



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

Facultad de Química

**PELÍCULAS DELGADAS DE TiO_2 MODIFICADO CON Co
PARA SU APLICACIÓN EN SISTEMAS
ELECTROCATALÍTICOS Y FOTOCATALÍTICOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:

JONATAN PÉREZ ALVAREZ.

Dirigida por:

Dra. Dora Alicia Solís Casados

Dr. Luís Escobar Alarcón

Dra. Suilma Marisela Fernández Valverde



Toluca de Lerdo, Estado de México

Marzo, 2014



UAEM | Universidad Autónoma
del Estado de México

3er. oficio de Evaluación de Grado
138/2014

Toluca, México
10 de marzo de 2014

P. de Doctorado en Ciencia de Materiales Jonatan Pérez Álvarez
Facultad de Química, UAEM
Presente

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

FIRMA

Dra. Dora Alicia Solís Casados
PRESIDENTE

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía
SECRETARIO

Dr. Emmanuel Haro Poniatowski
PRIMER VOCAL

Dra. Suilma M. Fernández Valverde
SEGUNDO VOCAL

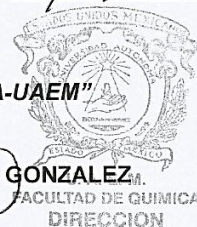
Dr. Bernardo Frontana Uribe
TERCER VOCAL

Dra. Gabriela Roa Morales
SUPLENTE

Dra. Citlali Sánchez Ake
SUPLENTE

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"

M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ, A.
DIRECTORA



c.c.p. Archivo

www.uaemex.mx

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Toluca • Toluca Estado de México
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • fquim@uaemex.mx

INDICE

DEDICATORIAS.....	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
RESUMEN.....	IV
ABSTRACT.....	V

CAPÍTULO 1 | INTRODUCCIÓN pág.

1.1 JUSTIFICACIÓN.....	1
1.2 ANTECEDENTES.....	2
1.3 MATERIALES.....	4
1.3-A. Oxido de titanio (TiO ₂).	4
1.3-B. Cobalto (Co).....	8
1.4 PROBLEMÁTICA A RESOLVER.....	9
1.4-A. El hidrógeno como combustible.....	9
1.4-B. Contaminantes orgánicos presentes en el agua.....	10
1.5 OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	12
1.5-A. Objetivo general.....	12
1.5-B. Objetivos específicos.....	12
1.6 HIPÓTESIS.....	12

CAPÍTULO 2 | FUNDAMENTOS TEÓRICOS pág.

2.1 PELÍCULAS DELGADAS.....	14
2.1-A. Ablación laser.....	15
2.1-A.1 Influencia de los parámetros de depósito.....	16
2.1-A.2 Ventajas y desventajas del proceso de ablación laser.....	17
2.1-B. Depósito mediante plasmas cruzados de ablación laser (CBPLD).....	19
2.1-C. Diagnóstico del plasma.....	20
2.2 ELECTROQUÍMICA.....	23
2.2-A. Procesos Farádicos y no Farádicos.....	24
2.2-B. Procesos Farádicos.....	25
2.2-B.1 Reacciones en el electrodo.....	27
2.2-B.2 Reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO).....	28

2.2-B.3 Reacción de reducción de oxígeno (RRO)	29
2.2-B.4. Parámetros que afectan las reacciones electroquímicas	30
2.2-C. Procesos no Farádicos	31
2.2-C.1 Doble capa eléctrica	32
2.3 FOTOCATÁLISIS	34
2.3-A. Fotocatálisis heterogénea.....	34
2.3-B. Parámetros que afectan la reacción fotocatalítica.....	36
2.3-C. Mecanismos del par electrón- hueco.....	41
2.3-D. Mecanismo fotocatalítico del TiO ₂	43

CAPÍTULO 3 | CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES pág.

3.1 ANALISIS ELEMENTAL	46
3.1-A. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	46
3.1-B. Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS).....	49
3.1-C. Espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (EDS).....	51
3.2 ANALISIS ESTRUCTURAL	53
3.2-A. Espectroscopía Raman	53
3.3 PROPIEDADES ÓPTICAS	56
3.3-A. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-visible)	56
3.3-A.1 Determinación del índice de refracción y espesor.....	57
3.3-A.2 Determinación del ancho de banda prohibida (E _g).....	59
3.3-A.3. Método de Reflectancia difusa (Kubelka Munk).....	61
3.4 PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ESPESOR	62
3.4-A. Método de las cuatro puntas	62
3.4-B. Perfilometría	64
3.5 PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS	64
3.5-A. Voltamperometría cíclica	64
3.5-B. Voltamperometría lineal	68
3.5-B.1 Cinética electroquímica	68
3.5-C. Transferencia de electrones	69
3.5-C.1 Ecuación de Butler Volmer	69
3.5-C.2 Ecuación de Tafel.....	71
3.5-D. Voltamperometría hidrodinámica.....	72

3.5-D.1 Electrodo de disco rotatorio	73
--	----

CAPÍTULO 4 | DESARROLLO EXPERIMENTAL pág.

4.1 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE Co:TiO₂	77
4.1-A. Procedimiento para el depósito de las películas.....	80
4.1-B. Diagnóstico de los plasmas producidos	80
4.2 ANÁLISIS ELEMENTAL	81
4.2-A. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	81
4.2-B. Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS)	82
4.2-C. Espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (EDS).....	83
4.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL	84
4.3-A. Espectroscopía Raman	84
4.4 PROPIEDADES ÓPTICAS	84
4.4-A. Espectroscopía UV-vis	84
4.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ESPESOR	85
4.5-A. Técnica de las cuatro puntas.....	85
4.5-B. Perfilometría	86
4.6 PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS	86
4.6-A. Voltamperometría cíclica y lineal.	88
4.6-B. Capacitancia de la doble capa electroquímica.	89
4.6-C. Electrodo de disco rotatorio.....	91
4.7 PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS	93

CAPÍTULO 5 | ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS pág.

5.1. DIAGNÓSTICO DEL PLASMA	96
5.1-A. Sonda plana de Langmuir.....	96
5.2 ANÁLISIS ELEMENTAL	97
5.2-A. Espectroscopía Rutherford de Retrodispersión (RBS)	99
5.2-B. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).	99
5.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL	104
5.3 Espectroscopía Raman	104
5.4 PROPIEDADES ÓPTICAS	107
5.4-A. Modelo de Goodman.	108

5.4-B. Determinación del ancho de banda prohibida	109
5.4-B.1 Modelo de Tauc	110
5.6-B.2 Modelo de Sokolov	110
5.6-B.3 Modelo de Cody.....	111
5.6-B.4 Modelo de Kubelka-Munk	112
5.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ESPESOR	116
5.5-A. Propiedades eléctricas	116
5.5-B. Espesor.....	118
5.6 PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS	119
5.6-A. Degradación fotocatalítica de colorantes.....	119
5.6-B. Degradación fotocatalítica de fármacos.....	121
5.6-B.1 Degradación de diclofenaco	121
5.6-B.2 Degradación de naproxeno	123
5.7 PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS	128
5.7-A. Voltamperometría cíclica	128
5.6-A.1 Capacitancia de la doble capa electroquímica	129
5.7-B. Reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO)	132
5.7-B.1 Desempeño electrocatalítico para la RDO	132
5.7-B.2 Parámetros cinéticos para la RDO	134
5.7-C. Reacción de reducción de oxígeno (RRO)	138
5.7-C.1. Desempeño electrocatalítico para la (RRO).....	138
5.7-C.2. Parámetros cinéticos para la (RRO)	140
5.8 CONCLUSIONES	142
CAPÍTULO 6 CONTRIBUCIONES	pág.
6.1 Artículos	146
6.2 Congresos	147

DEDICATORIAS

A **Dios**, por permitirme estar con las personas adecuadas en el momento preciso.

A mis padres **Carlos Pérez Fernández** y **Tulia Álvarez Reyes**, por ser un pilar fundamental en mi vida, por su ejemplo y apoyo, este es el resultado de su esfuerzo.

A mi hermano **Carlos Pérez Alvarez**, que siempre ha sido mi modelo a seguir y mi apoyo en los momentos más difíciles de mi vida. A mi hermana **Itzayana Pérez Alvarez**, quien le da alegría a mi vida y a la de mi familia, gran parte de esta tesis les pertenece a mis hermanos.

A mis tíos **Guillermina Alvares Reyes** y **Francisco Javier Sánchez Delgado**, quienes siempre me han apoyado a lo largo de mi vida, así como a mis primos **Carolina, Diana, Joselyn** y **Francisco Sánchez Alvarez**, que me han alentado a seguir adelante.

A mi novia **Nallely Judith García Landín**, por tu amor, cariño y comprensión parte de esta tesis se debe a ti.

A mis amigos, **Miriam, Nadia, Iris, Jeny, Lizbeth, Mariela, Aida, Nidia, Erika, Víctor, Dagoberto, Emanuel, José, Julio, Pepe**, por compartir sus experiencias profesionales y conocimientos conmigo.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM) en específico al claustro de Ciencia de Materiales de la Facultad de Química, por la formación que me fue proporcionada.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), particularmente al departamento de Física y de Química, por las facilidades otorgadas para realizar los experimentos necesarios en el desarrollo de esta investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme el apoyo económico (beca) para la obtención del grado.

A la Dra. Suilma Marisela Fernández Valverde, por el apoyo incondicional y la confianza brindada a lo largo de este período, por ser un ejemplo de dedicación y esfuerzo para todos sus estudiantes.

Al Dr. Luis Escobar Alarcón, por formarme como doctor y compartir su conocimiento y experiencia. Por ser un modelo de investigador.

A la Dra. Dora Alicia Solís Casados, por el tiempo invertido en mi formación y el apoyo otorgado durante esta etapa y sobre todo por aceptar el reto de dirigir este proyecto de investigación.

Al Físico Saúl Romero, por el apoyo brindado en la realización de los análisis de RBS y por hacerme ver mis errores de una manera sutil.

Al Dr. Jaime Jiménez Becerril, por brindarme su apoyo, experiencia tanto a nivel profesional como a nivel moral, además de apoyarme en la obtención de los espectros de UV- vis.

Al Dr. Emanuel Haro Poniatowski, por las correcciones y comentarios tan acertados que indujeron a un mejor resultado del trabajo escrito.

Al Dr. Bernardo Frontana Uribe, por los comentarios y correcciones que enriquecieron el contenido teórico y la discusión de resultados de este trabajo.

Al Dr. Oscar Olea Mejía, por su aportación en la revisiones de este trabajo que permitieron que concluyera de manera exitosa.

Al Dr. Enrique Camps por las facilidades y consejos otorgados, durante mi estadía en el laboratorio de plasmas por microondas y ablación laser del ININ.

Al Dr. Miguel Ángel García Contreras, por compartir su forma de trabajo y conocimientos en el área de electroquímica.

Al Ingeniero Rafael Basurto por compartir su experiencia en el área de electroquímica.

A la Dra. Aída Contreras Ramírez, por asesorarme y proporcionar la información necesaria para realizar las deconvoluciones de los espectros de XPS.

Al Dr. Dagoberto Cardona, M. en C. Víctor Hugo Castrejón, Ing. Verónica Medina, Ing. Emmanuel Velarde y al Ing. Mariela Flores Castañeda, que me apoyaron durante mi estadía en el laboratorio de plasmas por microondas y ablación laser del ININ.

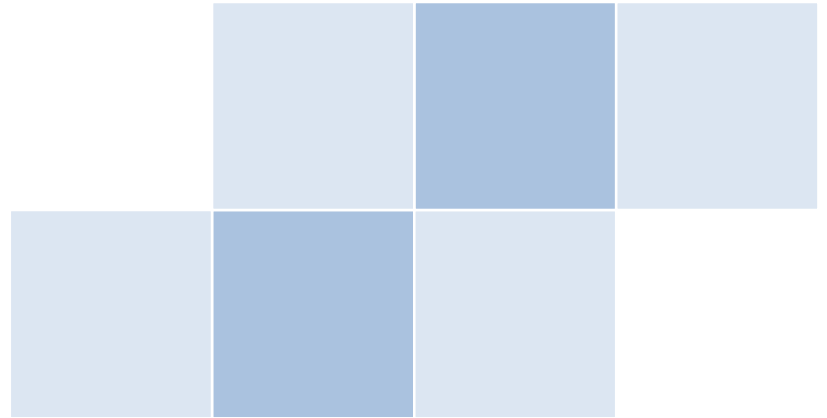
Al Dr. Leobardo Gómez Olivan y al Lic. Juan José Millán, quienes me proporcionaron el apoyo necesario en el ámbito administrativo durante el trayecto hacia la obtención del grado.

