56.47	58.42
% V en Sol.	6.42	6.42
E app	-2.6	-2.8
O/Co	2.34	3.40

Tabla 20 EDX de la Matriz L30.

	L30_Co,94_Mn,6_- 2.6	L30_Co,94_Mn,6_- 2.8
Mn	0.03	0
P	0	0.09
Cl	0.06	0
N	0	0
Co	14.31	28.06
Ti	23.75	14.55
O	61.86	57.36
% Mn en Sol.	6.51	6.51
E app	-2.6	-2.8
O/Co	4.32	2.049

	L30_Co,94_Ce,6_- 2.6	L30_Co,94_Ce,6_- 2.8
Ce	8.07	7.88
P	0	0
Cl	0.23	0.06
N	0	0
Co	23.24	30.59
Ti	11	6.34
O	57.46	55.13
% Ce en Sol.	6.44	6.44
E app	-2.6	-2.8
O/Co	2.47	1.80

Tabla 21 EDX de la Matriz L30.

	L30_Co,94_Cr,6_- 2.6	L30_Co,94_Cr,6_- 2.8
Cr	5.65	2.28
P	0.05	0.17
Cl	0.04	0.36
N	0	0
Co	7.44	28.49
Ti	23.59	14.03
O	63.23	54.69
% Cr en Sol.	6.51	6.51
E app	-2.6	-2.8
O/Co	8.494	1.91

Tabla 22 EDX de la Matriz L30.

Se puede concluir de los resultados anteriores que el cociente oxígeno/cobalto varía de una manera muy grande. Esto se debe a que el oxígeno generalmente es calculado por estequiometría y no por la intensidad del pico del EDX. La cantidad de oxígeno que se aparece en estas tablas, es solamente un valor de referencia y es un valor el cual tiene una gran incertidumbre.

Si se promedian los valores de los cocientes de el dopante en disolución con respecto al dopante depositado, para cada una de las especies analizadas se

tendrá que los cocientes menores a uno representan aquellas especies que se depositaron con mayor facilidad que el cobalto, mientras que aquellos cocientes mayores a la unidad representarían que especies se depositan con menor facilidad que el cobalto.

Siguiendo la metodología propuesta anteriormente es posible ordenar a los dopantes por orden de mayor facilidad de depositar a menor facilidad de depositar. El cobre, vanadio y cerio se depositaron con mayor facilidad que el cobalto, mientras que el cromo, níquel y manganeso fueron más difíciles de depositar que el cobalto.

Esto se puede deber a diversos factores, entre los cuales están relacionados el pH de la disolución y los potenciales empleados, así como los compuestos utilizados para la co-depositación de estos materiales dopantes.

A continuación se muestran las imágenes del SEM de las muestras anteriores.

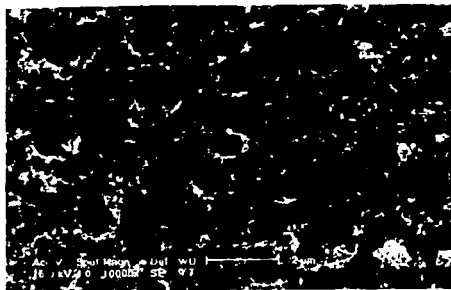


Figura 49 Muestra L30_Co,100_-2.8V.

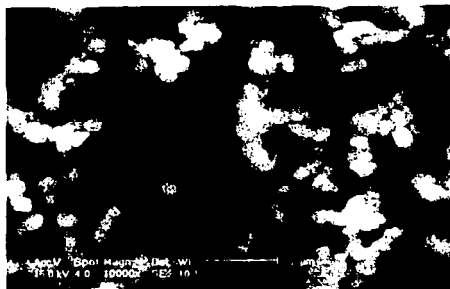


Figura 52 Muestra L30_Co,94_V_6_-2.6V.



Figura 50 Muestra L30_Co,94_Cu,6_-2.8V.



Figura 53 Muestra L30_Co,94_V_6_-2.8V.

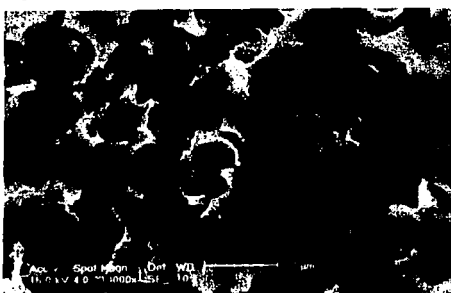


Figura 51 Muestra L30_Co,94_Ni,6_-2.8V.



Figura 54 Muestra L30_Co,94_Mn,6_-2.8V.

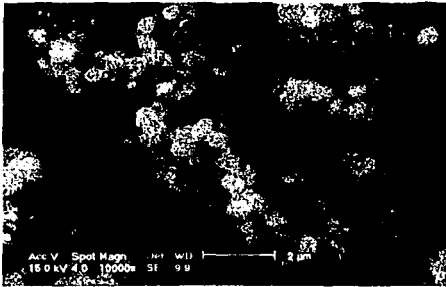


Figura 55 Muestra L30_Co,94_Ce,6_-2.6V.

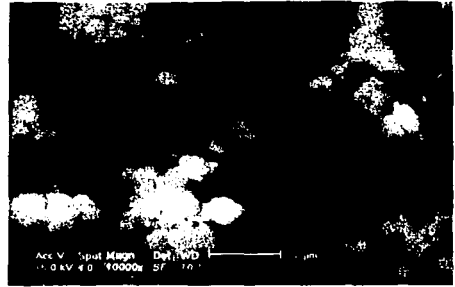


Figura 56 Muestra L30_Co,94_Cr,6_-2.8V.

Se puede ver que la morfología de las muestras es diferente, esto se debe a que el dopante modifica el ordenamiento y la estructura. En muchos casos se pueden ver más de una estructura en el SEM, es posible que se tenga más de una fase. Una de las fases podría ser perteneciente al cobalto, mientras que la segunda fase podría corresponder únicamente a la del dopante.

5.2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS/ECSA)

El equipo utilizado para la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS/ESCA) fue Axis Ultra de Kratos.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X utiliza el efecto fotoeléctrico para obtener información sobre la composición química y la estructura de la superficie. Cuando una fuente de fotones (Ej.: Rayos X) es dirigida a la muestra, el fotón interacciona con los electrones presentes en dicha muestra. Si el fotón tiene suficiente energía, causará que un electrón sea expulsado de su orbital. La ecuación que describe este proceso es:

$$KE = h\nu - BE$$

En donde KE es la energía cinética emitida por el fotoelectrón, $h\nu$ es la energía del fotón y BE es la energía de unión "Binding Energy". El análisis de XPS mide la energía cinética del fotoelectrón (KE), pero es posible calcular el "Binding Energy" sabiendo la energía que tiene el fotón antes de pegarle al electrón.

Cabe señalarse que para la fotoemisión de un sólido se debe agregar el término de función de trabajo la cual depende del instrumento utilizado. Este término expresa la cantidad de energía que se requiere después del proceso de ionización para mover a el electrón emitido de la superficie hacia el vacío ó el entorno.

Esta técnica es muy específica de la superficie(100 Å), ya que se tiene un intervalo muy pequeño de los electrones que son excitados del sólido. La energía de unión "Binding Energy" es característica de cada elemento, la forma de los picos y sus desviaciones se deben a las propiedades de enlace de los electrones en el átomo, por este motivo se puede conocer el estado de oxidación de los átomos.

La metodología seguida para selección de las muestras a analizarse por XPS/ESCA es la siguiente:

Se seleccionaron muestras las cuales fueron depositadas por rutas indirectas (aquellas que contenían un precursor al óxido de cobalto). Además se seleccionaron varias muestras que fueron tratadas térmicamente para así poder saber si el tratamiento térmico producía el óxido de cobalto de interés (Co_3O_4). Algunas de las muestras depositadas por pirolisis en spray fueron analizadas para así poder conocer si la temperatura a la cual se lleva la deposición se producía óxido de cobalto (II,III).

Para cada una de las muestras se realizaron dos corridas: la corrida denominada "Survey" y Datos. La primera corrida hace un barrido de toda la muestra a baja resolución, mientras que en la corrida de "Datos" solamente en el intervalo de interés.

Característica / corrida	"Survey"	Corrida
Lens Mode	Hybrid	Hybrid
Resolution (Pass Energy)	160	20
Anodo Mono Al	225 W	225W
Step(meV):	500	100
Dwell(ms):	77	1500
Sweeps:	1	1
Acquisition Time(s):	200	602
Energía de Enlace Inicial	0	770
Energía de Enlace Final	1400	820

Tabla 23 Configuración del equipo para cada una de las corridas.

El software utilizado para el análisis de los datos es CasaXPS 2.0. Los datos de el carbón de las muestras fueron calibradas de su valor original a 284.8 eV. Esto se hace con el fin de cerciorarse de que los espectros obtenidos estén en relación al del carbón, por lo cual todos los picos que hay en las muestras estarán desplazados entre si usando la misma referencia.

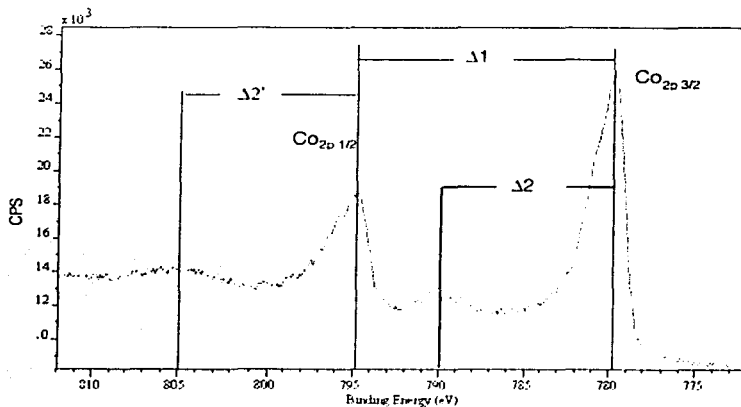


Figura 57 XPS de una muestra se ilustran los datos tomados de cada una de las corridas.

Usando la metodología para la identificación de los pico, satelites y hombos propuesta por A. Galtayries^[45], se tiene la siguiente tabla:

Muestra	Co2p 3/2	Co2p 1/2	$\Delta 1$	$\Delta 2$	$\Delta 2'$
Cobalto Metálico	778	793.1	15.1	sh	sh
D2 0.8,1V T2,30 SS	780.42	795.2	14.78	sh	8.45
D2M 0.8,-1V T2,30 SS	781	796	15	5.8	6.2
Co3O4	779.6	794.5	14.9	9.8	8.5
D2M 1V T20 SS	780	796.5	16.5	5.7	6.5
D1P -1.6,-0.4 T10,200M-SS	781	796.3	15.3	5.5	6.4
D2M -1V T20 SS	779.5	794.6	15.1	10.51	8.9
D2N -0.9V T20 TI	779.9	794.7	14.8	10	9.08
D1 -1.3V T10 SS C	780.1	796.6	16.5	5.6	6.25
D1 -1.3V T10 SS O	779.9	795.6	15.7	4.6	5.6
P CO,0.01M T330	779.6	794.8	15.2	10.3	9.02
P CO,0.01M CU,0.01M T330	779.6	794.8	15.2	10.4	9

Tabla 24 Datos extraídos de los espectros XPS.

Utilizando la información de la literatura (A. Galtayries^[45], Casella^[46], J. Haber^[47, 48] y Gautier^[49, 50]), así como los datos relacionados con las muestras (color y si es que fueron calcinadas, sus temperaturas y contenido de oxígeno) se llegó a la siguiente tabla de resultados.

Muestra	Comportamiento	Color	Compuesto
D1 -1.3V T10 SS C	Co ²⁺	Negro	CoO
D2 0.8,1V T2,30 SS	Co ³⁺	Negro	Co ₂ O ₃
D2M -1V T20 SS	Co ²⁺ , Co ³⁺	Negro	Co ₃ O ₄
D2N -0.9V T20 TI	Co ²⁺ , Co ³⁺	Negro	Co ₃ O ₄
P CO,0.01M T330	Co ²⁺ , Co ³⁺	Negro	Co ₃ O ₄
P CO,0.01M CU,0.01M T330	Cu ²⁺ , Co ³⁺	Negro	CuCo ₂ O ₄
D1 -1.3V T10 SS O	Co ²⁺	Azul	Co(OH) ₂
D2M 1V T20 SS	Co ²⁺	Azul	Co(OH) ₂
D2M 0.8,-1V T2,30 SS	Co ²⁺	Azul	Co(OH) ₂
D1P -1.6,-0.4 T10,200M-SS	Co ²⁺	Azul	Co(OH) ₂

Tabla 25 Tabla de resultados de los XPS.

A continuación se muestran las graficas de los XPS.

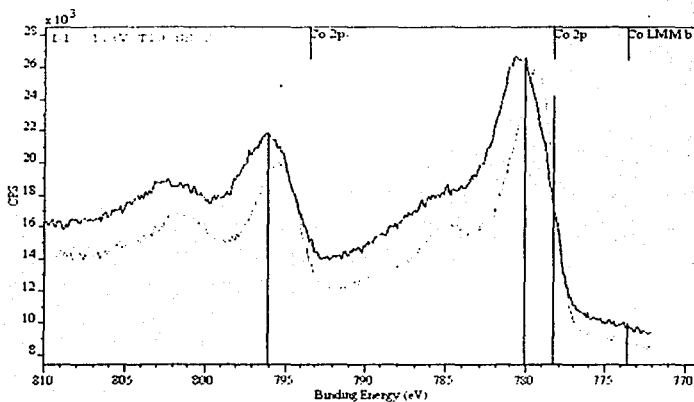


Figura 58 DI_-1.3V_T10_SS_O \rightarrow Co(OH)_2 y DI_-1.3V_T10_SS_C \rightarrow CoO . Se puede ver que el espectro de la muestra DI_-1.3V_T10_SS_C tiene un satélite en vez de un hombro, esto corresponde a un comportamiento de tipo Co^{2+} . Esta muestra tiene la característica de tener dos regiones: una capa superficial DI_-1.3V_T10_SS_O y una capa interna DI_-1.3V_T10_SS_C.

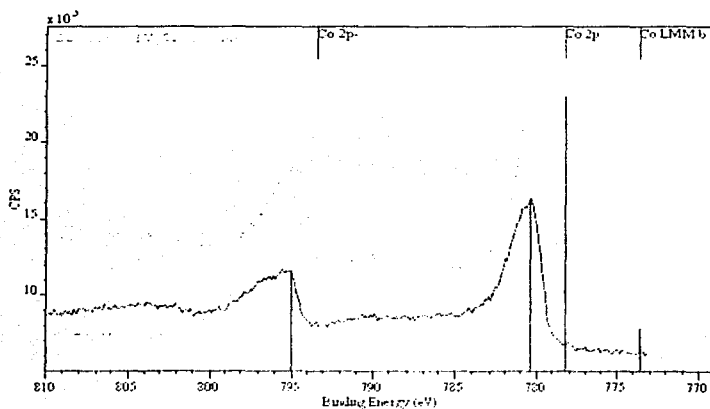


Figura 59 D2_0.8_1V_T2_30_SS \rightarrow Co_2O_3 y D2N_-0.9V_T20_T1 \rightarrow Co_3O_4 .

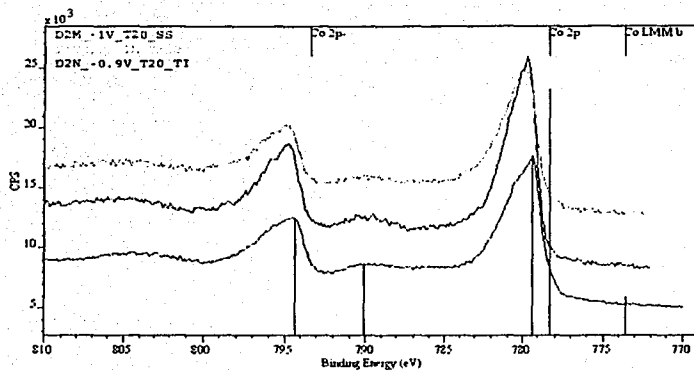


Figura 60 D2M_-1V_T20_SS, D2N_-0.9V_T20_T1 y P_CO,0.01M_T330 \rightarrow Co_3O_4 .

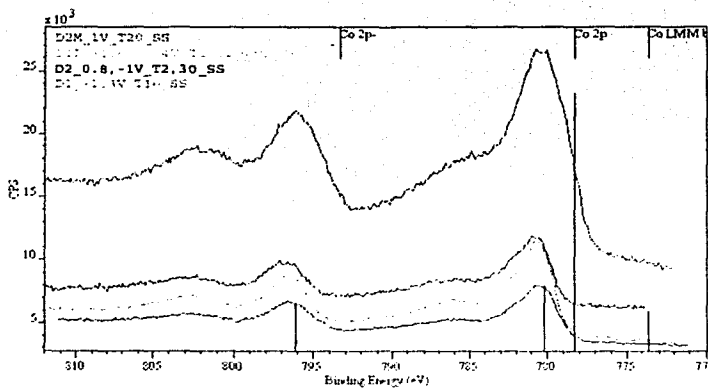


Figura 61 D1_-1.3V_T10_SS_O, D2M_0.8,-1V_T2,30_SS, D1P_-1.6,-0.4_T10,200M-SS y D2M_1V_T20_SS \rightarrow Co(OH)_2 .

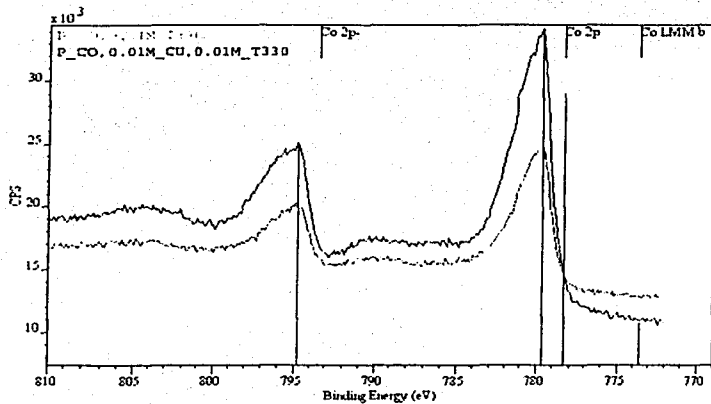


Figura 62 P_CO,0.01M_CU,0.01M_T330 \rightarrow CuCo₂O₄ y P_CO,0.01M_T330 \rightarrow Co₃O₄.

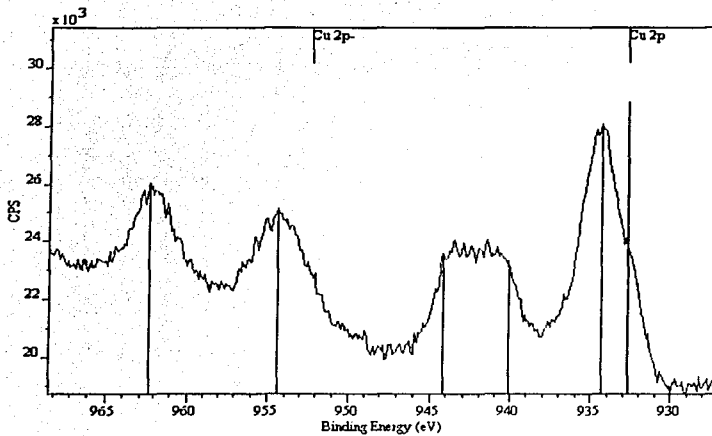


Figura 63 P_CO,0.01M_CU,0.01M_T330 XPS correspondiente al Cobre 2⁺.

Con base en la interpretación de los espectros recabados por XPS, se puede concluir que después de calcinar nuestras muestras obtenemos un comportamiento mixto de Co^{+2} y Co^{+3} , el cual es proveniente de óxido mixto de cobalto Co_3O_4 . Esta información es de gran importancia, ya que hace válida la suposición de que no importa si se ha sintetizado el óxido de cobalto por métodos indirectos o directos ya que se obtiene al final de cuentas el compuesto deseado.

Cada método de producción debiera de tener un efecto diferente en las propiedades electrónicas de las muestras, por lo cual es de gran importancia buscar diferentes métodos de producción y conocer que especies se tienen así como su estado de oxidación.

6. Medición de la fotoactividad

La fotoactividad de las muestras sintetizadas se evaluó en términos de la producción de corriente que se genera cuando se ilumina la muestra con un haz luminoso proveniente de una filamento de Xenón de 500 W.

La foto actividad de las muestras en algunos casos se midió a voltaje cero y en otros casos se aplicó un voltaje.

6.1 Fotocorriente a voltaje cero

Para la medición de la fotocorriente a voltaje cero se utilizó un multímetro (HP 34040) conectado a la computadora usando una tarjeta de adquisición de datos DAQ (National Instruments) y software desarrollado usando Lab View. La función del software es básicamente el almacenamiento de los datos.

El electrolito usado en las mediciones es acetato de sodio 0.2M, un contra electrodo de platino y el electrodo de trabajo es nuestra muestra, el electrodo de referencia es el contra electrodo. A través de una fibra óptica se guía el haz luminoso desde la fuente de luz hasta la pared del cristalizador. El haz de luz se hace incidir sobre la muestra que está en un volumen de 80 mL de disolución en un cristalizador de 100 mL. Se usa un cortador óptico (disco giratorio) el cual periódicamente corta el haz luminoso entre la lámpara y la fibra óptica. La luz es cortada en intervalos periódicos con el fin de poder observar los efectos de

descarga del semiconductor, para conocer la corriente oscura (la corriente que se tiene cuando el conductor no está iluminado) y para observar los efectos de corrosión.

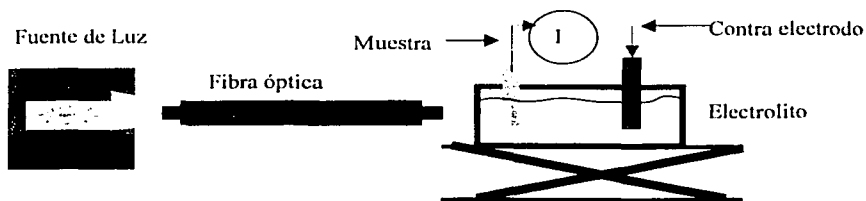


Figura 64. Esquema de conexión para el muestreo de fotocorriente.

Cabe señalar que cuando se mide fotocorriente a voltaje cero no se puede determinar si el semiconductor es de tipo "p" o tipo "n". Debido a que el sustrato utilizado en algunos casos es titanio y a que las muestras son calcinadas en la mufla, se produce óxido de titanio (TiO_2) el cual es un semiconductor tipo "n" por lo cual se obtiene una señal de fotocorriente aún en los casos en que la muestra no sea fotoactiva. La contribución de este efecto se puede restar directamente de la fotocorriente observada en la muestra o se puede tomar un estado de referencia normalizado, si se quisiera conocer la fotocorriente producida solamente por el semiconductor. La fotocorriente observada en el sustrato de titanio (sin película depositada) es de $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para un sustrato sin calcinar y para un sustrato calcinado es de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. El efecto observado en muestras no fotoactivas (por si solas) es aproximadamente del 1.6 a $2.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y de 4 a $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Debido a que el "Band Gap" esperado para el óxido de cobalto es de 1.5 a 2 eV y que su posición de la banda de valencia y conducción están desfasadas a las del agua (ver capítulo 3.4 figura 44), no se espera una gran producción de fotocorriente a voltaje cero. Ahora bien también, se tiene una cantidad de fotocorriente producida por la capa de óxido de titanio que se tiene en la muestra (aunque no esté calcinada), por lo cual se tiene que restar esta contribución al valor obtenido de la fotocorriente.

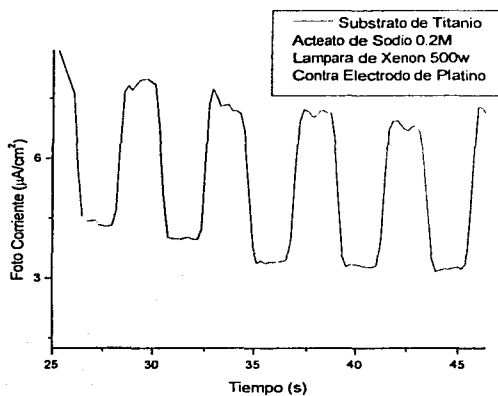


Figura 65. Fotocorriente proveniente del sustrato de Titanio sin calcinar.

A continuación se muestran algunas graficas de fotocorriente contra tiempo.

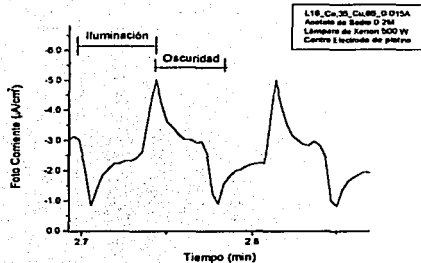


Figura 66 Foto Corriente de la muestra n 35% cobalto y 65% cobre depositadas a 0.015A.

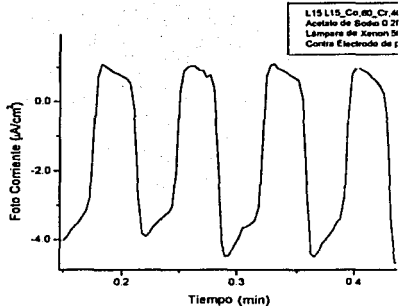


Figura 67 Foto Corriente de la muestra L15_Co,60_Cr,40_0.011A, muestra con 60% cobalto y 40% cromo depositadas a 0.011A.