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis de películas delgadas de óxido de titanio (TiO_2) modificadas con cobalto (Co). Los depósitos se realizaron utilizando una configuración alternativa a la ablación láser, conocida como depósito por láser pulsado de haces cruzados, (Crossed Beam Pulsed Laser Deposition, CBPLD). El objetivo principal fue obtener materiales multifuncionales con aplicaciones potenciales como electrodos en sistemas electroquímicos, así como fotocatalizadores para la degradación de moléculas orgánicas presentes en aguas residuales. Se obtuvieron películas con diferente contenido de cobalto con estructura cristalina correspondiente a la fase rutilo del TiO_2 . Los resultados mostraron que para el máximo contenido de cobalto incorporado en la película, se forma titanato de cobalto (CoTiO_3), la resistividad disminuye hasta valores del orden de 1.6×10^{-2} ohm-cm, mientras que la brecha óptica se redujo de valores de 2.9 hasta 2 eV. Se encontró que las películas con un contenido de cobalto de 2.8 % at. daban los mejores resultados de desempeño electrocatalítico. Para la reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO) en medio alcalino, KOH 0.5 M, genera densidades de corriente de hasta 8.3 mA/cm^2 a 1400 mV vs NHRE; mientras que en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) se tiene una reacción multielectrónica vía 4 electrones, con una energía de activación de 20 KJ/mol. Se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales preparados en la degradación de soluciones de verde de malaquita ($10 \mu\text{mol/l}$) y de los analgésicos naproxeno y diclofenaco presentes en aguas residuales. El fotocatalizador se activó con luz visible (404 nm) y ultravioleta (254 nm). Los resultados mostraron que se degrada el 96 % de verde de malaquita, el 35 % de naproxeno y el 54 % de diclofenaco después de 5 horas de irradiación con luz UV; mientras que con luz visible se alcanzaron porcentajes de 70 %, 18 % y 40 % respectivamente. Los resultados obtenidos muestran que la modificación con cobalto permite mejorar las propiedades fotocatalíticas y electrocatalíticas del TiO_2 sin modificar.

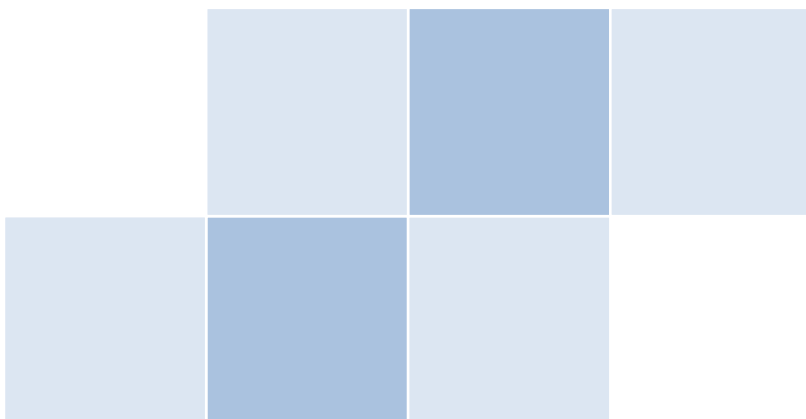
ABSTRACT

In this work, the synthesis of titanium oxide thin films (TiO_2) modified with cobalt (Co) is reported. The deposits were made using an alternative configuration of the laser ablation technique, the so-called Crossed Beam Laser Pulsed Deposition (CBPLD). The aim was to obtain multifunctional materials with potential applications as electrodes in electrochemical systems, as well as photocatalysts for degradation of organic molecules present in wastewaters. Films with different cobalt content and crystalline structure corresponding to the rutile phase of TiO_2 were obtained. The results showed that the maximum cobalt content incorporated in the film produce the formation of cobalt titanate (CoTiO_3), the resistivity diminishes to values of the order of 1.6×10^{-2} ohm-cm, whereas the optical band gap was narrowed from 2.9 to 2.0 eV. It was found that films with a cobalt content of 2.8 at.% provide the best electrocatalytical performance. For the oxygen evolution reaction (OER) in alkaline media, KOH 0.5 M, current densities as high as 8.3 mA/cm² at 1400 mV vs NHRE were produced. In the oxygen reduction reaction (RRO) a multielectronic reaction via 4-electrons with an activation energy of 20 KJ/mol were determined. The photocatalytic activity of the prepared materials was evaluated in the degradation of a malachite green solution (10 $\mu\text{mol/l}$) as well as in the degradation of the analgesics naproxen and diclofenac present in wastewaters. The photocatalyst was activated with visible light (404 nm) and ultraviolet light (254 nm). The results showed the degradation of 96% of malachite green, 35% of naproxen and 54% of diclofenac after 5 hours of irradiation using UV light; whereas with visible light, 70%, 18% and 40% respectively were reached. The obtained results show that the modification with cobalt allows improving the photocatalytic and electrocatalytical properties of pure TiO_2 .



Capítulo 1

INTRODUCCIÓN



1.1 JUSTIFICACIÓN

En los últimos diez años, los procesos de generación de energía y de degradación de contaminantes orgánicos, han despertado gran interés en la búsqueda de materiales que puedan ser empleados como electrodos bifuncionales en celdas de combustible y como fotocatalizadores activos en la región visible del espectro electromagnético para degradar compuestos orgánicos presentes en aguas residuales.

Los sistemas de tratamiento de aguas residuales, se han convertido en una problemática de interés actual para diferentes áreas del conocimiento. La ciencia de materiales, ha presentado una serie de soluciones para este tipo de problemas, con el desarrollo de nuevos materiales empleados como catalizadores en la degradación de contaminantes orgánicos y la reducción química de metales presentes en el agua por medio de fotocatalisis heterogénea, sin embargo, la mayoría de estos fotocatalizadores solo son activos con luz ultravioleta. Considerando que el espectro solar está constituido por aproximadamente un 5% de radiación UV (250-400nm), 45 % de radiación visible (400-700 nm), 45 % radiación infrarroja (900- 2000 nm) y 5 % de otras radiaciones, se pretende desarrollar catalizadores que aprovechan una mayor componente del espectro solar, utilizando la parte visible del espectro.

En lo referente a los requerimientos de energía, a partir de los años 70's surge una serie de investigaciones enfocadas a la búsqueda de nuevas formas de generación de energía para disminuir el consumo de combustibles fósiles y evitar con ello una dependencia total hacia los combustibles derivados del petróleo. La ciencia de materiales ha tomado gran auge en el desarrollo de materiales para implementar sistemas de generación y aprovechamiento de energía, como las celdas solares, los sistemas de energía eólica, geotérmica, química entre otras. Pero a partir de 1980 e inicios de 1990, las tecnologías basadas en el hidrógeno, revolucionaron la generación de energía, empleando celdas de

combustible, que representan sistemas versátiles, existen diferentes variantes de ellas en función de los electrodos, temperatura y membranas que se utilizan para generar energía. Una de las celdas que ha destacado en los últimos años, es la celda de combustible regenerativa (Regenerative Fuel Cell ,RFC). Estas celdas constan de una celda de combustible y de un electrolizador, actualmente emplean electrocatalizadores basados en metales nobles, incrementando con ello el costo de este tipo de sistemas. Por lo anterior la ciencia de materiales se ha enfocado en desarrollar nuevos electrodos resistentes a la corrosión anódica generada en la celda, que además no estén basados en metales nobles, con la finalidad de reducir el costo de producción de celdas para implementarse como sistemas de generación de energía

1.2 ANTECEDENTES

En lo que respecta al desarrollo de electrodos bifuncionales, se ha enfocado principalmente en implementar a las celdas de combustible regenerativas unificadas (URFC, unificaded regenerative fuel cell). Estas celdas pueden funcionar como una alternativa viable para producir energía de forma limpia y sustentable. Sin embargo, no es una tarea fácil, debido a que en este tipo de sistemas se tienen dos modos de operación diferentes según la polaridad en la celda; cuando el electrocatalizador funciona como electrolizador de agua (water electrolizer, WE) en la reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO) se produce H^+ y O_2 a partir de H_2O . Estos gases se almacenan para posteriormente emplearlos en la celda de combustible (FC), donde el electrocatalizador, lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO), produciendo H_2O y electricidad [1]. Las reacciones generales de RRO y RDO son:

Reacción de desprendimiento de oxígeno (**RDO**): $2 H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$

Reacción de reducción de oxígeno (**RRO**): $4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 2 H_2O$

Las URFC requieren materiales que sean resistentes a la corrosión anódica que se genera durante la electrólisis del agua y que además permitan cambiar su estado de oxidación al modificar la polaridad en la celda, para emplearse como electrodos tanto en la RRO como en la RDO. Diversos trabajos han mostrado que los electrocatalizadores basados en óxidos de valencia mixta [2], óxidos de metales nobles [3] y mezclas de óxidos [4] presentan una opción viable para dicho fin, ya que son resistentes a la corrosión y permiten el cambio en su estado de oxidación al aplicarles una diferencia de potencial; destacando los electrodos bifuncionales basados en óxidos de Co [5,6] que presentan una buena estabilidad y desempeño al emplearse en la RRO, y una respuesta baja al emplearse en la RDO. Considerando que los electrodos de TiO_2 , presentan un buen desempeño para la RDO [7,8,9], surgen diversos trabajos orientados a la modificación de las propiedades electrocatalíticas del TiO_2 mediante la incorporación de metales, en particular del cobalto [10], con el objetivo de aprovechar las propiedades de ambos materiales para obtener un electrodo con un buen desempeño electrocatalítico tanto para la RDO como para la RDO.

Por otra parte, el óxido de titanio, ha sido ampliamente usado en procesos avanzados de oxidación para la remoción de contaminantes orgánicos presentes en el agua, mediante fotocatalisis heterogénea [11]. Sin embargo, el TiO_2 presenta una brecha de banda prohibida (E_g) de 3.2 eV [12] limitando su funcionamiento a longitudes de onda menores a 387 nm. Una solución a esta problemática fue establecida por Grätzel y colaboradores [13,14], quienes mediante tinciones del TiO_2 buscaron aprovechar la parte visible del espectro electromagnético para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas, motivando el desarrollo de fotocatalizadores basados en óxido de titanio dopado con metales [15], con no-metales [16], con pigmentos [17] o bien mediante mezcla de fases del TiO_2 [18]. Además, estos trabajos ponen en evidencia el efecto de las técnicas de síntesis en las propiedades físicas y catalíticas de los materiales obtenidos, destacando principalmente las técnicas de síntesis de películas delgadas, como los son el magnetrón sputtering [19],

la ablación láser [20], ablación láser reactiva [21] y sol-gel [22], las cuales presentan la ventaja adicional de recuperar el catalizador por medio de procesos de separación como filtración, decantación y centrifugación, al estar soportados sobre sustratos generalmente inertes.

1.3 MATERIALES

1.3-A. Oxido de titanio (TiO₂).

El TiO₂ es un oxido de carácter iónico, por lo que se puede considerar que está formado por iones Ti⁴⁺ y O²⁻, presenta una brecha de banda prohibida (E_g) de 3.2 eV. Sin embargo, su estructura es deficiente en oxígenos, lo cual origina estados electrónicos localizados cerca de la banda de conducción dándole características de semiconductor. El TiO₂ es uno de los semiconductores más resistentes a la corrosión e insoluble en medio acuoso además de no ser tóxico, es un excelente pigmento blanco, y es empleado como sensor de gas y en membranas cerámicas. Existe en tres formas polimórficas diferentes: brookita (ortorrómbica, D Pbca), anatasa (tetragonal, I4₁/amd) y rutilo (tetragonal, P4₂/mnm) ver [figura 1.1](#). La única fase estable es el rutilo, mientras que la anatasa y la brookita son dos fases metaestables. Algunas de las propiedades físicas de este material (ancho de banda, densidad, entre otras) dependen de la fase cristalina [23].