Como se puede ver en las figuras anteriores, la geometría de los picos son diferentes. En la figura 66, se muestra la sección en donde la muestra es iluminada, en esta región la fotocorriente se produce, posteriormente se tiene la sección en donde no hay iluminación y se tiene un decremento en la fotocorriente registrada. Se puede ver que hay un efecto de capacitancia, ya que ésta no se carga/descarga de una manera lineal como se puede ver en la figura 67, este efecto también se puede deber a que la difusión de las especies sea el paso limitante (por lo cual se puede añadir agitación al sistema para contrarrestar este efecto). Existen otras posibilidades que son debidas a las interacciones electrónicas entre la muestra y el sustrato.

A continuación se muestra una corrida de mayor duración, figuras 68 y 69.

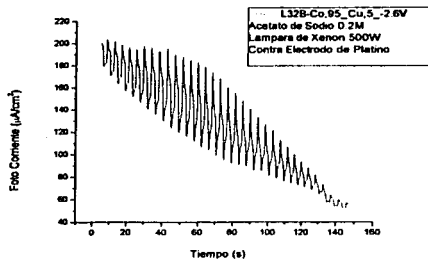


Figura 68 Gráfica de fotocorriente para la muestra L32B-Co,95_Cu,5_-2.6V con 95 % de cobalto, 5% cobre depositada a -2.6V.

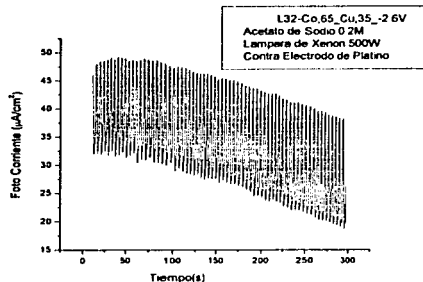


Figura 69 Gráfica de fotocorriente para la muestra L32-Co,65_Cu,35_-2.6V con 65 % de cobalto, 35% cobre depositada a -2.6V.

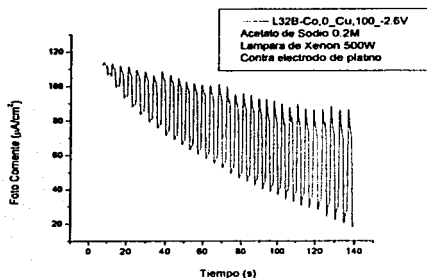


Figura 70. Gráfica de fotocorriente para la muestra L32B-Co,0_Cu,100_-2.6V con 35% cobre depositada a -2.6V.

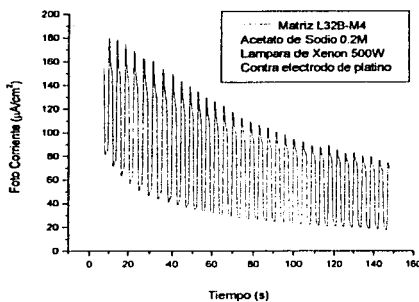


Figura 71. Gráfica de fotocorriente para la muestra L32B-Co,3_Cu,55_-2.6V con 3 % de cobalto, 97% cobre depositada a -2.8V.

Se puede observar en la figura 68 y 70 que la fotocorriente aumenta mientras aumenta el tiempo. Esto se puede deber a varias causas: una de estas es que se está dando en la superficie una activación de los sitios activos del foto

catalizador (ver figura 70), por lo cual se llega a un valor límite y se continúa con este mismo; ó se puede deber a que se está dando fotocorrosión (ver figura 68) la cual genera una mayor cantidad de electrones, por lo cual se tendrá un pico máximo y posteriormente la fotocorriente se reducirá. Sin embargo, este efecto de foto corrosión no es deseado porque al haber una degradación en la película llegará un momento donde ésta no muestre actividad.

Usando este método es posible ver que tan estable es una muestra en el medio en el que se tiene. En algunos casos se usó este método aplicando un potencial constante para así poder inducir fotocorriente.

En la figura 69, se puede ver que la fotocorriente es prácticamente constante después de 5 minutos, por lo cual se tiene que esta muestra es mucho más estable que la muestra de la figura 68.

En las figuras 72 y 73 (que se muestra a continuación) tienen la composición de cobalto que se muestra en la tabla 26 (el resto es cobre en disolución) en cada una de las muestras. Nótese que se utiliza la siguiente nomenclatura (véase tabla 26) para abreviar las muestras mostradas en las figuras 72 y 73.

Muestra L32B	% Cobalto en disolución	Muestra L32, L32B	% Cobalto en disolución	Muestra L32, L32B	% Cobalto en disolución
A0,A1	100	F0,F1	70.14	K3,K4	44.83
B0,B1	89.89	G0,G1	65.07	L3,L4	39.40
C0,C1	85.18	H3,H4	60.15	M3,M4	35.03
D0,D1	79.80	I3,I4	54.70	N3,N4	30.24
E0,E1	74.71	J3,J4	49.53		

Tabla 26 Composición de los baños de deposición utilizados para la matriz L32 y L32B.

A continuación se muestra una gráfica con valores de la fotocorriente obtenida a voltaje cero para la matriz L32 y L32B.

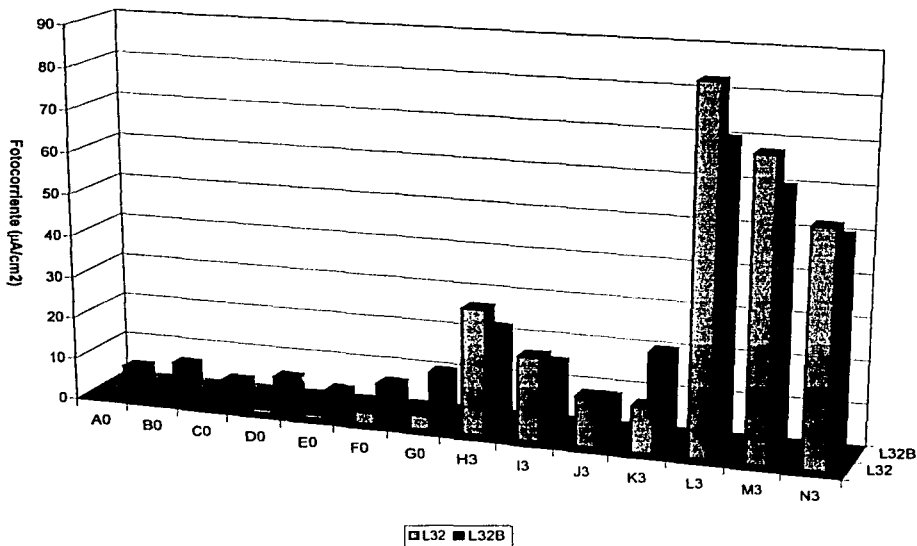


Figura 72 Gráfica de concentración de cobre vs. fotocorriente ($E_{app} = -2.6V$) para la Matriz L32A,B.

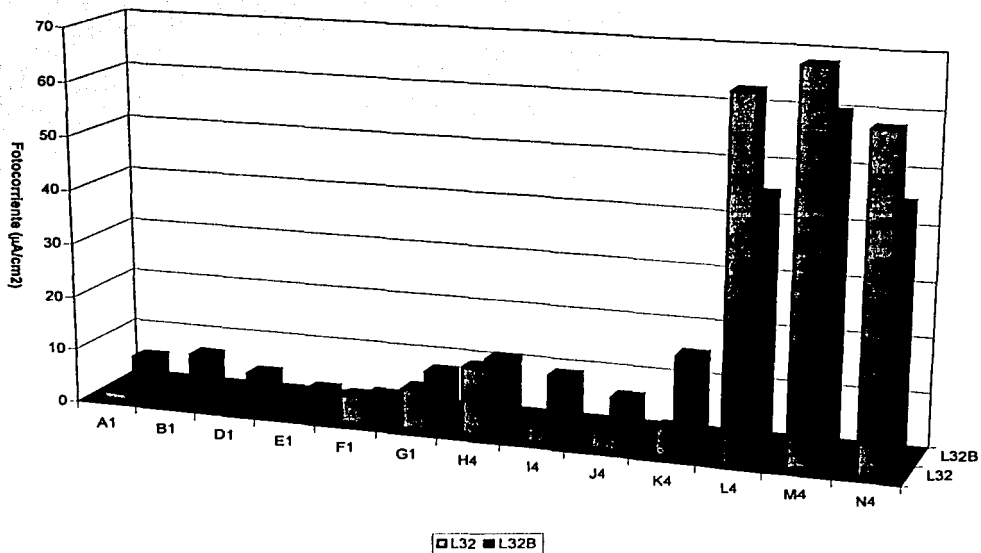


Figura 73 Gráfica de concentración de cobre vs. fotocorriente ($E_{app} = -2.8V$) para la Matriz L32A,B.

A continuación se muestra una tabla con los resultados de fotocorriente para la matriz L33A y L33B, estas matrices fueron realizadas en un sustrato de titanio con 1000 Å de platino depositado por rayo de electrones (E-Beam). Debido a esto, estas muestras no presentan un comportamiento de tipo "n" ni fotoactividad debida al sustrato. Para el caso de la matriz L33B esta fue calcinada a 350 °C por 3 hr (ramp up 10°C/min y ramp down 5°C/min) , mientras que la matriz L33A fue muestreada sin modificación alguna.

Las concentraciones de cobalto utilizadas en las disoluciones para depositar las matrices L33A y L33B se muestran en las siguientes tablas. Las concentraciones reportadas son la suma de los moles totales de cobalto divididas entre los moles totales de los metales en disolución (cobalto + cobre).

L33A, L33B	% de Cobalto en disolución
A0, A1	100
B0, B1	90
C0, C1	80
D0, D1	70
E0, E1	60
F0, F1	50
G0, G1	40

Tabla 27. Concentraciones utilizadas en las disoluciones para la matriz L33A y L33B.

	L33A (-2.6V)	L33B (-2.6V)
A0	5	5
C0	12	8
D0	20	8
E0	50	2
F0	80	1
G0	100	1

Tabla 28. Resultados de las mediciones de fotocorriente para la matriz L33A y L33B depositadas con un potencial de trabajo $-2.6V$.

	L33A (-2.8V)	L33B (-2.8V)
A1	5	12
C1	5	1
D1	5	1
E1	3	2
F1	12	1
G1	45	1

Tabla 29. Resultados de las mediciones de fotocorriente para la matriz L33A y L33B depositadas con un potencial de trabajo $-2.68V$.

De las gráficas 72 y 73 se puede observar que los resultados obtenidos de las matrices L32 y L32B son muy similares (debido a que se llevaron a cabo las depositaciones y las mediciones en las mismas condiciones). Las dos graficas anteriores nos revelan que la fotocorriente producida está en función de la cantidad de cobre que se tiene en disolución. Se observa la mayor fotocorriente cuando se tienen concentraciones entre 50% y 60% de cobre en disolución, este comportamiento se debe a que el cobre es el causante de la fotoactividad en la

muestra, sin embargo, se puede ver que la fotoactividad disminuye cuando se tiene una concentración de cobre en disolución mayor al 60% (concentración mayor al 50% de cobre en el sólido), esto se debe a que se empiezan a dar efectos de fotocorrosión muy acentuados como aquellos que se observan en la figura 70. Estos efectos de fotocorrosión y la disminución de la fotocorriente se pueden deber a que el cobalto causa que el cobre sea más estable o que el cobalto sea fotocorroido primeramente por lo cual el metal fotoactivo (el cobre) sería foto corroido posteriormente.

De las tablas 28 y 29 se puede observar que se obtiene una mayor fotocorriente cuando se tienen muestras depositadas a $-2.6V$ que a $-2.8 V$. Otra tendencia que se observa es que las muestras calcinadas tienen menor fotocorriente que las muestras que no se calcinaron. Se esperaría una tendencia contraria a esto, sin embargo no se da el caso.

Se realizó la medición de la fotocorriente producida por las películas obtenidas por pirólisis en spray y se encontró que la fotoactividad de estas muestras es prácticamente nula, a continuación se muestran unas gráficas con valores de la fotocorriente obtenida a voltaje cero para las muestras depositadas por pirólisis.

Este resultado se debe a diversos factores, como la heterogeneidad de la película, su estructura, la composición de la película y la falta de cobre como dopante que es el único dopante aparte del zinc que mostró fotoactividad.

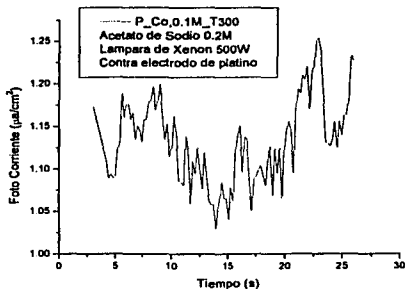


Figura 74. Gráfica de fotocorrente para la muestra P_Co,0.1M_T300.