Tabla 1.1.Propiedades físicas del óxido de titanio (TiO₂)

Estructura cristalina	Sistema	Ancho de banda (eV)	Índice de refracción (n)	Constantes de red (nm)			Densidad Kg/cm ³
				a	B	c	
Anatasa	tetragonal	3.2	2.5	0.3733	----	0.937	3830
Rutilo	tetragonal	3.0	2.9	0.4584	----	0.2953	4240
Brookita	ortorrómbica	3.1	2.8	0.5436	0.9166	0.5135	4170

Estructuralmente todas las fases están constituidas por octaedros $(\text{TiO}_6)^{2-}$ ligeramente elongados que se unen compartiendo vértices o aristas. En el caso del rutilo, cada octaedro está rodeado de otros diez octaedros, ocho de los cuales comparten vértices y los otros dos comparte aristas a lo largo del eje c de la estructura. En el caso de la anatasa, cada unidad de TiO_6 está conectada a ocho octaedros, cuatro de ellos conectados por los vértices y otros cuatro por las aristas. De esta forma, la anatasa posee distancias entre los titanios más grandes que el rutilo, mientras que las distancias Ti-O son más cortas. Esto provoca que la fase anatasa sea ligeramente menos densa que la fase rutilo.

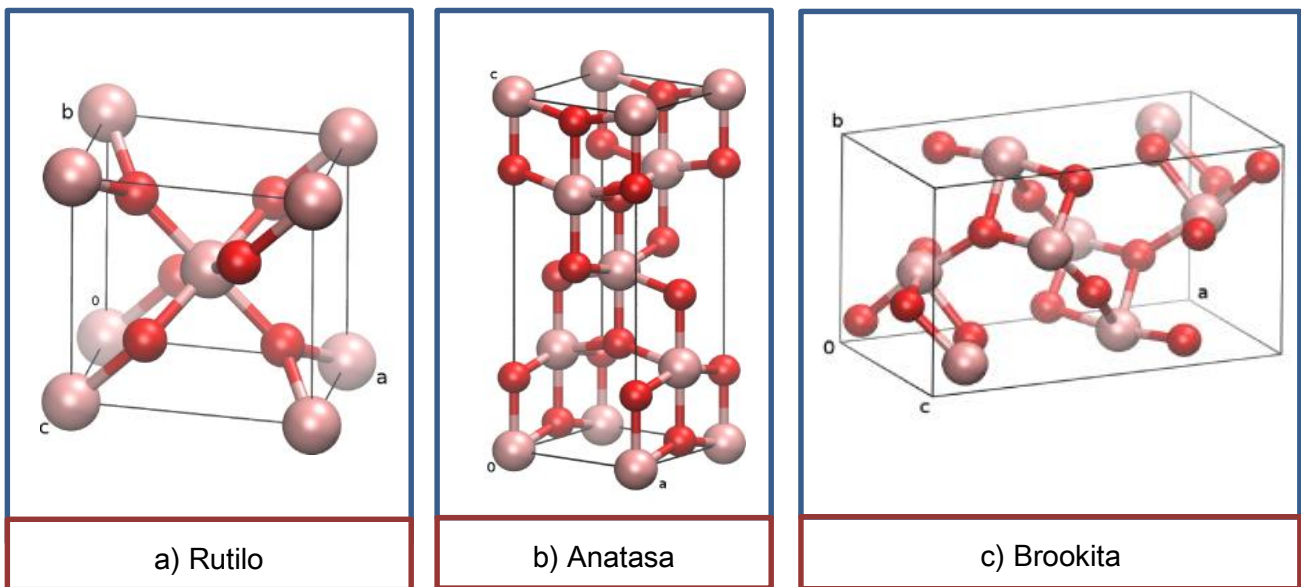


Figura 1.1. Fases cristalinas del óxido de titanio TiO_2 .

En cuanto a la estructura electrónica, el TiO_2 es un semiconductor de tipo n, posee una pequeña cantidad de vacancias de oxígeno que son compensadas por la presencia de Ti^{3+} . De manera simplificada, se considera que la banda de valencia (BV) está formada por orbitales 2p del oxígeno y la banda de conducción (BC) por los niveles t_{2g} de los cationes Ti^{4+} . La red de átomos constituye una red tridimensional infinita de forma que hay tantos niveles electrónicos como átomos posee la red, y el solapamiento de los orbitales

atómicos se extiende a través de la misma. El solapamiento de los niveles atómicos de los electrones da lugar a las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC).

En el intervalo energético entre estas bandas, no hay estados electrónicos permitidos y constituye la brecha de banda prohibida (E_g).

Las bandas son originadas por los orbitales moleculares tipo t_{2g} y e_g asociados con el grupo de simetría puntual O_h (octaédrica). Los centroides de estos orbitales están separados por 3.2 eV en el caso del rutilo, como consecuencia del campo cristalino creado por los oxígenos sobre los orbitales d del ion titanio. La distancia entre el máximo valor de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, corresponde al band gap. La pequeña banda U_d localizada a 0.8 eV debajo del nivel de Fermi pertenece al $Ti^{+3} 3d^1$, la cual es asociada a las vacancias de oxígeno (ver [Figura 1.2](#)) [24].

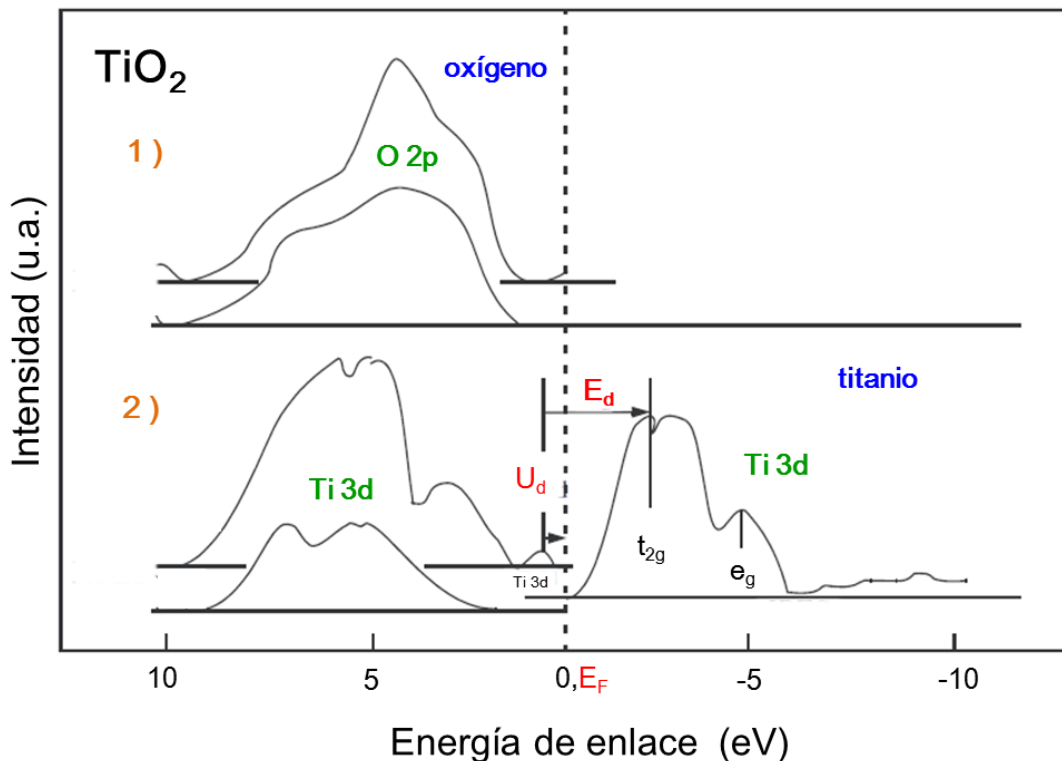


Figura 1.2 Densidad de estados para el TiO_2 .

Desde el punto de vista químico el óxido de titanio es un anfótero, mostrando un carácter ácido y básico débil, con un punto isoeléctrico alrededor de un pH igual a 6.5. Presenta una superficie polar, y por lo tanto, hidrofílica, en contacto con el agua ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidroxilación superficial del TiO_2 generando grupos $-\text{OH}$ de diferentes grados de reactividad en función a su localización, como se puede observar en la [figura 1.3](#).

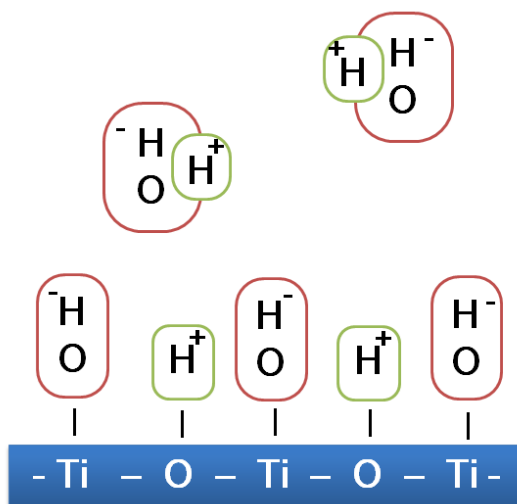


Figura 1.3. Quimisorción disociativa del agua en la superficie de TiO_2

Las propiedades catalíticas del TiO_2 están directamente relacionadas con los estados energéticos de los átomos que se encuentran en la superficie, los cuales tienen números de coordinación inferiores (Ti^{3+}) respecto al interior del cristal (Ti^{4+}) y en consecuencia, presentan una mayor reactividad. Por lo tanto, dicha reactividad aumenta en las aristas, vértices y en los defectos como las vacancias de oxígeno comunes en el TiO_2 . No obstante, estos mismos estados localizados pueden actuar como centros de recombinación de los portadores de carga, desfavoreciendo las propiedades fotocatalíticas del material, lo cual juega un papel importante en los mecanismos de degradación de contaminantes [25]. Para evitar este efecto, se ha optado por dopar al TiO_2 con metales de transición, tomando en cuenta el tamaño del ion metálico que se va utilizar. Con el objetivo de sustituir al Ti en la red del TiO_2 , se han elegido metales de radio

iónico similar al Ti (0.68 Å), considerando los diferentes estados de oxidación en los cuales se encuentran los metales de manera individual, lo cual juega un papel importante sobre las propiedades eléctricas, ópticas y catalíticas del material obtenido.

1.3-B. Cobalto (Co)

El cobalto es un metal de transición, con más de la mitad de su subnivel 3d lleno con una configuración electrónica $4s^2 3d^7$; es un metal con una estructura cristalina hexagonal compacta (hexagonal closed packed, hcp) con una transición a una estructura cúbica centrada en las caras (face centered cubic, fcc). A temperaturas por encima de los 420° C presenta una coordinación tetraédrica, lo cual le permite introducirse fácilmente en la red de los semiconductores y en particular en el TiO_2 , debido a que el cobalto posee un radio iónico de 0.69 Å [26] puede substituir a los iones de Ti que posee un radio de 0.68 Å en la red del TiO_2 .

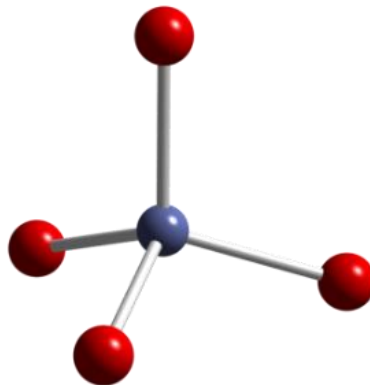


Figura 1.4. Coordinación tetraédrica del Co^{2+}

El cobalto puede presentar tres estados de oxidación diferentes (Co^{4+} , Co^{3+} y Co^{2+}) debido a las interacciones en el spin de su orbital 3d, lo que le permite formar el Co_3O_4 que es un óxido de valencia mixta con una estructura tipo espinela (AB_2O_4) (ver Figura 1.5), donde el O^{2-} forma una estructura hexagonal compacta (hcp), ocupando 1/8 de sitios tetraédricos con el Co^{2+} y 1/2 de sitios octaédricos con el Co^{3+} .

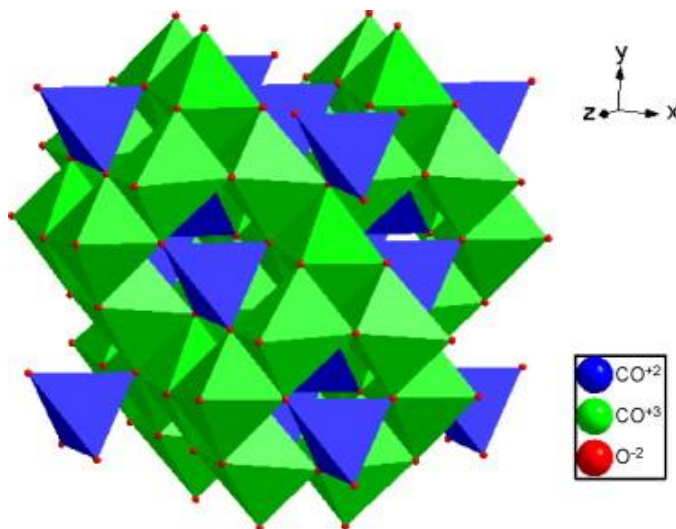


Figura 1.5. Estructura tipo espinela del Co_3O_4 mostrando los sitios octaédricos y tetraédricos para para el Co^{2+} y Co^{3+}

El cobalto presenta propiedades ferromagnéticas al combinarse con algunos óxidos, debido a las fuertes interacciones que se generan con los electrones de los orbitales d [27], permitiendo el desarrollo de sistemas como el propuesto por Matsumoto [28], con el propósito de obtener sistemas ferromagnéticos a temperatura ambiente basados en TiO_2 y Co, despertando el interés por el sistema $\text{Co}:\text{TiO}_2$ para aplicaciones eléctricas, ópticas y magnéticas [29].

1.4 PROBLEMÁTICA A RESOLVER

1.4-A. El hidrógeno como combustible

La disponibilidad de combustibles fósiles es limitada para un consumo a largo plazo y las emisiones de gases de efecto invernadero generados por su combustión, hace necesario impulsar la búsqueda de nuevas alternativas de energía limpia y sustentable. Actualmente, el hidrógeno es considerado ampliamente como un vector energético para el futuro, la gran ventaja del empleo de este combustible es su gran eficiencia en la conversión a energía eléctrica mediante el empleo de celdas de combustible. El hidrógeno, aunque es el elemento más abundante en el universo, se encuentra de forma muy limitada en nuestra

atmósfera como H₂ (0.0005%), produciéndolo a partir de combustibles fósiles, siendo la principal fuente de generación de H₂ la reformación de vapor de gas natural, sin embargo la eficiencia de este proceso es baja y su costo alto, por lo tanto es necesario buscar otras alternativas para la generación del H₂ [30]. Para una economía del hidrógeno sostenible, éste tendría que ser producido a partir de la hidrólisis del agua, además de producirlo *in situ* para disminuir los riesgos de manipulación y los altos costos de almacenamiento. Para ello el desarrollo de electrodos bifuncionales basados en óxidos metálicos, representa una alternativa para producir hidrógeno a partir de la electrólisis del agua empleando energías alternativas (luz solar) [31], y recombinar el H₂ y O₂ para generar electricidad cuando el electrodo se comporte como una celda de combustible [32]. Por lo tanto, este proyecto de investigación doctoral tiene como propósito desarrollar películas delgadas de TiO₂ modificado con cobalto para emplearlas como electrodos bifuncionales, estudiando su desempeño, cinética y estabilidad en las reacciones de reducción (RRO) y desprendimiento de oxígeno (RDO), de manera que pueda hacer de las celdas de combustible, sistemas de energía viables y accesibles para generar energía.

1.4-B Contaminantes orgánicos presentes en el agua

En las últimas décadas, la remoción de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales se ha convertido en una problemática que se ha ido agravando como consecuencia del desarrollo industrial y de la alta demanda en el uso de este tipo de compuestos orgánicos, que una vez adquiridos o utilizados, son vertidos al ambiente sin considerar el daño que estos pueden provocar; ya que no solo persisten por periodos prolongados de tiempo en el ambiente, sino que además provocan daños severos a la salud humana. Actualmente las aguas residuales provenientes de la industria textil, se presentan como una de las principales problemáticas, derivados de los diferentes colorantes que son vertidos a los mantos acuíferos, como por ejemplo, el verde de

malaquita (VM) [33], que es un colorante soluble en agua, usado en diversos procesos industriales, así como en la cría de peces por su acción antiparasitaria; sin embargo, este colorante presenta una serie de problemas toxicológicos graves a la salud pública, al causar efectos cancerígenos y dañar diferentes órganos como el hígado, la vejiga y la tiroides [34], por lo que es de vital importancia su eliminación o remoción de las aguas residuales. En la última década las aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica, ha representan una problemática aún mayor en comparación con la industria textil, al incrementar los puntos o fuentes de emisión (industria, hospitales y viviendas) de este tipo de desechos, debido a la alta demanda y a la fácil adquisición de los mismos al no requerirse, en muchos casos, prescripción médica, pudiendo ser vertidos sin control o regulación alguna con respecto a la cantidad desechada al medio ambiente; además, la presencia de fármacos en los mantos acuíferos causa graves daños a la fauna silvestre. Algunos estudios han mostrado que analgésicos, como el diclofenaco, naproxeno, tienen como función principal inhibir la prostaglandina que es una enzima causante de la inflamación la cual provoca el dolor; sin embargo, en anfibios, peces y especies pequeñas, el consumo de agua contaminada por este tipo de compuestos orgánicos, causa hemorragias internas y posteriormente la muerte [35]; mientras que en las plantas y en las algas inhibe sus sistemas de defensa provocándoles la muerte por lo tanto, es vital remover estos compuestos de las aguas residuales [36]. En este proyecto de investigación se propone emplear películas delgadas de Co:TiO_2 como catalizadores, para degradar verde de malaquita (VM), y los analgésicos diclofenaco y naproxeno, irradiando con dos longitudes de onda diferentes 254 y 404nm, correspondientes a la parte UV y visible del espectro electromagnético respectivamente.

1.5 OBJETIVOS.

1.5-A. Objetivo general.

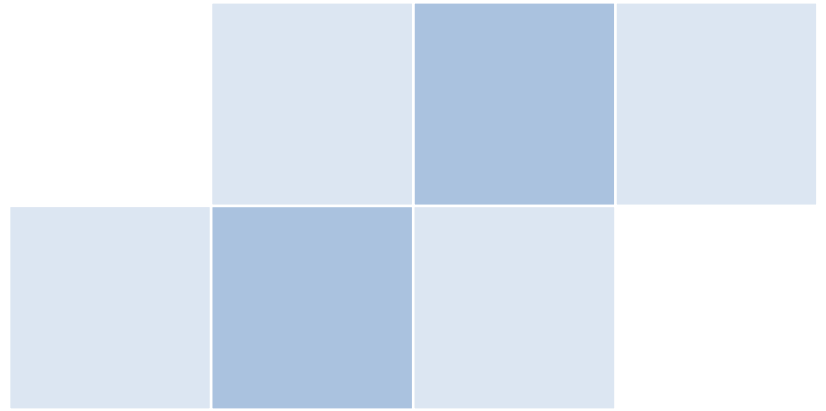
Obtener y caracterizar películas delgadas de TiO_2 modificado con cobalto, para aplicaciones potenciales en sistemas fotocatalíticos y electrocatalíticos.

1.5-B. Objetivos específicos

1. Preparar películas delgadas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ de composición variable utilizando la configuración de depósito mediante plasmas cruzados de ablación laser (Crossed Beam Pulsed Laser Deposition, CBPLD), para obtener materiales útiles en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos.
2. Caracterizar los plasmas, tanto individuales como combinados, generados durante el proceso de CBPLD.
3. Caracterizar las propiedades físicas de las películas delgadas obtenidas.
4. Emplear los materiales obtenidos como electrodos en sistemas electrocatalíticos y estudiar su desempeño electroquímico en las reacciones de RRO y RDO.
5. Estudiar la degradación fotocatalítica de los analgésicos diclofenaco y naproxeno, así como del colorante verde de malaquita, empleando como catalizadores los materiales obtenidos.

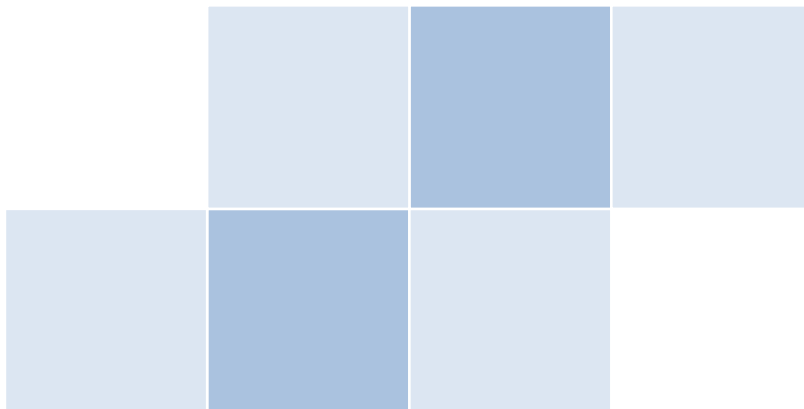
1.6 HIPÓTESIS

Utilizando la técnica CBPLD es posible obtener películas delgadas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ con contenido variable de Co o bien compositos de TiO_2 y CoTiO_3 , teniendo materiales con estados de oxidación mixta que permitan cambiar su estado de oxidación para emplearlos como ánodo o como cátodo en las reacciones de reducción (RRO) y desprendimiento de oxígeno (RDO), además de reducir el valor del ancho de banda prohibida del TiO_2 al incorporar Co permitiendo mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 .



Capítulo 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS



2.1 PELÍCULAS DELGADAS

La aplicación de los materiales determina su tamaño y morfología, de forma que se pueden producir fibras, cables, láminas, polvos, o películas delgadas, entre otros. El desarrollo de nuevos materiales en forma de recubrimientos o película delgada es cada vez más importante en la Ciencia de Materiales, sobre todo cuando se trata de aplicaciones catalíticas, donde resulta un problema la separación del catalizador de los productos de reacción y su pérdida puede producir un gasto económico importante.

Una película delgada, se forma a través de la condensación átomo (molécula) por átomo (molécula) sobre la superficie de un substrato de manera controlada, y puede definirse como aquella estructura material que tiene una de sus dimensiones muy pequeña en comparación con las otras dos; en la práctica se consideran películas delgadas, aquellos materiales que tienen espesores desde algunos nanómetros (10^{-9} m) hasta varias micras (10^{-6} m), aunque esto no es muy específico (ver Figura 2.1). En general, las películas delgadas encuentran aplicaciones en situaciones donde se requiere un recubrimiento con propiedades específicas [37].

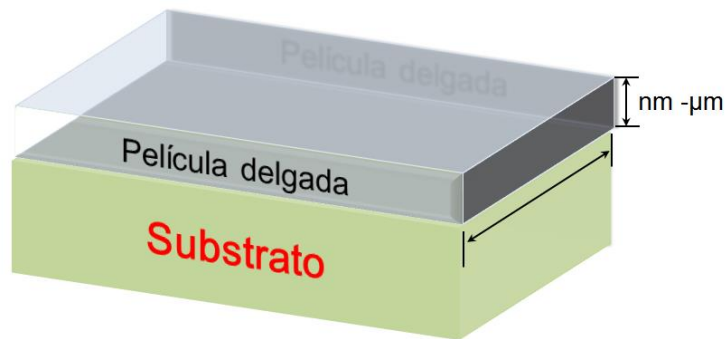


Figura 2.1 Imagen ilustrativa de una película delgada

Actualmente existen diferentes técnicas de obtención de películas delgadas entre las que destacan los procesos basados en plasmas que representan una opción viable para la obtención de nuevos materiales, en particular la ablación láser, que se utilizará para sintetizar las películas delgadas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ en este trabajo.