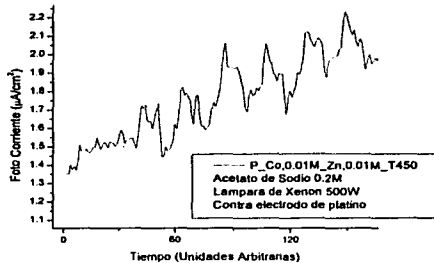


Figura 75. Gráfica de fotocorrente para la muestra P_Co,0.01M_Zn,0.01M_T450.

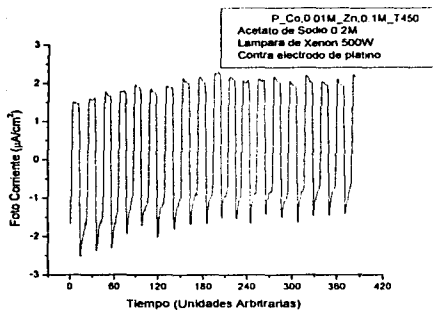


Figura 76. Gráfica de fotocorrente para la muestra P_Co,0.01M_Zn,0.1M_T450.

Para el caso de la figura 75 y 76 se observa que la fotocorrente es mayor para la muestra 76, esto se debe a que se tiene una mayor cantidad de óxido de zinc

(el cual es fotoactivo), por lo cual esto nos indica que el material fotoactivo es el óxido de zinc y no el óxido de cobalto.

Después de realizar una gran cantidad de muestras y conocer su fotoactividad a través de su fotocorriente, se ha encontrado que las siguientes variables juegan un papel muy importante en las síntesis de las películas delgadas y sus propiedades electrónicas. Estas variables son: precursor de la película (disolución), voltaje/corriente aplicada, tiempo (espesor), tratamientos posteriores a la depositación y sustrato.

Los efectos de las características de la disolución son fundamentales en la fotoactividad de las muestras, ya que están ligadas directamente al voltaje utilizado para la depositación, así como los tratamientos realizados a la muestras después de depositarse. Debido a que se encontró que las películas depositadas con la disolución 6 (CoSO_4 20g, CoNO_3 0.35g, CoCl_2 3.5g, Ácido Bórico 2.5 g, Agua CPB 100 mL) son mucho mejores que las películas depositadas con cualquiera de las otras disoluciones; ya que estas presentan una película la cual es continua, tienen buena adherencia y se obtiene el óxido de cobalto (II,III) por un método directo de síntesis. Por este motivo se procedió a dopar las muestras sintetizadas con la disolución 6 con diversos metales utilizando la metodología de matriz, los resultados obtenidos de estas experimentaciones se analizan a continuación.

Voltaje/Corriente- Es posible depositar películas de manera galvanostática (aplicando una corriente constante) y de manera potenciostática (aplicando un potencial constante), para cada uno de estos casos se obtienen resultados un poco diferentes. Si se aplica un voltaje constante se tendrá que la corriente cambia con respecto al tiempo por lo cual el espesor de cada una de las muestras no es igual (porque no se tiene la misma cantidad de electrones utilizados para la deposición en cada una de las muestras). Sin embargo, porque siempre se tiene el mismo potencial se obtienen películas las cuales tienen mayor homogeneidad en el producto depositado y en la morfología de la muestra. Si se utiliza un método galvanostático (en la literatura se reporta con más frecuencia este método para la deposición de óxido de cobalto), se tiene que todas las muestras cuentan con el mismo espesor, no obstante el potencial aumenta conforme aumenta el tiempo por lo cual se puede correr el riesgo de tener más de un compuesto sintetizado y obtener muestras las cuales no sea continuas.

En el caso del potencial/corriente utilizado para la deposición de las películas si no se tiene el intervalo correcto no se sintetizará el producto deseado. Debido a que se utiliza un proceso electroquímico es posible sintetizar compuestos los cuales están en un estado meta estable, ya que no se siguen rutas de síntesis basadas en estados de equilibrio. Dentro del rango específico de potencial/corriente en donde se deposita el compuesto o compuestos de interés se tiene un valor el cual es el mejor, esto se debe a que se tiene un potencial tal que las películas sintetizadas tienen una superficie con un menor número de defectos.

De las tablas 26 y 27 se puede ver que se tiene mayor fotoactividad cuando se deposita a un potencial de -2.6 V a comparación de un voltaje de -2.8 , esto se debe en parte a que la superficie obtenida tiene menos defectos o a que se tiene algún tipo de acomodo de las átomos de cobalto, cobre y oxígeno que resultan en una película delgada con mejores propiedades fotocatalíticas.

El factor tiempo interviene de forma evidente, mientras mayor sea el tiempo de depositación se tendrán películas más gruesas por lo cual la fotocorriente aumente y llegará un punto en donde el área superficial no pueda ser mayor por lo que este valor (máximo) ya no cambiara. Sin embargo, si se tienen películas muy gruesas ($10\mu\text{m}$) se puede tener una reducción de la fotoactividad porque la movilidad de los hoyos/electrones se puede ver reducida al igual que el tiempo que se tarden en moverse aumente (aumenta la resistencia en la película), esto puede dar como resultado que se tenga una mayor recombinación por lo cual la fotocorriente disminuirá. Este parámetro no fue investigado de manera extensiva, pero se observó que tiempos 1.6 veces mayores (160 segundo o más) que los utilizados daban como resultado películas que se desprendan con gran facilidad.

La calcinación de las muestras tiene efectos muy específicos los cuales dependen de los dopantes que se tienen en éstas. En principio al calcar las muestras se tendrá que estas son un poco más cristalinas y se tendrá una mejor difusión de entre las diferentes fases de la muestra (si es que las hay). El uso de temperaturas hasta $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ dará como resultado la formación de óxido de cobalto

(II,III) es su totalidad (metodología sugerida por E.Barrera^[38]). Para el caso del cobre se tiene que en el tratamiento térmico disminuyan las propiedades fotocatalíticas de las muestras como es el caso de las Matriz L33A, esto se debe a que se da un cambio de oxidación en el cobre y se obtiene una película menos fotoactiva (Ver tabla 28 y 29). La calcinación también juega un papel muy importante en las propiedades del sustrato, entre las más importantes se tiene el convertirlo en un semiconductor con propiedades fotoactivas (efecto generalmente no deseado).

El sustrato tiene repercusiones en la adherencia de las películas y su calidad. En el caso del acero inoxidable 304 se encontró que la adherencia es muy mala, mientras que en el cobre, titanio y Ti-Pt(eb) la adherencia fue muy buena, teniendo la mejor adherencia en el cobre. Sin embargo, el sustrato de cobre no es muy estable y no se puede calcinar, por lo cual se descartó y se utilizó principalmente titanio y Ti-Pt(eb).

En el caso del titanio se tiene que este sustrato contiene una capa de óxido de titanio (aún sin calcinar y después de haberse lijado), por lo cual se tiene en su interfase una unión tipo "p-n" o una unión "n-n", dependiendo si el material depositado se comporta como un semiconductor de tipo "p" o de tipo "n".

El caso en el que se tiene un sustrato de titanio con platino depositado por "E-Beam" y tomado en cuenta los datos reportados en la sección 3.4.4 figura 44 y

conociendo la función de trabajo del platino (5.2 eV) se tiene el siguiente diagrama de bandas:

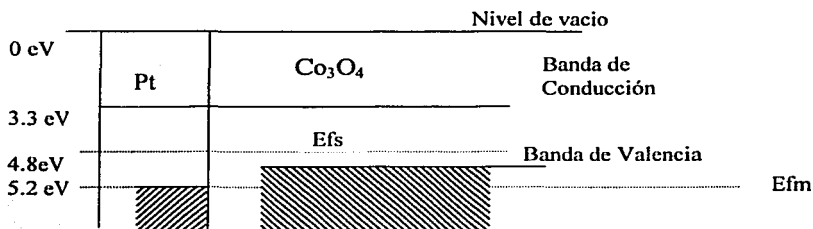


Figura 77. Diagrama electrónico de bandas para el platino y el óxido de cobalto antes de ser unidos.

Cuando se tiene estos dos materiales en contacto, las energías de Fermi se igualan, si se toman en cuenta la inflexión de las bandas por el tipo de semiconductor en la interfase sólido-líquido se llega al siguiente diagrama. En donde se puede ver claramente que la unión que se tiene es una unión óhmica, esto quiere decir que los electrones/hoyos pueden moverse del metal al semiconductor o viceversa sin restricción alguna.

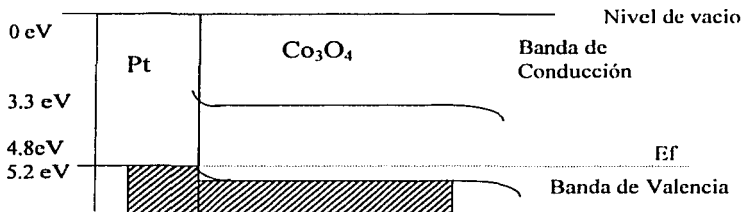


Figura 78. Diagrama de la unión de un sustrato de platino y óxido de cobalto. Representación de una unión óhmica.

Si se tiene un sustrato de cobre (función de trabajo 4.7 eV), acero inoxidable (función de trabajo aproximada a 4.1 eV) o titanio (sin su óxido su función de trabajo es 4.3 eV) y se tiene óxido de cobalto (función de trabajo aprox. 4.8 eV) esto dará como resultado una unión de rectificación (véase figura 23). En este caso se tiene que la corriente en el circuito dependerá del potencial que se tiene, ya que se crea una barrera de potencial, ahora bien, también el comportamiento del semiconductor (tipo "p" o tipo "n") dependerá de que interfase tiene una mayor inflexión de las bandas. Si la interfase metal-semiconductor tiene una inflexión mayor hacia abajo, el material se comportará como un semiconductor tipo "n", mientras que si la interfase semiconductor-electrolito tiene una mayor inflexión hacia abajo el material se comportará como un semiconductor tipo "p". Cabe señalar que el grado de inflexión en la interfase metal-semiconductor dependerá del potencial aplicado al sistema, por lo cual este comportamiento variará como se puede ver en la medición de fotocorriente a voltaje aplicado que se encuentra en la tabla 30(para mayor información véase la siguiente sección).

L33A depositadas a -2.8V porcentajes molares en disolución	Fotocorriente a -0.5V	Fotocorriente a 0.2V
Co,100	0	0
Co,85, Cu,15	40	30
Co,80, Cu,20	50	40
Co,75, Cu,25	30	40
Co,70, Cu,30	28	60
Co,65, Cu35	0	35

Tabla 30 Resultado de la fotocorriente de la matriz L33A a voltaje aplicado de -0.5V y 0.2V.

En la tabla 30 se puede observar que cuando se tiene 0% de cobre hasta 20% de cobalto, los semiconductores se comportan como tipo "p" (la fotocorriente aumenta cuando el voltaje disminuye), mientras que cuando se tiene 25% ó más de cobre el semiconductor se comporta como tipo "n" (la fotocorriente aumenta mientras el voltaje aumenta). Para el caso en que se tiene mas de 20 % de cobre en disolución y debido a que sabemos que se tiene en el sólido una concentración todavía mayor a la concertación de cobre en disolución (hasta 60 o 70% en el sólido), ya no se considera un dopaje como tal sino un óxido mixto de cobalto-cobre.

Un efecto relacionado con este tipo de uniones de rectificación es la aparición de una barrera de Schottky, este efecto se dará cuando la inflexión de las bandas sea mayor en la interfase metal-semiconductor, por lo cual se tendrá que los electrones antes de recombinarse serán capaces de caer a un nivel energético menor (el metal), antes de que estos caigan a la banda de valencia, por lo cual el efecto de recombinación puede ser mucho menor (véase figura 24). Se tiene por ejemplo que una unión óhmica se presenta en las muestras las cuales fueron depositadas en sustrato de platino (D2M_-1V_T20_SS-PT y en la Matriz L33 A-B), mientras que una unión de rectificación se observa en las muestras depositadas en sustrato de titanio.

Para el caso de un sustrato el cual contiene óxido de titanio se da una unión de tipo "p-n" por lo cual los efectos relacionados con las propiedades eléctricas y electrónicas serán diferentes a cuando se usan sustratos de platino y/o titanio (sin

su óxido). Tomando en cuenta la unión tipo "n" del óxido de titanio y la inflexión de las bandas en el semiconductor tipo "p" causadas por el electrolito se llega a la figura 79.