2.1-A. Ablación láser

La técnica de depósito con láser pulsado (PLD) tiene una gran aceptación debido a sus ventajas y múltiples aplicaciones. La ablación láser es una técnica para obtener materiales en forma de película delgada que se han conocido desde la invención del láser en 1960, pero fue más fuerte, cuando se demostró que la radiación láser intensa se podría utilizar en el crecimiento de materiales en forma de películas delgadas. En 1965 Smith y Turner publican el primer trabajo de lo que ahora llamamos PLD. En un principio se empezó a desarrollar la técnica como búsqueda de una aplicación más, de los láseres pulsados y no por el interés de obtener un tipo de película en particular [38].

La idea básica de la técnica consiste en emplear pulsos láser de alta potencia (de excímeros o de Nd: YAG, por ejemplo) para evaporar una cantidad pequeña de material de un blanco y depositarla sobre un sustrato (ver Figura 2.2).

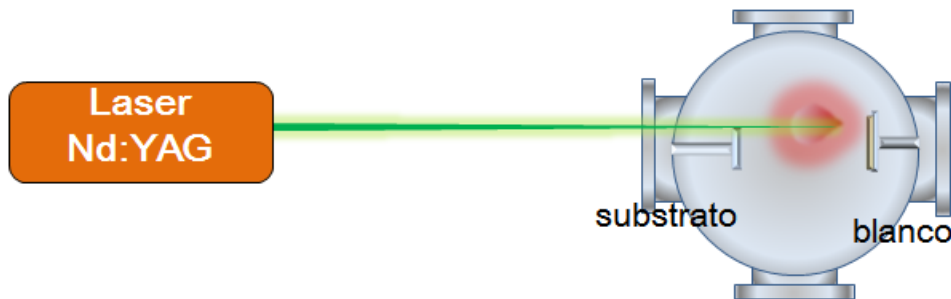


Figura 2.2 Diagrama esquemático del proceso básico de PLD

Durante el proceso de ablación láser, los pulsos láser son absorbidos por un volumen pequeño en la superficie del blanco, de tal forma que la energía absorbida durante un pulso es suficiente para lograr la evaporación e incluso la ionización del material superficial del blanco, formando de esta manera un plasma. Las especies presentes en el plasma de ablación se condensarán sobre el sustrato para formar la película delgada. Entre los aspectos que se deben tener presentes para la preparación de una película con

propiedades específicas (con la composición, estructura cristalina, ópticas, eléctricas, superficiales, etc. deseadas) se encuentra la fluencia láser que incide sobre el blanco, la distancia blanco-sustrato, la presión de trabajo (vacío o en atmósfera controlada), así como la temperatura del sustrato. [39].

2.1-A.1 Influencia de los parámetros de depósito.

Las propiedades de las películas delgadas dependen de manera importante de los parámetros (condiciones) utilizados durante el depósito, tales como [40]:

Fluencia o Densidad de energía: Este es uno de los parámetros fundamentales que controla las propiedades de los materiales depositados por ablación láser. En términos generales se puede considerar que al incrementarse la densidad de energía o fluencia se obtiene un plasma de mayor densidad y con especies más energéticas. La presencia de especies de alta energía proporciona una mayor movilidad de los átomos en la superficie de la película en crecimiento, debido al exceso de energía que portan los iones. Se ha comprobado, además que se requiere menor temperatura para obtener especies cristalinas, respecto a otras técnicas.

Fluencia láser , J_E

$$J_E = \frac{E}{A}$$

E, energía del haz láser (J)

A, área de erosión (cm^2)

La Energía del haz laser se puede modificar al cambiar el Dly por medio del controlador del laser o empleando atenuadores

El área de erosión se modifica al cambiar el tamaño del Spot (A) mediante la distancia focal

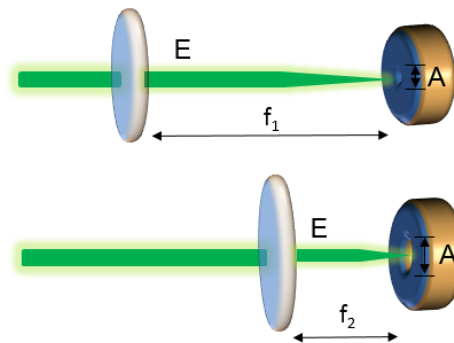


Figura 2.3. Mecanismos para modificar la fluencia

Substrato: Las películas delgadas son depositadas sobre sustratos utilizados como base para dar a la película la solidez necesaria que se requiere en aplicaciones prácticas. Uno de los problemas principales es la adhesión, que se puede mejorar a través de la limpieza adecuada del sustrato, o bien calentando el sustrato. Otra característica general es que se obtendrán películas amorfas sobre sustratos amorfos y se favorecerá el depósito de estructuras cristalinas sobre sustratos cristalinos.

Temperatura de sustrato: En general cuando se realizan depósitos sobre sustratos a temperatura ambiente, las capas obtenidas son amorfas, por lo que algunas veces es necesario realizar los depósitos sobre sustratos calientes para obtener capas con estructura cristalina. Sin embargo, esto puede provocar la evaporación preferencial del elemento más volátil desde la película depositada. Altas temperaturas de sustrato permiten la movilidad de las moléculas en la superficie, mientras que a bajas temperaturas de sustrato permiten la formación de granos.

Tratamiento térmico de las películas depositadas: El tratamiento térmico puede utilizarse como una alternativa para cambiar la morfología y composición de las películas delgadas, reduciendo el grado de desorden y defectos presentes en la película. La transición de un estado amorfo a uno policristalino o cristalino aparecerá con la formación de granos y fronteras de grano, los cuales producen cambios en las propiedades físicas de la película depositada.

2.1-A.2 Ventajas y desventajas de la ablación láser para el depósito de películas delgadas

La técnica de ablación láser posee características intrínsecas que la distinguen de otras técnicas para la obtención de películas delgadas, proporcionando adicionalmente ventajas especiales para el crecimiento de óxidos y de otros materiales químicamente complejos. Las principales ventajas de esta técnica son, entre otras:

Transferencia congruente (conservación de la estequiometría): Bajo condiciones experimentales adecuadas, es posible conseguir que la película obtenida tenga la misma composición que el blanco. La transferencia congruente es una consecuencia de la alta rapidez inicial del calentamiento y evaporación del blanco.

Posibilidad de realizar depósitos en atmósfera reactiva: Dado que no se necesitan haces de electrones o filamentos calientes dentro de la cámara de depósito, se pueden usar gases reactivos durante el depósito. Las especies energéticas en el plasma reaccionan fácilmente con las moléculas del gas para formar compuestos simples (óxidos, nitruros e hidruros), de tal manera que el depósito reactivo en atmósferas oxidantes a baja presión, como por ejemplo: O_2 , O_3 , NO_2 , N_2O , o vapor de agua, combinada con la propiedad de transferencia congruente permite crecer películas delgadas de alta calidad de sistemas multicomponente difíciles de fabricar mediante otras técnicas.

Prácticamente se puede depositar cualquier material: desde elementos puros hasta compuestos de elevada complejidad, incluyendo aquellos con alta temperatura de evaporación.

Es un proceso muy limpio: debido a que la fuente de energía utilizada para vaporizar se encuentra fuera de la cámara de depósito.

Bajo nivel de incorporación de impurezas: debido a la corta duración del proceso, típicamente del orden de unos cuantos microsegundos.

A pesar de las ventajas que ofrece esta técnica, vale la pena señalar que presenta dos inconvenientes importantes: 1) el salpicado (*splashing*), que consiste en el depósito de gotas de tamaño de hasta varias micras sobre la película; 2) la inhomogeneidad en el espesor de las películas, que limita el tamaño útil de las mismas a unos pocos cm^2 . Sin embargo, es importante mencionar también que dichos inconvenientes se pueden resolver irradiando distintos puntos del blanco o moviendo el substrato, empleando pulsos láser

ultracortos (duraciones de pico o femtosegundos), aunque estas soluciones aumentan el precio y reducen la simplicidad del dispositivo experimental

2.1-B. Deposito mediante plasmas cruzados de ablación laser (CBPLD)

Una de las mayores ventajas de la técnica es su versatilidad, lo que ha permitido desarrollar diversas configuraciones, sea para mejorar las propiedades de los materiales que se preparan o bien para resolver algunos de los inconvenientes que tiene. La primera de ellas, fue reportada por Gupta y Hussey en 1991 [41], quienes introdujeron oxígeno en la cámara de ablación para resolver la deficiencia de oxígeno en películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), sincronizando la entrada del gas con los pulsos del haz láser. A partir de estos trabajos, se comenzaron a introducir diferentes gases (N_2O , CH_4 , N_2) en la cámara de ablación, erosionando un blanco metálico como Ti, Cu, Ga y Zr con el objetivo de obtener materiales ternarios como el TiCN, ZrCN y algunos óxidos metálicos de interés, surgiendo lo que más tarde se denominaría Pulsed Reactive Crossed Beam Laser Ablation (PRCLA) [42]. Años más tarde surgieron otro tipo de configuraciones, como el *Aurora-PLD* que emplea campos magnéticos en la parte posterior del sustrato, el RF-plasma assisted pulsed laser deposition en el cual se aprovecha el oxígeno presente dentro de la cámara para generar un plasma de oxígeno por medio de radiofrecuencia incrementando la reactividad de las especies presentes en la cámara. Posteriormente, Gapanov y Tselev [43], empezaron a utilizar dos plasmas obtenidos mediante ablación laser de blancos diferentes, permitiendo contar con un sistema sencillo y versátil, para obtener aleaciones y mezclas de óxidos que por métodos químicos son difíciles o imposibles de obtener, a esta variante la denominaron Crossed Beam Pulsed Laser Deposition (CBPLD). Finalmente, una variante a CBPLD es la denominada RCBPLD, en la cual se hacen interaccionar dos plasmas diferentes en presencia de una atmósfera reactiva, y que ha permitido depositar películas delgadas de TiCN, TiAlN y TiSiN [44,45]. En este trabajo de

tesis se plantea emplear la configuración CBPLD con el propósito de obtener películas de Co:TiO_2 de composición variable.

La técnica de plasmas cruzados de ablación láser ó CBPLD, consiste en erosionar de manera simultánea dos blancos diferentes, permitiendo que los plasmas interactúen entre ellos para formar un compuesto ternario o un compuesto (ver [Figura 2.4](#)).

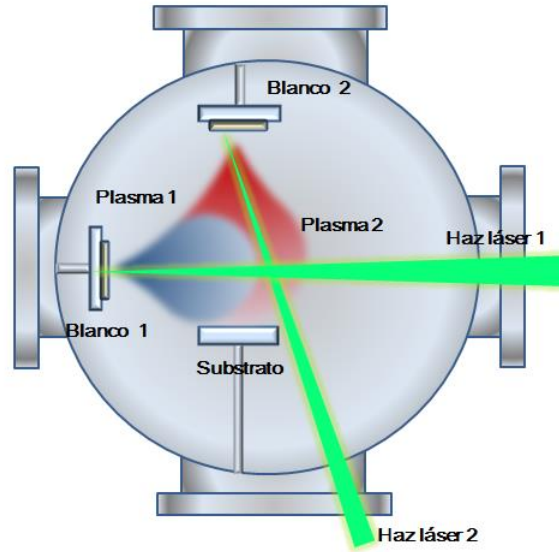


Figura 2.4 Diagrama esquemático del proceso de CBPLD

2.1- C. Diagnóstico del plasma

Una de las técnicas más importantes y frecuentemente usadas es el diagnóstico de plasmas es el método de la sonda de Langmuir, introducido por primera vez por Langmuir en los años cincuenta, y que se emplea para determinar los valores de las densidades electrónica e iónica, la temperatura electrónica, la función de distribución de electrones y el tiempo de vuelo de las especies en el plasma. En este caso, se utiliza un electrodo metálico (o sonda) para medir las corrientes iónica o electrónica en función del voltaje aplicado a la sonda. La curva obtenida es llamada curva característica del plasma [46]. La sonda de Langmuir ha sido usada ampliamente para investigar los parámetros de plasmas producido por la ablación láser de blancos metálicos, sin embargo no provee información

de las especies neutras del plasma, para ello se requiere de métodos más complicados, tales, como la espectrometría de masas.

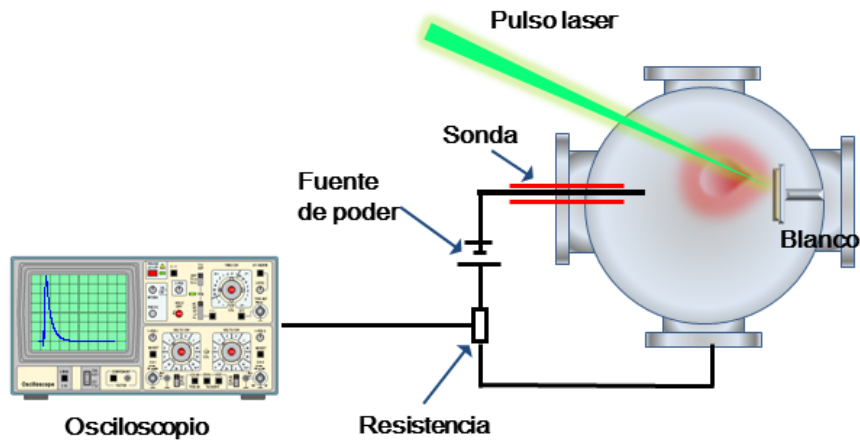


Figura 2.5. Esquema de conexión y adquisición de datos con la sonda plana de Langmuir.

Sonda plana de Langmuir. La sonda consiste en un disco de acero inoxidable de 6 mm de diámetro, que se coloca a lo largo de la línea de expansión del plasma, ésta se polariza negativamente, de modo que la señal de corriente en la sonda será debida a los iones del plasma que inciden sobre la superficie. Dicha corriente, se hace circular a través de una resistencia de 18Ω , produciéndose una diferencia de voltaje que será registrada por un osciloscopio (ver [Figura 2.5](#)) que se graficara como función del tiempo, obteniéndose una curva de tiempo de vuelo (Time of flight) ver [Figura 2.6](#). La energía cinética promedio que tienen los iones puede ser calculada a partir de la curva de tiempo de vuelo, considerando que la curva TOF representa una distribución de energía y asumiendo que se tiene presente una sola especie iónica en la pluma de plasma. Las mediciones con la sonda se realizan en la posición en la que se ubicarán posteriormente los substratos.

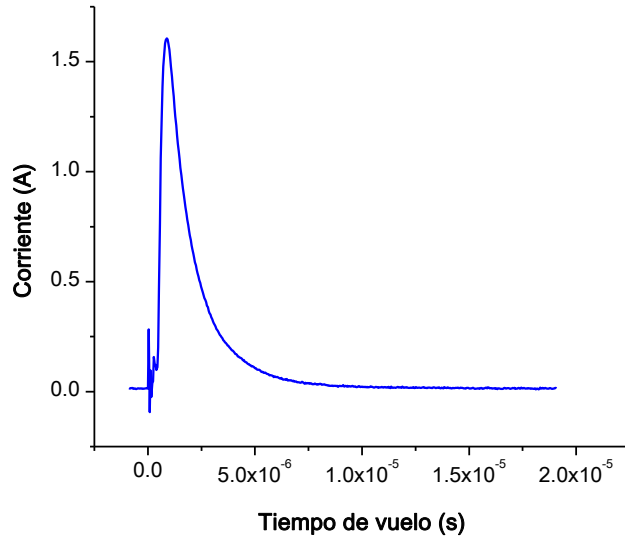


Figura 2.6 Curva de tiempo de vuelo (TOF) utilizada para el cálculo de la energía cinética

La energía cinética promedio (E_p) de los iones que arriban a la sonda se calcula utilizando la siguiente ecuación [47] (ecuación 2.1):

$$E_p = \frac{\int_0^\infty m[u(t)]^2 I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt} = \frac{mL^2}{2} \cdot \frac{\int_0^\infty t^{-2} I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt} \quad \text{_____ (2.1)}$$

Dónde: m es la masa del ion, $u(t) = L / t$ es la velocidad del ion, L es la distancia blanco substrato, $I(t)$ es la corriente que circula por la sonda y t es el tiempo que tardan los iones en recorrer la distancia L .

La densidad del plasma puede ser calculada a partir de la fórmula propuesta por Bohm y colaboradores [48] (ecuación 2.2) que tiene la forma:

$$I = \frac{1}{2} N_p A \sqrt{\left(\frac{K T_e}{m}\right)} \quad \text{_____ (2.2)}$$

Donde I es la corriente de la sonda, N_p es la densidad del plasma [49], A es el área de la sonda, T_e es la temperatura electrónica, m es la masa del ion y K es la constante de Boltzmann. La corriente I , se obtiene a partir de la curva de tiempo de vuelo (TOF) en el punto máximo, el área A , será la calculada a partir de la geometría de la sonda utilizada [50].

2.2 ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es el estudio de la respuesta química de un sistema debido a una perturbación eléctrica y se utiliza para estudiar la pérdida de electrones (oxidación) o ganancia de electrones (reducción) que un material llega a sufrir durante este proceso. Estas reacciones son conocidas como redox y proporcionan información acerca de la concentración, los mecanismos de la reacción, la cinética química y otros comportamientos importantes en la solución. Por lo tanto, el objetivo de la electroquímica es el estudio de sistemas capaces de entregar trabajo eléctrico útil a partir de reacciones espontáneas de óxido-reducción (celdas galvánicas, $\Delta G < 0$) o de sistemas en los cuales ocurren procesos de óxido-reducción cuando se les suministra trabajo eléctrico útil (celda electrolítica, $\Delta G > 0$). Como la conducción de la energía eléctrica es una característica intrínseca de los materiales participantes, puede considerarse que un sistema electroquímico debe estar formado mínimo por dos medios electrónicos, denominados *electrodos (ánodo y cátodo)*, separados por un medio iónico, llamado *electrolito*.

Faraday estableció que: “El paso de una corriente eléctrica desde un conductor metálico hacia un conductor iónico o viceversa, está siempre acompañado por una reacción electroquímica”, lo cual implica que una reacción electroquímica por naturaleza sea una reacción heterogénea, ya que se lleva a cabo entre dos fases diferentes [51]. La frontera de estas dos fases se conoce como interfase.

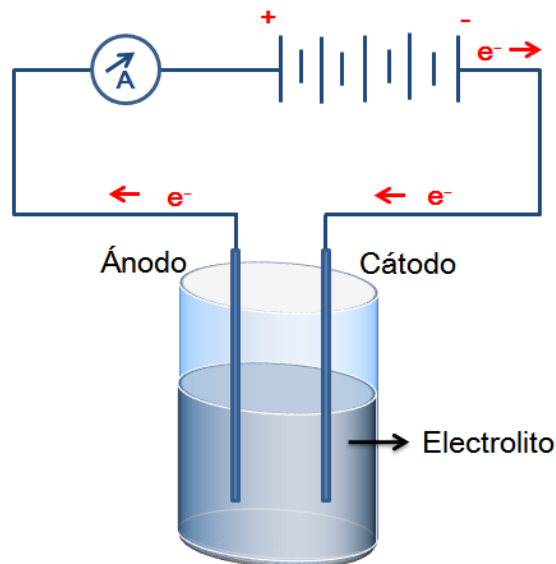


Figura 2.7 Diagrama esquemático de una celda electroquímica

La electroquímica enfoca su estudio en:

- 1) La naturaleza del medio iónico, el cual puede ser acuoso, no acuoso, polimérico o sólido super-iónico, líquido iónico o cualquiera que tenga iones móviles.
- 2) La estructura de la interfase que se carga eléctricamente cuando un conductor electrónico se introduce en un medio iónico.
- 3) El proceso de transferencia electrónica que ocurre en la interfase, y las limitaciones de velocidad a la cual sucede este proceso.

2.2-A Procesos Farádicos y no Farádicos

En un electrodo pueden ocurrir dos tipos de procesos:

Procesos Farádicos, implican la transferencia de electrones a través de la interfase electrodo-electrolito ocasionando que ocurra la oxidación o reducción. A los electrodos donde los procesos farádicos ocurren suelen denominárseles electrodos de transferencia de carga. Bajo algunas condiciones la interfase metal-solución puede mostrar un rango de potencial donde no se lleven a cabo reacciones de transferencia de carga, esto ocurre

porque tales reacciones son termodinámicamente o cinéticamente no favorables. Estos procesos siguen la ley de Faraday, que relaciona variables eléctricas con la masa transformada.

Procesos no Farádicos, ocurren cuando la estructura de la interfase electrodo-solución puede cambiar con el cambio de potencial o con la composición de la solución. En este tipo de procesos solo ocurre la carga y descarga del electrodo sin producir una reacción de reducción u oxidación.

Ambos procesos tanto el Farádico como el no Farádico tienen lugar en un electrodo durante reacciones electroquímicas, solo los procesos Farádicos son de interés primordial cuando se estudia una reacción electroquímica, mientras que los procesos no Farádicos son considerados para el estudio de la interfase electrodo-electrolito únicamente.

2.2-B Procesos Farádicos

Normalmente en electroquímica los estudios se centran en uno de los electrodos (electrodo de trabajo). Supongamos que en dicho electrodo se produce una reacción de oxidación o reducción



La reacción podrá ser reforzada en uno u otro sentido en función del potencial aplicado lo que dará lugar a la circulación de corriente en uno u otro sentido. La relación entre el potencial en la interfase electrodo-electrolito y de la corriente derivada de la transferencia de carga durante la reacción está dada por la ecuación de Butler-Volmer [52] (ecuación 2.3)

$$i = n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot \left[C_0 \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} (E - E^0)} - C_R \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} (E - E^0')} \right] \quad \text{_____ (2.3)}$$

Dónde:

i : corriente que atraviesa la interfaz electrodo-disolución

F : constante de Faraday ($96\,485.34\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A : superficie de contacto entre el electrodo y la disolución

k^0 : constante de velocidad de la reacción estándar

C_0 : concentración de la especie O en la interfase

α : coeficiente de transferencia

n : número de electrones involucrados en la reacción

R : constante universal de los gases ideales ($8.314472\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

E : potencial en la interfase electrodo-electrolito

E^0 : potencial normal del par redox

C_R : concentración de la especie R en la interfase

Como se puede apreciar, esta relación viene condicionada por las características intrínsecas de la reacción (que a su vez dependen de la naturaleza del electrodo y de las especies que reaccionan), la superficie de contacto entre el electrodo y el electrolito, la concentración de las especies involucradas en la reacción y la temperatura. Esta ecuación explica el comportamiento relacionado con la transferencia de carga justo en la interfase electrodo- electrolito. Para entender el proceso a nivel de la celda electroquímica es necesario tener en cuenta otros fenómenos como:

- El transporte de las especies desde el seno de la solución (electrolito) hasta la interfase para que puedan reaccionar. Este movimiento de materia se denomina transporte de masa y en el caso de sistemas electroquímicos puede deberse a fenómenos hidrodinámicos (producidos por la agitación del electrolito, la rotación del electrodo o el flujo forzado del electrolito por el electrodo), de migración (debidos a la interacción con un campo eléctrico) o difusión (debidos a gradientes de concentración).