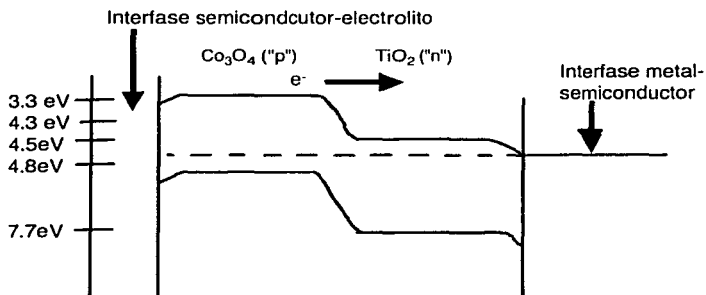


Figura 79 Representación del diagrama de bandas para la unión óxido de cobalto-óxido de titanio-titanio

Se puede observar el efecto que se da cuando se tiene la unión tipo "p-n" y la unión entre semiconductor tipo "n" (óxido de titanio) y el metal (titanio) en el cual se dará que el material se comporte en su totalidad como un material tipo "n"; debido a que se tiene una barrera de Schottky, se tendrá una menor recombinación, ya que los electrones tendrán un nivel energético intermedio antes de llegar a la banda de valencia. Un ejemplo en donde la mezcla de óxidos de cobalto-cobre presentan un comportamiento de tipo "n" se da en las muestras depositadas en platino con una concentración de cobre mayor al 40 % en disolución (L33_Co,60_Cu,40_-2.6V, L33_Co,60_Cu,40_-2.8V a L33_Co,40_Cu,50_-2.6, L33_Co,40_Cu,50_-2.8V).

El dopante es la variable más importante. Sabemos que si se introducen impurezas a un semiconductor se podrán modificar las propiedades del material. Dependiendo de la naturaleza de la impureza y como se comporta ocurrirán diferentes efectos.

De acuerdo a los resultados experimentales, se encontró que el mejor de los dopantes es el cobre ya que este aumentó la fotoactividad del material huésped. Se puede observar que al aumentar la cantidad de cobre hasta un 60% en disolución se tiene una mejora en la fotoactividad, este efecto se debe a alguno de los siguientes factores: mejora de las propiedades del óxido de cobalto como semiconductor (esta interpretación es poco probable, ya que el óxido mixto contiene una cantidad mayor de cobre que de cobalto) ó lo que es mas probable es que solamente se debe a las propiedades fotocatalíticas del óxido de cobre.

No se puede conocer a ciencia cierta cual es la interacción del óxido de titanio como sustrato, pero se encontró, basándonos en sus propiedades fotocatalíticas, que las películas con cobre en un intervalo de 45 a 60% en sustrato de platino, depositadas con la **disolución** 6(CoSO₄ 20g, CoNO₃ 0.35g, CoCl₂ 3.5g, Ácido Bórico 2.5 g, Agua CPB 100 mL) con un voltaje -2.6 V y un tiempo de deposición de 100 segundos a temperatura ambiente, son las condiciones apropiadas para tener sistemas con muy buenas propiedades fotocatalíticas.

Debido a que no se encontró fotocorriente con los dopantes Ce(III), Cr(III), Li(I), Mn(II), Ni(II), V(III), resulta de gran dificultad determinar las propiedades

electrónicas de dichos materiales ya sea por métodos electroquímicos y foto electrónicos (no vale la pena debido a que su desempeño no es bueno para la fotoelectrólisis del agua). Además cabe señalarse que normalmente cuando se aplica la metodología de química combinatoria generalmente se realizan estudios sobre los materiales que presentan mejor desempeño para conocer las variables de mayor importancia y su sensibilidad.

No se lleva a cabo un estudio a mayor profundidad de los dopantes que no aportaron a el mejoramiento de la fotoactividad debido a que este no es el objeto de esta tesis.

6.2 Fotocorriente a voltaje aplicado

En este caso se monta la muestra de la misma manera como se hace para determinar la fotocorriente a voltaje cero. Sin embargo, la muestra y el contra electrodo se conectan al DAQ el cual a su vez está conectado a la computadora. Con un programa realizado en Lab View se controla el intervalo y la rapidez del voltaje que se aplica, a este tipo de diagramas se les conoce generalmente como voltamperogramas cíclicos.

Este tipo de mediciones son muy útiles ya que nos permiten conocer que tipo de semiconductor es el que se tiene. También podemos conocer cual es el voltaje en el cual se empieza a producir fotocorriente.

A continuación se muestra unos diagramas de fotocorriente a voltaje aplicado.

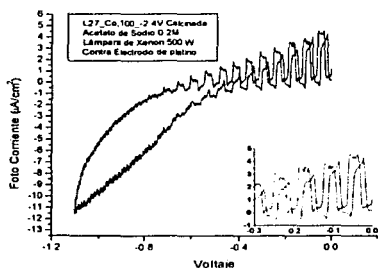


Figura 80 Gráfica de Foto Corriente aplicada para la muestra L27F_Co,100_-2.4V

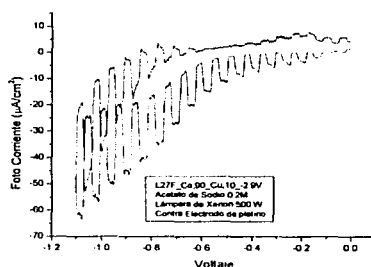


Figura 81 Gráfica de Foto Corriente aplicada para la muestra L27F_Co,95_Cu,5_-2.8V

En la Figura 80 se puede ver que mientras se incrementa el voltaje la fotocorriente va en aumento, este es el comportamiento típico de un semiconductor tipo "n" como el óxido de titanio (sustrato). En la figura 81 se tiene un comportamiento típico de un semiconductor tipo "p".

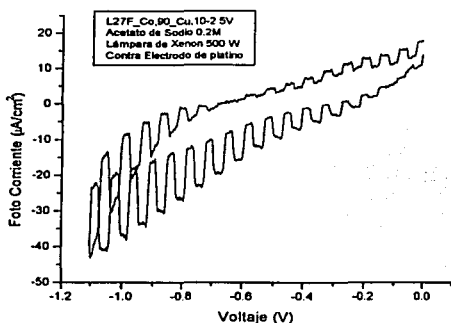


Figura 82 Gráfica de fotocorriente aplicada para la muestra L27F_Co,90_Cu,10-2.5V

En la figura 82 el comportamiento es de tipo "p" y tipo "n" simultáneamente. Esto se puede ver en la figura 82, debido a que la fotocorriente aumenta de -0.6V a -1.1V se tiene que el material se comporta como un semiconductor de tipo "p", mientras que de -0.6V a 0V se tiene que la fotocorriente aumenta mientras aumenta el voltaje, lo cual es un comportamiento típico de un semiconductor tipo "n", el cual se debe a que el sustrato es fotoactivo y se comporta como un material tipo "n" ó se puede deber al cobre que se tiene en la muestra.

Para efectos de cálculos podemos encontrar la fotocorriente producida por el óxido de titanio para las muestras con las mismas condiciones de calcinación (ya que el óxido de titanio es formado en su mayoría por la calcinación), además de que una pequeña capa se formará al contacto con el oxígeno del sustrato metálico. La contribución del sustrato (óxido de titanio) a la fotocorriente total, se puede calcular utilizando los valores de la fotocorriente de la figura 83. Los valores de la fotoactividad a cierto voltaje obtenidos de la figura 83 deben de ser multiplicados por un factor de corrección (se ha encontrado que cuando se tiene una muestra de óxido de cobalto no fotoactiva se tiene una menor contribución del sustrato debido a que este no absorbe toda la luz irradiada, ya que la película de cobalto absorbe parte del espectro irradiado) este factor es de .4 a .6. Por lo cual la fotoactividad producida por el sustrato será calculada de la siguiente manera:
Fotoactividad (V) sustrato real= Fotoactividad sustrato muestra (V) X Factor de corrección (0.4 a 0.6)

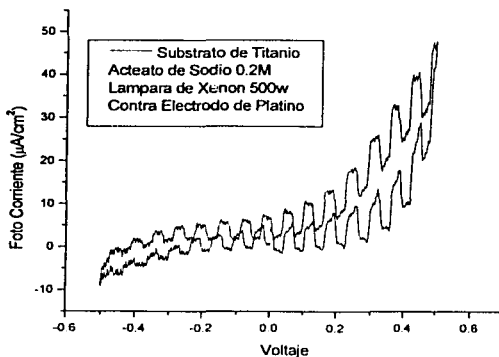


Figura 83 Fotocorriente proveniente del sustrato de titanio (sustrato muestra) sin calcinar a voltaje aplicado.

En las figuras 84 y 85 (que se muestra a continuación) se tiene la siguiente composición de cobalto (el resto es porcentaje de cobre en disolución) en cada una de las muestras.

Muestra L32B	% Cobalto en disolución	Muestra L32, L32B	% Cobalto en disolución	Muestra L32, L32B	% Cobalto en disolución
A0,A1	100	F0,F1	70.14	K3,K4	44.83
B0,B1	89.89	G0,G1	65.07	L3,L4	39.40
C0,C1	85.18	H3,H4	60.15	M3,M4	35.03
D0,D1	79.80	I3,I4	54.70	N3,N4	30.24
E0,E1	74.71	J3,J4	49.53		

Tabla 31 Composición de los baños de deposición utilizados para la matriz L32 y L32B.

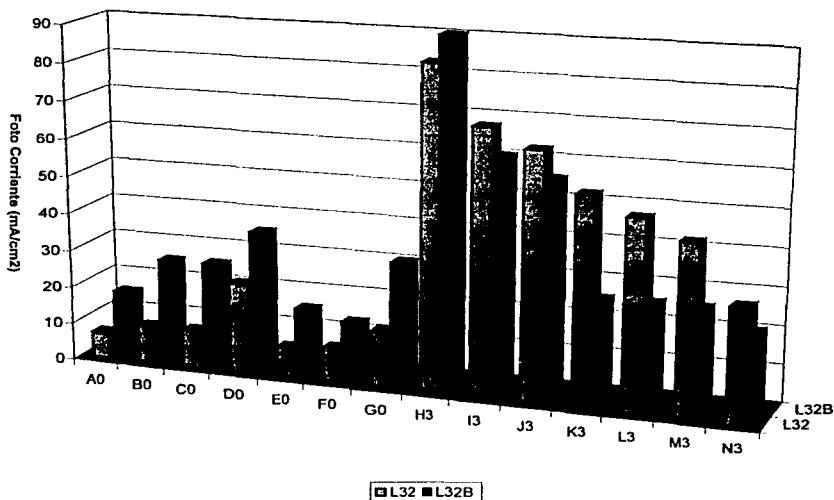


Figura 84. Fotocorriente a voltaje aplicado (-0.5V) (deposición a -2.6V).

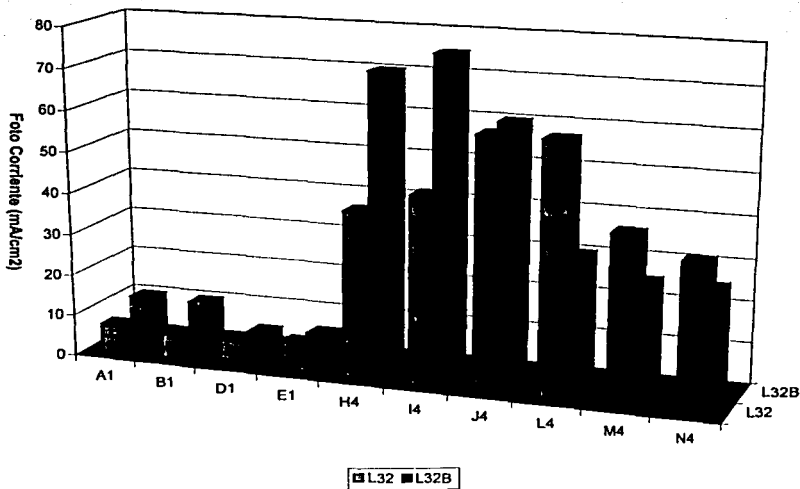


Figura 85. Fotocorriente a voltaje aplicado (-0.5V) (deposición a -2.8V).

A continuación se muestran las tablas con resultados de fotocorriente obtenidos de las matrices L33A y L33B a voltaje aplicado de -0.5V y 0.2V.

L33A (-2.6V)	-0.5	0.2
A0	0	0
C0	90	45
D0	100	45
E0	40	15
F0	25	60
G0	20	30

L33A (-2.8V)	-0.5	0.2
A1	0	0
C1	40	32
D1	50	40
E1	32	40
F1	28	60
G1	0	35

Tabla 32 Resultado de la fotocorriente de la matriz L33A a voltaje aplicado de -0.5V y 0.2V.

L33B (-2.6V)	-0.5	0.2
A0	0	0
C0	60	0
D0	80	0
E0	60	0
F0	50	0
G0	40	0

L33B (-2.8V)	-0.5	0.2
A1	0	0
C1	30	0
D1	30	0
E1	50	0
F1	60	0
G1	60	0

Tabla 33 Resultado de la fotocorriente de la matriz L33B a voltaje aplicado de $-0.5V$ y $0.2V$.

De las gráficas 84 y 85 se puede ver un comportamiento muy similar en las matrices L32 y L32B. También se observa que la fotocorriente alcanza su máximo valor entre 50 y 60% de cobalto en disolución (40% y 50% cobre en disolución).

De los resultados de las tablas 32 y 33 se observa que se tiene una mayor fotocorriente en las muestras depositadas a $-2.6V$ a comparación de las muestras depositadas a $-2.8V$. Podemos observar que la fotocorriente disminuye cuando las muestras son calcinadas y que ya no se obtiene fotocorriente cuando se aplica un voltaje positivo (el comportamiento tipo "n" desaparece).

En la Matriz L33A se tiene que las muestras con concentraciones de cobre de 20% a 30% con un voltaje de depositación entre $-2.8V$ y $-2.6V$ depositadas en un sustrato de platino (L33_Co,80_Cu,20_ $-2.6V$, L33_Co,80_Cu,20_ $-2.8V$, L33_Co,70_Cu,30_ $-2.6V$, L33_Co,70_Cu,30_ $-2.8V$ y L33_Co,60_Cu,40_ $-2.6V$) muestran un comportamiento de tipo "p" mientras que las muestras depositadas con una concentración de cobre mayor al 40 % (L33_Co,60_Cu,40_ $-2.6V$, L33_Co,60_Cu,40_ $-2.8V$ a L33_Co,40_Cu,50_ -2.6 , L33_Co,40_Cu,50_ $-2.8V$)

muestran un comportamiento de tipo "n". Cuando las muestras se calcinan (L33B) se obtiene solamente comportamiento tipo "p" (Véase Tabla 33).

El efecto observado en el cual se da un cambio en el tipo de comportamiento de "n" a "p" se puede deber a que se tiene óxido de cobre I (Cu_2O) en la matriz que no está calcinada mientras que en la matriz calcinada se tiene óxido de cobre II (CuO). Esto se debe a que el óxido de cobre I al ser calcinado a temperaturas mayores de $130\text{ }^\circ\text{C}$ pasa al óxido más estable que es el óxido de cobre II.

El comportamiento observado en la matriz L33A es diferente al comportamiento observado cuando se calcinan las muestras (L33B), ya que el comportamiento de la matriz L33A de tipo "p" al tipo "n", este comportamiento no se debe a el cambio de oxidación del óxido de cobre como es el caso de las muestras de la matriz L33B, sino posiblemente a la siguiente causa:

Debido a que se tiene un semiconductor tipo "p", la inflexión de las bandas es hacia abajo en la interfase electrolito-semiconductor la cual es mayor que la inflexión de las bandas entre el semiconductor-metal, por lo cual los electrones viajarán hacia el electrolito (figura 86,88). Sin embargo, si se tiene una mayor cantidad de cobre se podría dar un efecto en el cual la inflexión de las bandas de conducción y valencia en la interfase electrolito-semiconductor sean menores (figura 87) por lo cual los electrones se muevan hacia el metal y los hoyos hacia el electrolito, dando como resultado un cambio en el tipo de comportamiento del semiconductor de "p" a "n". Este efecto también dependerá del potencial que se

aplique. Debido a que se da una inflexión hacia arriba mientras se aumenta la concentración de cobre, se tendrá que a un potencial negativo se verá menor fotocorriente que a un potencial positivo en donde en las bandas de conducción y valencia tendrán una mayor inflexión produciendo así un aumento en la fotocorriente observada. Este efecto ha sido observado por Siripala W.^[51] en el óxido de cobre (I).

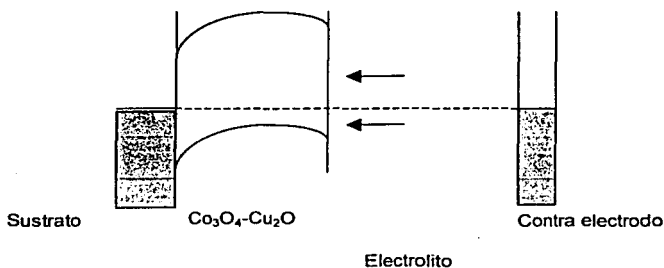


Figura 86. Con un voltaje $V=0$, la fotocorriente puede ser de tipo "n" o de tipo "p", dependiendo de la inflexión de las bandas en la interfase del electrolito o del sustrato.

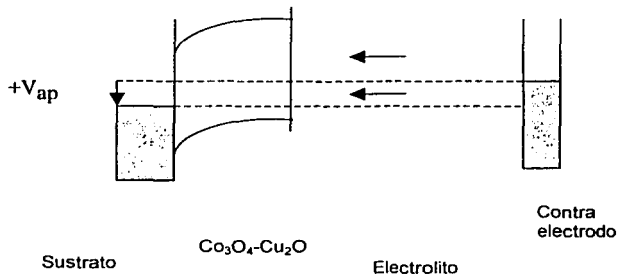


Figura 87. Con un voltaje positivo, la fotocorriente se comporta como si se tuviera un semiconductor tipo "n".

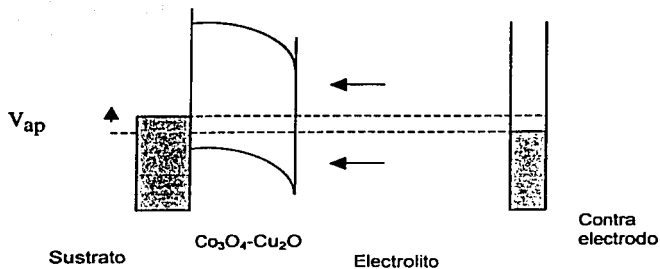


Figura 88. Al aplicar un voltaje negativo, la fotocorriente se comporta como si se tuviera un semiconductor tipo "p".

Se obtiene una mayor fotocorriente en las muestras de las matrices L33A y L33B en las cuales se tiene entre 60 y 70% de cobalto (30% y 40% de cobre).

De los resultado obtenidos se puede ver que la fotocorriente que se obtiene y su comportamiento varia de gran manera con la cantidad de cobre que se tiene en disolución y por consecuencia en las muestras.

Cabe señalar que las importancia en las variables de síntesis discutidas al final de la sección 6.1, siguen tenido la misma validez para esta sección. El análisis del voltaje aplicado da más información sobre las propiedades del semiconductor que fue sintetizado. Al aplicar un voltaje a la muestra cambian los niveles de la energía de Fermi entre el semiconductor y el metal, por lo cual diferentes efectos se pueden dar, como son el cambio en el comportamiento del semiconductor, la minimización de la barrera de potencial y por lo tanto tener una

mayor fotocorriente y la destrucción de la muestra, si se aplica un potencial muy grande. Además del efecto de las zonas de fotocorrosión.

Los dopantes participan primordialmente en las propiedades del semiconductor: se puede observar un gran rango de fotoactividad desde fotocorriente nula hasta $100 \mu/\text{cm}^2$. De ser un fotocátodo (semiconductor tipo "p") a ser un fotoánodo (semiconductor tipo "n"). Estos cambios son muy radicales y pueden ser de gran utilidad, ya que si se estudia más a fondo las propiedades catalíticas se podría conocer si es más eficiente como fotocátodo o como fotoánodo y se podría variar la concentración del dopante para hacerlo trabajar de un modo ó de otro.

Algo que hay que resaltar es que no debiera de existir ninguna diferencia en la fotocorriente producida por dos muestras sintetizadas en las mismas condiciones, las cuales fueron sintetizadas en vaso de precipitados ó en matriz. Sin embargo, se utiliza el método de matriz, debido a que es mucho más sencillo realizar una gran cantidad de experimentos, tener un control mucho mayor y utilizar una menor cantidad de disolución a comparación del método de vaso de precipitados.

7 Conclusiones

Se han sintetizado por diversas metodologías películas delgadas de óxido de cobalto (II,III). Las mejores condiciones de depositación para la obtención de óxido de cobalto fueron a partir de la **Disolución 6** (CoSO_4 20g, CoNO_3 0.35g, CoCl_2 3.5g, Ácido Bórico 2.5 g, Agua CPB 100 mL) la cual fue obtenida a partir de una variación de una formulación de E.Barrera^[38]. Se encontró que el óxido de cobalto solamente podía ser depositado en un potencial de -1 a -2.5 volts, sin embargo solamente las muestras depositadas de -1.5 a -1 V (D6_-1.5V_T1-Cu a D6_-1V_T1-Cu) tenían buena calidad (película continua, buena adherencia y homogeneidad) siendo las mejores aquellas depositadas a -1.3 V y -1.2 V. (D6_-1.3V_T1-Cu a D6_-1.2V_T1-Cu). Cabe señalarse que las muestras depositadas en acero inoxidable (D6N_0.1A_T1_SS) presentaron una muy mala adherencia, (las muestras eran muy frágiles y la película se desprendía con gran facilidad), mientras que aquellas depositadas en titanio tuvieron buena adherencia. Las formulaciones encontradas y condiciones de depositación fueron extrapoladas para su utilización en la depositación en matriz.

Utilizando la metodología de depositación en matriz, se depositaron películas de cobalto/óxido de cobalto a partir de la **Disolución 6** con los siguientes metales ó sus óxidos: Ce(III), Cr(III), Li(I), Mn(II), Ni(II), V(III).

El método de depositación en matriz resulta un mejor método para la depositaciones de las muestras a comparación del método de vaso de

precipitados. Esto se debe a que se tiene un mayor control sobre las variables que afectan al sistema, como son un área común, una distancia de los electrodos constantes y una concentración constante debido a que la disolución utilizada se descarta después de su uso en la metodología de matriz.

Algunas de las películas fueron caracterizadas por métodos fisicoquímicos como espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, análisis de rayos X dispersivos y microscopía electrónica para conocer su composición así como las propiedades que estas tenían en su superficie.

El análisis de rayos X dispersivos (EDX) comprueban que los dopantes utilizados estén presentes en las muestras así como conocer de una manera cualitativa que dopantes se incorporan de una manera mas sencilla a las condiciones en las cuales se depositaron las muestras.

La microscopía electrónica (SEM) se utilizó para conocer la superficie de las muestras y ver si las estas son continuas o no, así como ver la morfología que estas presentan cuando se usan los diferentes dopantes.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS/ESCA) fue utilizada con el fin de encontrar el estado de oxidación en la superficie de las muestras. Utilizando esta técnica se pudo observar que dependiendo de la disolución utilizada y los parámetros de depositación así como el tratamiento térmico de la muestra se obtenían diferentes estados de oxidación del cobalto. Utilizando

información sobre las propiedades físicas de las muestras, las condiciones de deposición y tratamiento de las muestras se llegó a la conclusión de que compuestos son los que tenemos en las muestras.

Los siguientes resultados fueron obtenidos de la interpretación de los datos de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Muestra	Comportamiento	Color	Compuesto
D1 -1.3V T10_SS C	Co ²⁺	Negro	CoO
D2 0.8,1V T2,30 SS	Co ³⁺	Negro	Co ₂ O ₃
D2M -1V T20_SS	Co ²⁺ , Co ³⁺	Negro	Co ₃ O ₄
D2N -0.9V T20 TI	Co ²⁺ , Co ³⁺	Negro	Co ₃ O ₄
P CO,0.01M T330	Co ²⁺ , Co ³⁺	Negro	Co ₃ O ₄
P CO,0.01M CU,0.01M T330	Cu ²⁺ , Co ³⁺	Negro	CuCo ₂ O ₄
D1 -1.3V T10_SS O	Co ²⁺	Azul	Co(OH) ₂
D2M 1V T20_SS	Co ²⁺	Azul	Co(OH) ₂
D2M 0.8,-1V T2,30 SS	Co ²⁺	Azul	Co(OH) ₂
D1P -1.6,-0.4 T10,200M-SS	Co ²⁺	Azul	Co(OH) ₂

Tabla 34 Tabla de resultados de las muestras analizadas por XPS.

Se han evaluado las propiedades fotocatalíticas de las películas sintetizadas y se encontró que las películas de óxido de cobalto así como las películas dopadas con vanadio(III), cerio(III), manganeso(II), cromo(III), níquel(II) y litio(I) no presentaron fotoactividad alguna. Para el caso de las películas dopadas con cobre ó los óxidos mixtos de cobalto-cobre se encontró que hay cierta fotoactividad (producción de fotocorriente cuando la muestra es irradiada por luz

proveniente de un filamento de Xenón de 500W), sin embargo se encontró que esta fotoactividad es dependiente de la cantidad de cobre en disolución y que esta fotoactividad proviene de la formación de CuO y Cu_2O y no del material huésped como se esperaba en un principio.