- En la [ecuación 2.3](#) los valores de C_R y C_0 corresponden a los valores de concentración en la interfase, los cuales evolucionan con el tiempo. Por un lado, conforme se produce la reacción la concentración de la especie que se está consumiendo disminuirá, por otro lado, esta disminución se compensará gracias a los procesos de transporte de masa. La evolución de la corriente generada vendrá marcada por el ritmo de llegada a la interfase, desde el seno de la disolución, de nuevas cantidades de la especie que se está consumiendo.
- Procesos de adsorción o desorción. En el proceso de adsorción los iones o moléculas presentes en la disolución se adhieren al electrodo disminuyendo la superficie útil en que puedan tener lugar las reacciones. En el proceso de desorción las sustancias adheridas se separan del electrodo.
- Otras reacciones que puedan darse antes o después de la reacción que da lugar a la transferencia de carga. Un caso particularmente interesante de la ecuación de Butler-Volmer es cuando no se produce circulación de corriente; es decir existe un equilibrio en la reacción de óxido-reducción y no hay transferencia neta de carga en ninguno de los dos sentidos. En este caso el valor del potencial en la interfase electrodo-electrolito puede expresarse en función de las concentraciones de las especies que reaccionan tal y como se indica en la [ecuación 2.4](#). Esta expresión se denomina ecuación de Nernst [53].

$$E = E^{0'} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{C_0}{C_R} \right) \quad \text{_____ (2.4)}$$

2.2-B.1 Reacciones en el electrodo

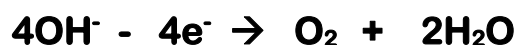
Las reacciones en el electrodo, son reacciones en fase heterogénea, debido a que las reacciones ocurren en la zona de unión de la fase líquida (electrolito) y de la fase sólida (electrodo). Donde el **electrolito** será la fase a través de la cual la carga es llevada por el movimiento de iones, por lo tanto, los electrolitos pueden ser soluciones líquidas, sales fundidas o pueden ser conductores iónicos sólidos; mientras que el **electrodo** es la fase a

través de la cual la carga es llevada por el movimiento electrónico. Los electrodos pueden ser metales o semiconductores y estos pueden ser sólidos o líquidos. Las reacciones químicas que tienen lugar en el electrodo generan dos medidas independientes, las cuales describen los cambios químicos en los electrodos (ánodo o cátodo), la mayoría de las veces solo existe interés en una sola de estas reacciones y el electrodo en el cual ocurre la reacción se le denomina electrodo de trabajo. Donde las reacciones electroquímicas del electrodo que involucran oxígeno, ya sea el consumo de oxígeno por una reducción catódica (cuando el electrodo de trabajo se comporta como cátodo) o la producción de oxígeno vía electrólisis del agua (cuando el electrodo de trabajo se comporta como ánodo), ambas reacciones presentan generalmente una cinética lenta.

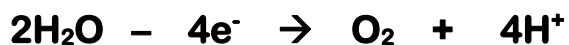
2.2-B.2 Reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO)

En esta reacción el electrodo de trabajo se comporta como ánodo llevando a cabo la oxidación del agua para generar iones hidrógeno y oxígeno por medio de la electrólisis, los productos y mecanismos de esta reacción estarán en función de la composición o naturaleza del electrolito (solución), el desprendimiento de oxígeno por lo tanto puede efectuarse por diferentes vías según la composición de la solución:

Medio alcalino. En medio alcalino los átomos de oxígeno del ion hidrogeno son los que sufren la oxidación a oxígeno molecular.



Medio ácido. En medio ácido la concentración de iones OH⁻ se reduce considerablemente por lo que es improbable una reacción de este tipo. En este caso son las moléculas de agua quiénes sufren la oxidación en el ánodo [54]:



Para que la reacción electroquímica de electrolisis del agua se produzca es necesario superar una serie de barreras energéticas mediante el aporte de energía eléctrica. Estas barreras incluyen: resistencias eléctricas del circuito, energías de activación de las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre las superficies de los electrodos, resistencia debida a las burbujas de gas sobre la superficie de los electrodos formadas como consecuencia de la reacción y las resistencias a la transferencia iónica de la solución electrolítica.

2.2-B.3 Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

La reacción catódica de reducción de oxígeno (RRO), es una de las reacciones electroquímicas más ampliamente estudiada después de la reacción de oxidación de agua. La RRO depende fuertemente de parámetros tales como el potencial de reducción del oxígeno (1.229 V), de la temperatura, el electrolito y el electrodo, así como de la solubilidad y difusividad del oxígeno en la solución. El interés que se ha despertado por el estudio de la RRO radica en su aplicación en celdas de combustible de baja temperatura. A esta reacción se le atribuye ser aproximadamente tres órdenes de magnitud más lenta que la reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO). Por tal motivo se han investigado un amplio rango de materiales empleados como electrodos, así como de soluciones empleadas como electrolitos, para mejorar su desempeño. La RRO puede proceder por medio de dos rutas:

- Ruta directa vía 4 electrones



- Ruta con intermediarios vía 2 electrones



Analizando cada una de las rutas, cuando se lleva a cabo la RRO en medio alcalino, (que es el medio de interés en este trabajo de investigación), se observa que la ruta directa de 4 electrones involucra un número menor de pasos en donde el O_2 se reduce formando agua aplicando un potencial de 0.401V.

Por otro lado, la ruta indirecta involucra la formación de peróxido adsorbido como intermediario en la solución, donde la especie peróxido puede descomponerse en agua y oxígeno. Desde el punto de vista de eficiencia energética, es deseable tener siempre la reducción completa, vía 4 electrones, pues al tener otras reacciones a otros potenciales implica que una parte del potencial aplicado será ocupado en dichas reacciones [55].

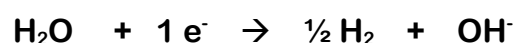
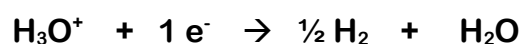
2.2-B.4. Parámetros que afectan las reacciones electroquímicas

Dentro de la celda electroquímica se encuentran tres factores que limitan la obtención y observación de las respuestas y por lo tanto del análisis de los resultados:

a) **Reducción de oxígeno.** El oxígeno presente en la solución puede afectar la eficiencia del proceso de reducción, dependiendo de qué tan negativo sea el potencial de reducción de las especies iónicas metálicas. Habitualmente el oxígeno disuelto en el

electrolito es eliminado por medio de burbujeo con nitrógeno, pero a escala industrial este proceso deja de ser factible.

b) **Reducción de agua.** Este proceso catódico es particularmente importante porque forma hidrógeno molecular en la superficie del cátodo, afectando la eficiencia del proceso de reducción. El mecanismo de formación catódica de hidrógeno es función de la naturaleza del electrodo, de la composición del electrolito y de la temperatura. Las reacciones para soluciones ácidas y básicas son:



c) **pH.** También afectará al sistema, pues las variaciones de protones pueden producir un cambio en las especies predominantes de la solución, lo que puede variar el potencial de reducción de las especies metálicas en forma de iones. La evolución de hidrógeno se producirá a pH bajos, y cuando se incrementa el pH de la solución se va incrementando en la región cercana al electrodo, lo que puede ocasionar la formación de hidroxilos en la superficie y por lo tanto afectar el comportamiento del electrodo [56].

2.2-C Procesos No Farádicos

La ecuación de Butler-Volmer explica los fenómenos farádicos que ocurren en la interfase electrodo-electrolito, es decir, aquellos relacionados con la transferencia de carga. Sin embargo, en las cercanías de la interfase, además de las especies que reaccionan, pueden encontrarse iones de otras especies para los que no se alcanza el potencial de reacción. Estos iones, aunque no producen transferencia de carga, son atraídos o repelidos por la superficie del electrodo en función del potencial aplicado. Ese movimiento de carga al cambiar el potencial da lugar a una corriente similar a la que se produce cuando se modifica la tensión de un capacitor.

De hecho la estructura que se forma en la interfaz electrodo-electrolito, se le denominada doble capa eléctrica.

2.2-C.1 Doble capa eléctrica

Durante mucho tiempo, ha sido reconocida la existencia de acumulaciones de carga en ambos lados de la interfase electrodo/solución, describiéndose como una doble capa eléctrica. Se ha demostrado, en investigaciones recientes, que la doble capa eléctrica tiene una estructura más compleja de lo que al principio se creía, pero el término continúa en uso, aun cuando no describe fielmente la verdadera estructura de la interfase. El modelo presente es en lo fundamental, el modelo propuesto por Stern en 1924, con algunas modificaciones.

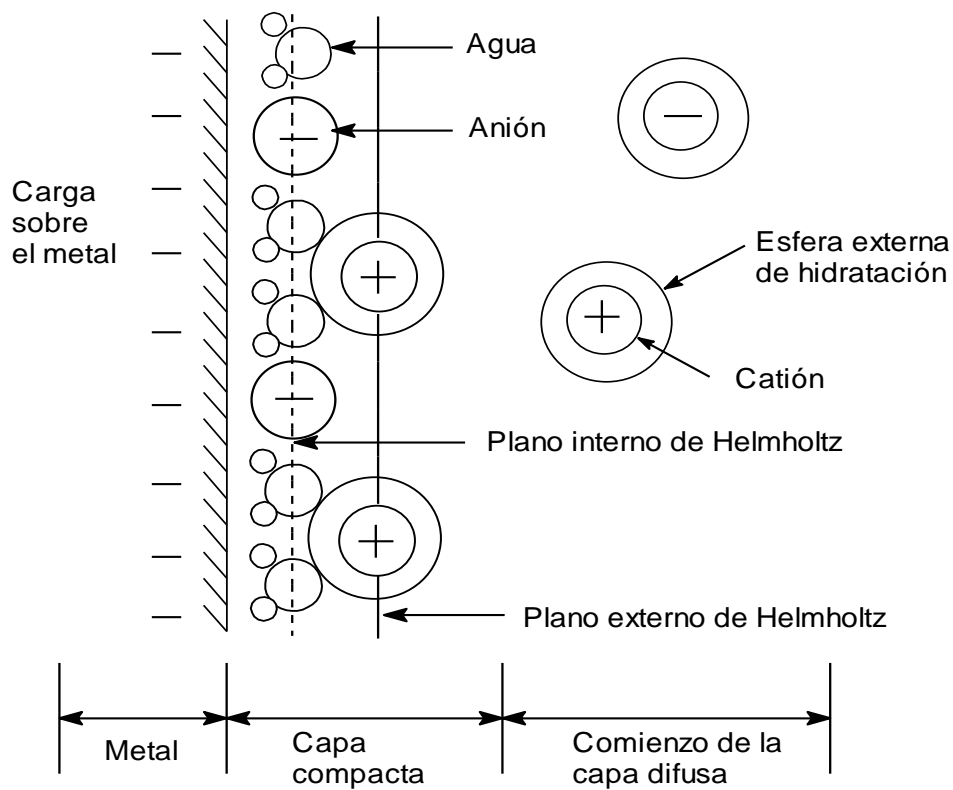


Figura 2.8 Doble capa eléctrica en una solución acuosa.

Suponiendo que el electrodo tiene un exceso de cargas (q_m), ya sean de signo positivo o negativo. Para compensar electrónicamente dicho exceso, se forman tres zonas iónicas

en la solución (ver [Figura 2.8](#)). La primera capa de iones, que en realidad es la que toca la superficie del electrodo, es llamado *plano interior de Helmholtz* (PIH). La siguiente capa de iones es definida como el *plano exterior de Helmholtz* (PEH). Este es el plano donde se encuentran la mayoría de los cationes y algunos aniones. Finalmente, existe una *capa difusa de cargas mixtas* que se extienden dentro del cuerpo de la solución. La suma de todas las cargas en las tres capas de la solución (q_i), debe ser igual y de signo opuesto a la carga en el metal, q_m . El PIH y el PEH juntos, constituyen la *capa compacta* de cargas. La misma está sujeta con fuerza por el electrodo y puede permanecer aun cuando se saque al electrodo de la solución.

La región PIH contiene en su mayoría moléculas de solvente. Algunos iones, especialmente si no se hallan fuertemente solvatados y bajo condiciones apropiadas de potencial, pueden desplazar moléculas de los solventes y penetrar el PIH como iones específicamente adsorbidos. En la mayoría de los casos, se trata de aniones, pero a veces pueden ser cationes y hasta pares de iones. Las fuerzas que los retienen dependen de la naturaleza del ion, así como del potencial aplicado. Por el contrario, los iones de la capa siguiente, PEH, conservan sus esferas de solvatación, actuando de una forma recíproca y electrostáticamente con las demás especies cargadas y dentro del campo del electrodo. La capacitancia de la doble capa es la capacitancia de la capa compacta en serie con la de la capa difusa. La capa difusa depende de la cantidad de soluto y cambia notablemente en su espesor con la concentración del electrolito, en cambio la capa compacta tiene sólo 5×10^{-7} mm de espesor y es bastante independiente de la concentración. Para evitar las complicaciones que causan estos efectos, se acostumbra emplear un electrolito de soporte con una concentración de por lo menos 0.1 M. Este es un electrolito inerte que contribuye al transporte de la electricidad a través de la solución, pero que es farádicamente inactivo [\[57\]](#).

2.3 FOTOCATÁLISIS.

2.3-A. fotocatalísis heterogénea

De manera general, la fotocatalísis heterogénea puede definirse como la aceleración de una reacción química por medio de un catalizador sólido, activado mediante radiación luminosa. La principal diferencia respecto a las técnicas catalíticas convencionales, es que en estas últimas la activación tiene lugar por vía térmica, lo que en muchos casos representa un costo operacional mucho más elevado.