Se ha encontrado que las muestras presentan un comportamiento tipo "p" y tipo "n" y que este comportamiento está en función de la cantidad de cobre que se tiene en las muestras. Este efecto se debe a la contribución del óxido de cobre, a la inflexión (hacia arriba) de las bandas de valencia y conducción en la interfaces electrolito-semiconductor así como en la interfase semiconductor-metal. A continuación se muestra una figura en donde se puede ver este efecto ilustrado (ver explicación Pagina 165). En la figura 89 se puede observar como es que el comportamiento "n" aumenta con el aumento del potencial entre los electrodos en el momento de la medición de la fotocorriente,

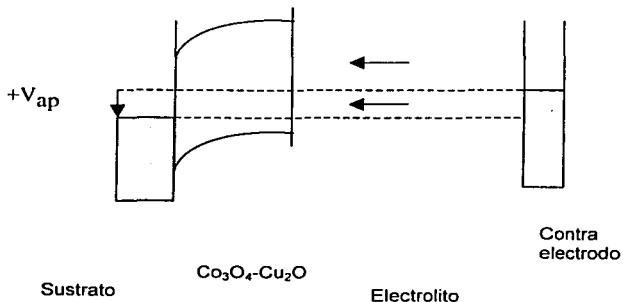


Figura 89 Con un voltaje positivo, la fotocorriente se comporta como si se tuviera un semiconductor tipo "n".

Durante la experimentación se encontró que algunos de los materiales sufren de una gran fotocorrosion. Este efecto es indeseado ya que la muestra se degrada hasta perder sus propiedades fotocatalíticas, por lo cual su tiempo de vida útil se vera reducido. La fotocorrosion es debe principalmente al cobre (efecto conocido del CuO_2 y del CuO), a continuación se muestra un diagrama de la fotocorriente en donde se puede observar un gran aumento de fotocorriente debido a la transferencia de electrones por fotocorrosion.

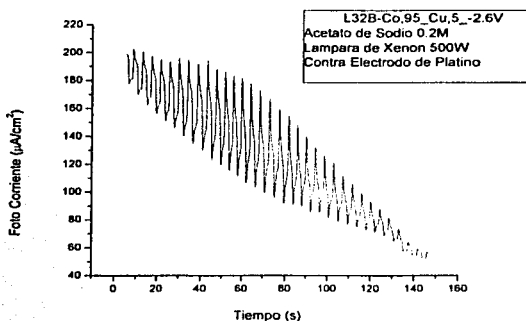


Figura 90 Gráfica de fotocorriente para la muestra L32B-Co,95_Cu,5_-2.6V con 95 % de cobalto, 5% cobre depositada a -2.6V .

Debido a la inestabilidad (parcial o total) de las muestras en disolución, la cual es proveniente de los óxidos de cobre, la baja fotoactividad encontrada ($> 120\mu\text{A}/\text{cm}^2$), así como la dificultad de depositar películas de óxido de cobalto; se

llegó a la conclusión de que el óxido de cobalto(II,III) no es un semiconductor con las características idóneas para ser considerado como un material huésped para aplicación directa en sistemas fotovoltaicos o en sistemas foto electroquímicos para la producción de hidrógeno.

Sin embargo, cabe señalar que las fotoactividades encontradas son mucho mayores que las reportadas en la literatura. Schumacher^[32] informó $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $-0.3 V_{\text{SCE}}$ lo que equivale aproximadamente a $-0.5 V_{\text{NHE}}$, en la muestra L33A-D8 (Ver Tabla 28) tiene como fotocorriente $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Si se comparan estos dos materiales entre sí (sin tomar en cuenta diversos factores adicionales como área superficial, electrolito, contra electrodo, intensidad y características de la fuente de iluminación) se tendrá que el material que se ha sintetizado es extremadamente bueno, ya que la fotocorriente producida por nuestra muestra es 20 veces mayor que la reportada por Schumacher. Aún si se considera que los factores mencionados tuvieran una repercusión del 50% se tendría una diferencia de las fotocorrientes de un orden de magnitud.

Utilizando el método de pirólisis en spray no se encontraron películas que tuvieran fotoactividad aparte de aquellas que fueron dopadas con zinc (en donde el zinc es el causante de la fotoactividad). La utilización del método de pirólisis en spray con el fin de corroborar que las películas de óxido de cobalto por sí solas (e independientemente del método de producción) no son fotoactivas, como fue observado por la medición de la fotocorriente.

La investigación realizada con los óxidos de cobalto en esta tesis resulta ser un tema innovador, ya que aunque diversos autores han informado el "Band Gap" y algunas propiedades de los óxido de cobaltos, no hay publicaciones que busquen una manera de sintetizar mezclas binarias de óxidos de cobalto por métodos de química combinatoria para la producción de hidrógeno. Un ejemplo de esto es que solamente se encontró el artículo de Schumacher^[32] el cual comenta la fotocorriente producida por el óxido de cobalto (II, III).

Los resultados encontrados en esta tesis son de gran utilidad aún y cuando no se cumplió con la hipótesis experimental. Resulta de gran importancia conocer que el óxido de cobalto no es un buen semiconductor, sin embargo, resulta muy interesante conocer los cambios de las propiedades electrónicas de los semiconductores y como es que estos se comportan cuando se agregan impurezas. El poder explicar el cambio de comportamiento de los semiconductores y las variables que lo determinan es muy importante, ya que esto puede ser de gran utilidad para muchos otros trabajos de investigación.

8 Parte experimental

8.1 Materiales

8.1.1 Equipos

La síntesis de los compuestos por métodos electroquímicos se realizó con un potenciostato PAR EG&G modelo 273 A, un electrómetro modelo A273. La programación del potenciostato se hizo con Lab View 6i (National Instruments) a través de una interfase GPIB PCI-III/IIA (National Instruments). Para el caso de las muestras depositadas en matriz se utilizó 3 etapas de movimiento (New England Technologies) controladas con software programado en Lab View 6i, además de utilizó una fuente de poder NUDrive 4SX-11 y un controlador de movimiento PCI-STEP-4CX (National Instruments). Para la síntesis en matriz el electrodo de referencia de platino con diámetro y longitud de 1mm y 1cm respectivamente. Para el caso de las depositaciones en vaso de precipitados se empleó un electrodo saturado de calomel de la marca Accumet.

El equipo utilizado para la preparación de las películas por método de pirolisis en spray consistió de un aerógrafo (Parche) el cual está conectada a una línea de aire comprimido, la presión y el flujo (20 psi 10 l/min) son controlados con una válvula. El flujo de aire es pulsado utilizando un solenoide el cual está conectado a un relevador el cual es controlado por el NI-DAQ (National Instruments) utilizando una programa realizado en Lab View 6.1 (National

Instruments) y una tarjeta de adquisición de datos PCI-6035E (National Instruments).

La captura de datos se hizo con un multímetro (HP 34040) y una tarjeta de adquisición de datos PCI 6035E (National Instruments) ambos controlados por software desarrollado en Lab View 6i.

La iluminación de la muestra se efectuó con una lámpara de Xenón de 500W y una fibra óptica.

El análisis de rayos X dispersivos (Energy Dispersive X-ray Analysis) y la microscopía electrónica (Scanning electron Microscopy) fue Philips XL-30 ESEM FEG y Princeton Gamma Tech PRISM IG respectivamente.

El equipo utilizado para la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS/ESCA) fue Axis Ultra de Kratos, el software utilizado para el análisis de datos fue CasaXPS 2.0.

8.1.2 Sustancias

Las sustancias fueron utilizadas como se recibieron del proveedor. El ácido nítrico (ACS), acetato de sodio (99+) y acetona (99) fueron de la marca Fisher; el cloruro, nitrato y sulfato de cobalto(II), cloruro de vanadio (III), cloruro de manganeso y nitrato de cerio fueron de la marca Acros con una pureza de 99+%;

acetato de cobre(II) , nitrato de cobre(II), sulfato de cobre(II) , cloruro de cromo(III), nitrato de litio fueron de la marca Acros con una pureza de 98%, el cloruro de níquel (II) fue de la marca Aldrich con pureza 98%,el hidróxido de sodio fue de la marca Merk con pureza 97%, el etanol fue de la marca Gold Shield 200 proof.

Los sustratos utilizados fueron láminas de cobre (Alfa Aesar), acero inoxidable 304 (MacMaster Carr), titanio (Alfa Aesar), vidrio recubierto con una capa de óxido de indio-óxido de estaño(ITO) (Delta Technologies) con una resistencia de $10 \Omega/\text{cm}^2$ y por último titanio(Ti(eb)) o acero inoxidable 304 (SS(eb)) con un recubrimiento de 500 Å de titanio y posteriormente 1000 Å de platino depositado por evaporación por rayo de electrones.

8.2 Limpieza de los sustratos

Las láminas de acero inoxidable se limpian con agua y jabón, agua desionizada, acetona y por último iso-propanol antes de hacer las deposiciones. En el caso de las láminas de cobre y titanio estas se lijan con lija 1200 y posteriormente se tratan como las láminas de acero. Para el caso de las piezas de vidrio recubiertas con óxido de indio-estaño estas se usaron como se recibieron del proveedor.

8.3 Síntesis de películas delgadas

8.3.1 Síntesis en vaso de precipitados.

Para la síntesis de estas muestras se utiliza un vaso de precipitados con una capacidad de 100 mL, el volumen de trabajo fue de 60 mL. El contra electrodo consta de un electrodo de platino cilíndrico el cual tiene una longitud de 4 cm y un diámetro de 1mm.

La parte posterior de las láminas es cubierta con una cinta de teflón para evitar que la cara posterior de la muestra esté en contacto con la disolución, cuando se hacen las depositaciones en un vaso de precipitados, el área de trabajo de las muestras es aproximadamente 1.2 cm^2 .

Siguiendo la metodología propuesta por T.Yoshino^[36], E.B. Castro^[37] y E.Barrera^[38] se prepararon las **Disolución 1**, **Disolución2** y **Disolución 5** respectivamente. Diversas disoluciones fueron preparadas modificando las metodologías propuestas. Los voltajes o corrientes utilizados y los tiempos de depositación variaron de gran manera dependiendo las condiciones utilizadas.(Ver apéndice de matrices y Capítulo 5.1.1.2).

8.3.2 Síntesis en matriz.

Para el caso de las películas depositadas en matriz se utilizó un bloque de reacción de 7 x 9 celdas de polipropileno con un marco de aluminio. El volumen de

cada una de las celdas es 700 μl . En este caso el electrodo de referencia fue de platino con diámetro y longitud de 1mm y 1 cm respectivamente.

Se utilizaron las **Disoluciones 5** y se modificó esta para llegar a la **Disolución6**. Mezclas de dopantes fueron introducidas a la disolución 6 con concentraciones desde 0% hasta 90 %, los tiempos y condiciones de deposición variaron de gran manera (ver apéndice de matrices y capítulo 5.1.1.3).

Se utilizó el equipo anteriormente mencionado para controlar el potenciostato y el sistema automatizado para depositar las muestras.

8.4 Medición de la Foto Corriente a voltaje cero

La fotocorriente producida por las muestras durante la iluminación fue realizada a voltaje cero y a voltaje aplicado. En ambas metodologías se empleó el mismo electrolito y la misma configuración óptica anteriormente descritas.

El electrolito usado en las mediciones es acetato de sodio 0.2M, un contra electrodo de platino y el electrodo de trabajo es nuestra muestra, el electrodo de referencia es el contra electrodo. A través de una fibra óptica se guía el haz luminoso desde la fuente de luz hasta la pared del cristalizador. El haz de luz se hace incidir sobre la muestra que está en un volumen de 80 mL de disolución en un cristalizador de 100 mL. Se usa un cortador óptico (disco giratorio) el cual periódicamente corta el haz luminoso entre la lámpara y la fibra óptica.

Para la medición de la fotocorriente a voltaje cero se utilizó un multímetro (HP 34040) conectado a la computadora usando una tarjeta GPIB (National Instruments) y software desarrollado usando Lab View. La función del software es básicamente el almacenamiento de los datos.

8.4.1 Medición de fotocorriente a voltaje aplicado

En este caso se monta la muestra de la misma manera en que se hace para determinar la fotocorriente a voltaje cero. Sin embargo, la muestra y el contra

electrodo se conectan a la tarjeta de adquisición de datos DAQ el cual a su vez está conectado a la computadora. Con un software programado en Lab View se controla el intervalo del voltaje a aplicar a la muestra así como la rapidez a la cual se aplica, es decir, voltamperogramas cíclicos.

9 Apéndices

9.1 Anexo de Especies Químicas

Reactivos

Nombre	Formula	P.M	Pureza	Proveedor
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	61.84	99	Sigma
Ácido Nítrico	HNO ₃	63.01	ACS	Fisher
Acetato de Sodio	CH ₃ COONa *3H ₂ O	136	99.2	Fisher
Hidróxido de Sodio	NaOH	40	97	Merk
Acetona	CH ₃ OCH ₃	58.08	99+	Fisher
Cerio				
Nitrato de Cerio (III)	Ce(NO ₃) ₃	232.14	99.95	Acros
Cobre				
Acetato de Cobre(II)	C ₄ H ₆ CuO ₄ *H ₂ O	199.65	98	Acros
Cloruro de Cobre(II)	CuCl ₂ * 2H ₂ O	170.48	99	Acros
Nitrato de Cobre(II)	Cu(NO ₃) ₂ *7H ₂ O	313.5	98	Aldrich
Sulfato de Cobre(II)	CuSO ₄ *5H ₂ O	249.5	98	Aldrich
Cobalto				
Cloruro de Cobalto(II)	CoCl ₂ *6H ₂ O	237.83	99	Acros
Nitrato de Cobalto(II)	Co(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O	291	99	Acros
Sulfato de Cobalto(II)	CoSO ₄ *7H ₂ O	281	99	Acros
Cromo				
Cloruro de Cromo(III)	Cr ₂ Cl *6H ₂ O	266	98	Acros
Litio				
Nitrato de Litio	LiNO ₃	69.95	99	Acros
Níquel				
Cloruro de Níquel(II)	NiCl ₂ *6H ₂ O	237.6	98	Aldrich
Manganeso				
Cloruro de Manganeso(II)	MnCl ₂ *4H ₂ O	197.91	98.8	Acros
Vanadio				
Cloruro de vanadio (III)	VCl ₃	157.3	99	Acros

Tabla 35 Pureza y marca de los reactivos utilizados.

9.1.1 Disoluciones Preparadas

Todas las disoluciones preparadas son realizadas con agua desionizada con los reactivos con características descritas anteriormente. Las disoluciones son preparadas en matraces volumétricos y guardadas en botellas de vidrio a temperatura ambiente.

Disolución 1

0.1M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Disolución 1.1

0.01 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Disolución 2 ^[37]

Parte 2A

0.05 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

0.5M NaNO_3

Parte 2B

1 M NaOH

Disolución 3

0.1M NaHCO_3

40mM Ácido Tartarico

4mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

NaOH (hasta pH=11.6)

Esta formulación se baso en la metodología de Casella.

Disolución 5

CoSO₄ 50g

CoNO₃ 0.35g

CoCl₂ 5g

Ácido Bórico 3 g

Agua 100 mL

Disolución 6

CoSO₄ 20g

CoNO₃ 0.35g

CoCl₂ 3.5g

Ácido Bórico 2.5 g

Agua CPB 100 mL

9.2 Matrices

En esta sección se muestran todos los datos relacionados a las matrices depositadas.

A continuación se muestra los potenciales de deposición utilizados.

L3	-0.7	-0.9	-1.3	-1.6	-2.2	
L3	-2.8	-3.8	-4.8	-5.5		
L27A	-2	-2.2	-2.4	-2.6	-2.8	
L27E	-2.10	-2.30	-2.50	-2.70	-2.90	
L27G	-2.10	-2.30	-2.50	-2.70	-2.90	
L27F	-2.10	-2.30	-2.50	-2.70	-2.90	
L30	-2.20	-2.40	-2.60	-2.80	-2.90	
L31-L33	-2.60	-2.80				

Tabla 36 Condiciones utilizadas para las deposiciones potenciales, los potenciales están en Volts (vs. Electrodo de referencia de platino).

A continuación se muestran las corrientes utilizadas para las deposición galvanostáticas.

L5	5.E-04	1.E-03	5.E-03	1.E-02	5.E-02		
L6-L7	1.E-04	5.E-04	1.E-03	5.E-03	1.E-02	5.E-02	1.E-01
L8-L10	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.15	0.25
L11	0.001	0.005	0.010	0.030	0.050		
L12	0.005	0.010	0.015	0.020	0.030		
L13 - L19	0.007	0.011	0.015	0.018	0.022		
L20	0.009	0.015	0.009	0.015			
L20A	0.009	0.015	0.009	0.015			
L21A	0.009	0.011	0.013	0.018			
L22	0.007	0.011	0.015	0.018			
L23	0.007	0.011	0.015	0.018	0.025		
L24	0.005	0.010	0.014				
L25	0.009	0.011	0.017				

Tabla 37 Condiciones utilizada para la deposición galvanostática.

A continuación se muestran los volúmenes mínimos y máximos, así como las concentraciones utilizadas para cada una de las matrices.

En esta tabla se puede ver el nombre de la matriz, el volumen A ó B máximo (mL), el volumen A ó B mínimo(mL), que disolución o compuesto se usó en el volumen A y B, la concentración de la disolución B y el tiempo de deposición (segundos).

Matriz	V A (MAX)	V A(MIN)	V I B(MIN)	V B (MAX)	A	B	Conc de Disol B.	Tiempo de deposición
L3	0.5	.025	----	----	CoNO ₃	---	1 Molar	100
L5	0.42	0.28	0.28	0.42	Disol. 5	CoCl ₂	0.5 g/mL	100
L6	0.42	0.28	0.28	0.42	Disol. 6	CoCl ₂	0.5 g/mL	100
L7	0.42	0.28	0.28	0.42	Disol. 6	CoCl ₂	0.5 g/mL	100
L8	0.42	0.2	0.28	0.5	Disol. 6	CoCl ₂	0.5 g/mL	100
L9	0.42	0.2	0.28	0.5	Disol. 6	CoCl ₂	0.5 g/mL	100
L10	0.42	0.2	0.28	0.5	Disol. 6	LiNO ₃	0.2 g/mL	100
L11	0.7	0.2	0	0.5	Disol. 6	LiNO ₃	1 Molar	100
L12	0.7	0.2	0	0.5	Disol 6	LiNO ₃	1 Molar	100
L13	0.7	0.3	0	0.4	Disol 6	NiCl ₂	0.1 Molar	100
L13b	0.7	0.3	0	0.4	Disol 6	NiCl ₂	1 Molar	100
L14	0.7	0.3	0	0.4	Disol 6	MnCl ₂	1 Molar	60
L15	0.7	0.3	0	0.4	Disol 6	CrCl ₃	1 Molar	60
L16	0.7	0.3	0	0.4	Disol 6	CuCl ₂	1 Molar	60
L17,L30	0.7	0.2	0	0.5	Disol 6	Mixta	----	60
L18	0.7	0.2	0	0.5	Disol 6	VCl ₃	0.54 Molar	100
L19	0.7	0.2	0	0.5	Disol 6	Ce(NO ₃) ₃	0.5 Molar	100
L20	0.7	0.2	0	0.5	Disol 6	Agua	----	60-200
L20A	0.7	0.2	0	0.5	Disol 6	Agua	----	60-120
L24	0.7	0.2	0	0.5	Disol 6	Cu, CuCl ₂	1 Molar	100
L25	0.7	0.09	0	0.61	Disol 6	CuX(X=Cl ₂ ,NO ₃)	0.1 Molar	100
L25 Cont	0.7	0.09	0	0.61	Disol 6	CuX(X=Acet, SO ₄)	0.1 Molar	100
L27	0.7	0.24	0	0.46	Disol 6	Cu-acet	0.1 Molar	100
L31	0.7	0	0	0.7	Disol 6	Cu-acet	0.33 Molar	100
L32	0.7	0	0	0.7	Disol 6	Cu-acet	0.33 Molar	100
L33	0.7	0	0	0.7	Disol 6	Cu-acet	0.33 Molar	100

Tabla 38 Condiciones de concentración utilizadas en las matrices.

10-Bibliografía

- [1] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. C. Sorrell, *International Journal of Hydrogen Energy, In Press, Uncorrected Proof*.
- [2] Fujishim.A, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.
- [3] *Annual Energy Review 1999, DOE/EIA-0384(99) 2000*.
- [4] T. L. Reitz, S. Ahmed, M. Krumpelt, R. Kumar, H. H. Kung, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, 162, 275.
- [5] J. Grzechulska, M. Hamerski, A. W. Morawski, *Water Research* **2000**, 34, 1638.
- [6] R. L. Pozzo, M. A. Baltanas, A. E. Cassano, *Catalysis Today* **1997**, 39, 219.
- [7] K. S. C. Babu, R. N. Pandey, O. N. Srivastava, *International Journal of Hydrogen Energy* **1995**, 20, 771.
- [8] J. Agrell, K. Hasselbo, K. Jansson, S. G. Jaras, M. Boutonnet, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 211, 239.
- [9] L. G. Arriaga, A. M. Fernandez, O. Solorza, *International Journal of Hydrogen Energy* **1998**, 23, 995.
- [10] M. M. Barbooti, R. R. Al-Ani, *Thermochimica Acta* **1984**, 78, 275.
- [11] M. Ashokkumar, *International Journal of Hydrogen Energy* **1998**, 23, 427.
- [12] J. N. Armor, *Applied Catalysis A: General* **1999**, 176, 159.
- [13] Y. Yurum, *Production and Utilization of Hydrogen and Future Aspects, Vol. 295*, Kluwer Academic Publishers, **1994**.
- [14] Y. Yurum, *Fuel and Energy Abstracts* **1996**, 37, 344.
- [15] D. M. D. J.O'M Bockris, *Electrochemical Science*, B&Nobles, **1972**.
- [16] N. Nagai, M. Takeuchi, T. Kimura, T. Oka, *International Journal of Hydrogen Energy, In Press, Uncorrected Proof*.
- [17] C. Bocca, A. Barbucci, M. Delucchi, G. Cerisola, *International Journal of Hydrogen Energy* **1999**, 24, 21.
- [18] C. Bocca, G. Cerisola, E. Magnone, A. Barbucci, *International Journal of Hydrogen Energy* **1999**, 24, 699.
- [19] A. A. Addi, J. Douch, M. Hamdani, *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* **1999**, 96, 1198.
- [20] E. B. Castro, C. A. Gervasi, *International Journal of Hydrogen Energy* **2000**, 25, 1163.
- [21] P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, 1 ed., Oxford Science Publications, **1987**.
- [22] W. D. Solymar L., *Electrical Properties of Materials*, 6 ed., Oxford, **1998**.
- [23] R. L. K. James E. Huheey, Ellen A. Keiter, *Química Inorgánica*, 4 ed., Oxford University Press-Harla Mexico, **1997**.
- [24] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, 4 th ed., Springer-Verlag, New York, **1985**.
- [25] R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, 1 ed., WILEY-VCH, Alemania, **2001**.
- [26] A. Mills, S. Le Hunte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, 108, 1.
- [27] R. E. Rocheleau, E. L. Miller, *International Journal of Hydrogen Energy* **1997**, 22, 771.

- [28] R. S. Young, *Cobalt Its Chemistry, Metallurgy and Uses*.
- [29] I. V. Pyatnitskii, *Analytical Chemistry Of Cobalt*.
- [30] P. A. Cox, *Transition metal oxides : an introduction to their electronic structure and properties.*, Oxford Press, New York, **1992**.
- [31] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical, equilibria*.
- [32] L. C. Schumacher, I. B. Holzhuetter, I. R. Hill, M. J. Dignam, *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 975.
- [33] B. Pejova, A. Isahi, M. Najdoski, I. Grozdanov, *Materials Research Bulletin* **2001**, *36*, 161.
- [34] C. Brandli, T. F. Jaramillo, A. Ivanovskaya, E. W. McFarland, *Electrochimica Acta* **2001**, *47*, 553.
- [35] A. I. Jaramillo F. Thomas, McFarland, E. W., *Journal Of Combinatorial Chemistry Catalytic Hydrogen- Producing Materials* **2001**.
- [36] T. Yoshino, N. Baba, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1995**, *39*, 391.
- [37] E. B. Castro, C. A. Gervasi, J. R. Vilche, *Journal of Applied Electrochemistry* **1998**, *28*, 835.
- [38] I. Gonzalez, E. Barrera, T. Viveros, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1998**, *51*, 69.
- [39] G. R. Bamwenda, K. Sayama, H. Arakawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1999**, *122*, 175.
- [40] Y. Xu, Schoonen, A.A. Martin, *American Mineralogist* **2002**, *85*, 543.
- [41] P. Novak, J. C. Panitz, F. Joho, M. Lanz, R. Imhof, M. Coluccia, *Journal of Power Sources* **2000**, *90*, 52.
- [42] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin, J. M. Tarascon, *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C- Chimie* **2000**, *3*, 681.
- [43] G. Wei, T. E. Haas, R. B. Goldner, *Solid State Ionics* **1992**, *58*, 115.
- [44] A. V. Adedeji, Egharevba G.O., Jeynes C., Ajayi E.O.B., *Thin Solid Films* **2002**, *402*, 49.
- [45] A. Galtayries, J. Grimblot, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1999**, *98-99*, 267.
- [46] I. G. Casella, M. R. Guascito, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *476*, 54.
- [47] J. Haber, L. Ungier, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1977**, *12*, 305.
- [48] J. Haber, J. Stoch, L. Ungier, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1976**, *9*, 459.
- [49] J. L. Gautier, E. Rios, M. Gracia, J. F. Marco, J. R. Gancedo, *Thin Solid Films* **1997**, *311*, 51.
- [50] J. L. Gautier, E. Trollund, E. Rios, P. Nkeng, G. Poillerat, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *428*, 47.
- [51] A. I. Withana Siripala, Thomas F. Jaramillo, Sung-Hyeon Baeck, Eric W. McFarland, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, *Article in Press*.
- [52] I. G. Casella, *Journal of Electroanalytical Chemistry, In Press, Uncorrected Proof*.