Las etapas que tienen lugar durante el proceso fotocatalítico son:

- 1) Absorción de un fotón y generación de los portadores de carga.
- 2) Separación de cargas y migración a los sitios de reacción.
- 3) Reacciones químicas sobre la superficie.
- 4) Recombinación de las cargas.

La [Figura 2.9](#) resume los procesos químicos que ocurren en la superficie de un semiconductor durante el proceso fotocatalítico

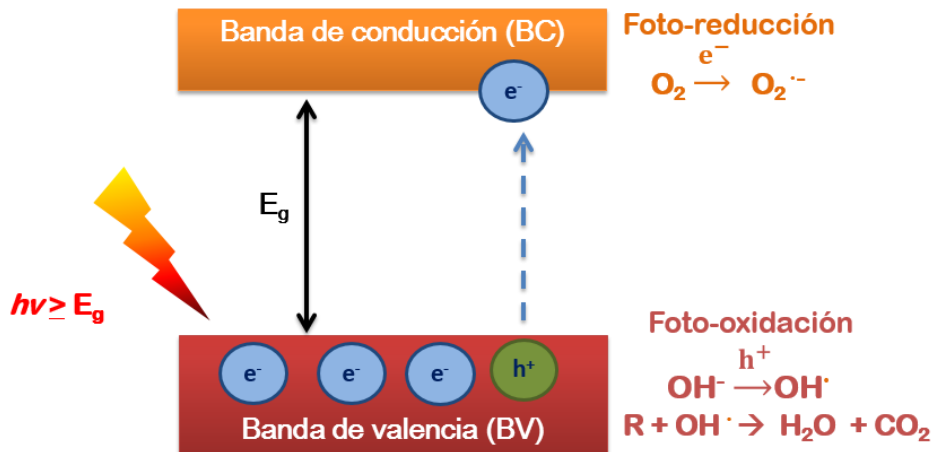


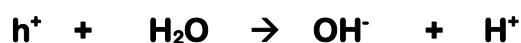
Figura 2.9 Esquema del proceso fotocatalítico en un semiconductor.

La reacción se activa mediante la absorción de un fotón sobre la superficie del semiconductor, con una energía mayor que el ancho de banda de energía prohibida (E_g), que genera el salto de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción y provoca la formación de un par electrón (e^-) hueco (h^+) altamente reactivo.



Si este par $e^- h^+$ es capaz de migrar hasta la superficie, ya sea por sí mismo o activado por otros pares $e^- h^+$, pueden permanecer ahí en condiciones metaestables y participar en reacciones de reducción/oxidación provocando la degradación del contaminante. Cuando se forma el hueco (h^+) tendrá lugar la oxidación del contaminante orgánico anclado en la superficie, donde se genere el electrón (e^-) tendrán lugar los procesos de reducción. Si no es así, se producirá la recombinación y la energía será liberada en forma de calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos con emisión de fotones (recombinación radiativa).

Los huecos (h^+) también pueden ser capturados por el agua o grupos OH^- superficiales formando radicales hidroxilo (OH^\bullet), que quedan retenidos en la superficie del catalizador



Estos radicales OH^\bullet son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas, a través de reacciones de sustracción de hidrógeno o de adición a dobles enlaces o anillos aromáticos. De esta manera los compuestos orgánicos pueden oxidarse con formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos.

Entre tanto, los electrones en la banda de conducción, que se encuentren libres o atrapados en la superficie, reducen al O₂ adsorbido para formar radicales super-óxido (O₂^{•-}), de esta forma se reduce la probabilidad de recombinación del par e⁻ - h⁺.



Las especies reaccionantes que se adsorben sobre la superficie del catalizador se encuentran en estado gaseoso mientras que el semiconductor es un sólido, esta diferencia de estados hace que el proceso se denomine como fotocatálisis heterogénea. Sin embargo, si los elementos se encuentran en la misma fase se denomina fotocatálisis homogénea. La fotocatálisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar distintos tipos de contaminantes, incluso mezclas de contaminantes. Es un proceso complejo que depende de multitud de variables como: naturaleza (composición y estructura) del catalizador, tipo y concentración del contaminante, procesos de adsorción del contaminante, medio de reacción (acuoso o aire), presencia de O₂ en el aire, configuración del foto-reactor, fuente de luz empleada (natural como el sol, o artificial como lámparas) o temperatura a la que se realiza el proceso [58].

2.3-B. Parámetros que afectan la reacción fotocatalítica

Los factores que influyen en el mecanismo y la cinética de una reacción fotocatalítica han sido estudiados en numerosas investigaciones, si bien solo es posible establecer unas pautas generales debido a la gran variabilidad de las aplicaciones existentes. A continuación se describen de manera general algunos de los más importantes [59].

a) pH. De manera general, el proceso de fotocatálisis heterogénea, depende fuertemente del pH del medio de reacción. Cuando el pH del medio se modifica el catalizador presentará diferentes estados superficiales, alterando su comportamiento como adsorbente, y por lo tanto la eficiencia de contacto con las especies participantes en

la reacción. Normalmente el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). En el caso particular del TiO_2 ocurre lo contrario, debido a que el TiO_2 tiene una naturaleza anfótera y un punto isoeléctrico a un $\text{pH} = 6.5$, el pH del medio estará directamente relacionado con las propiedades del óxido de titanio, generando cargas positivas o negativas en la superficie en función del pH . Se ha observado que en el caso del óxido de titanio en forma de polvo o nano-partículas, que el pH del medio está relacionado con la tendencia a la floculación, con lo que una modificación del pH ocasionara agregación de las partículas alterando su desempeño fotocatalítico [60]. Sin embargo, cuando el TiO_2 se encuentra en forma de película delgada, no sucede esto y el pH estará relacionado con la velocidad de la reacción derivada de los efectos superficiales de las cargas que a su vez son una función del pH del medio. Si el pH del medio disminuye a valores cercanos a 1 muy por debajo del punto isoeléctrico, la superficie del TiO_2 estará ocupada principalmente por iones H^+ , por lo que la formación de radicales OH^\bullet queda retardada disminuyendo su poder oxidante y por lo tanto su eficiencia en la reacción fotocatalítica. Mientras que un incremento en el pH , muy por encima de su punto isoeléctrico con valores cercanos a 10, causa un aumento en la velocidad de reacción al incrementar la formación de grupos hidroxilo (OH^-) en la superficie del TiO_2 (parte de los grupos OH^- se forman debido a la quimisorción disociativa del agua como se discutió en la sección 2.3). Consecuentemente una generación más rápida de grupos OH^- aceleran la oxidación, por la presencia de huecos (h^+) en la superficie del TiO_2 . Como es de esperarse, dado que se incrementaría la formación de radicales OH^\bullet a partir de la reacción:



Esto es debido a que los grupos hidroxilo (OH^-) localizados sobre la superficie del dióxido de titanio pueden ser considerados como trampas para los huecos fotogenerados en la banda de valencia. Químicamente hablando, este hueco atrapado puede ser considerado

como un anión O^- , superficial. Este proceso de captura de huecos en el TiO_2 es de menor importancia que el de la captura electrónica, sin embargo aun así es de interés [61].

b) Temperatura. Dado que la activación del fotocatalizador tiene lugar por absorción de energía radiante, la temperatura del medio de reacción no desempeña un papel relevante en este sentido. No obstante, a partir de ciertas temperaturas puede producirse la excitación térmica generando niveles energéticos ocupados correspondientes a $E_F + K_B T$ siendo E_F el nivel de Fermi o potencial químico de los electrones a 0 °K en el estado fundamental, K_B la constante de Boltzman y T la temperatura. Otros parámetros como la solubilidad y volatilidad de los contaminantes y demás especies partícipes (O_2 , aditivos, etc.), o la cinética de adsorción-desorción de las moléculas sobre el catalizador, deben tenerse en consideración a la hora de seleccionar la temperatura de trabajo.

c) Presencia de oxígeno. El comportamiento del oxígeno como aceptor de electrones permite el desarrollo de las reacciones fotocatalíticas minimizando los procesos de recombinación de los pares $e^- h^+$, a la vez que no compite con el contaminante por los sitios de adsorción. Diversos estudios han confirmado que la ausencia de O_2 en el medio de reacción conduce a la inactividad del catalizador. En cambio, investigaciones empleando otras sustancias con afinidad electrónica han obtenido actividad concluyendo que el O_2 no es imprescindible para esas condiciones. En cualquier caso, si se suministra O_2 debe asegurarse una presión parcial del mismo constante en todo el proceso, con el fin de no convertir esta variable en la etapa limitante sobre la velocidad de la reacción.

d) Fuente de radiación incidente. La fotoactividad de los semiconductores sólo se manifiesta cuando sobre ellos incide radiación cuya energía asociada sea igual o superior al valor del ancho de separación energética entre las bandas de valencia y la de conducción conocido como brecha de banda prohibida (E_g). En el caso del TiO_2 en su forma cristalina rutilo con un valor de E_g de 3.0 eV, la longitud de onda umbral (λ_{EG}) es de 387 nm. A partir de este punto, si se utilizan longitudes de onda inferiores, la velocidad de

reacción es independiente y constante, si bien pueden aparecer efectos de ruptura fotolítica de moléculas cuando se emplean radiaciones demasiado energéticas, falseando los resultados obtenidos (Figura 2.10). Por otro lado, debe tenerse en cuenta que los propios reaccionantes podrían absorber parte de la radiación útil, lo que supondría una disminución del rendimiento fotónico.

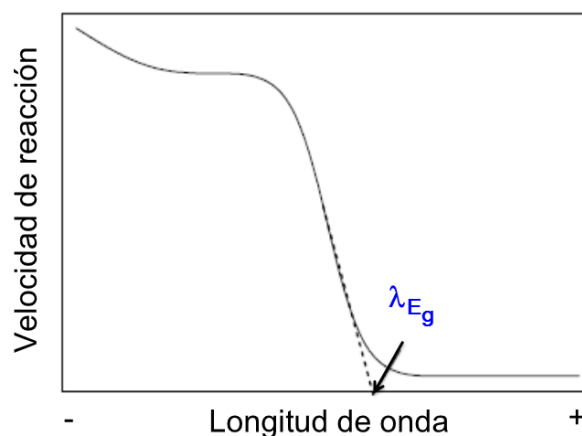


Figura 2.10. Influencia de la longitud de onda en la velocidad de reacción.

La intensidad de la radiación utilizada ha de ser suficiente para alcanzar todas las partículas del catalizador y provocar la generación de los pares de carga electrónica. Se ha encontrado que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la cantidad de fotones absorbidos [62] (Figura 2.11), con una reacción de orden 1, hasta un determinado valor de intensidad. A partir de este valor el orden parcial pasa de 1 a 0.5 debido a que el aprovechamiento de los fotones empieza a estar limitado por el fenómeno de recombinación de los electrones y huecos. A mayores intensidades de radiación se produce un nuevo cambio a orden cero que indica que el catalizador no puede generar más pares electrón- hueco aun cuando aumente el flujo radiante.

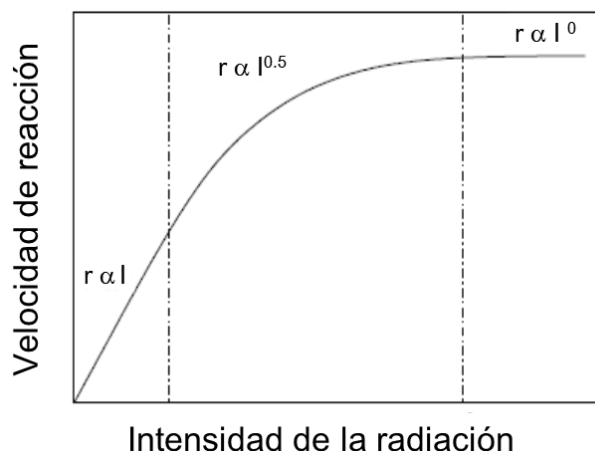


Figura 2.11. Influencia de intensidad de la radiación en la velocidad de reacción.

e) Naturaleza y concentración del contaminante. El grado de conversión y la velocidad de las reacciones fotocatalíticas están vinculados con la naturaleza del contaminante a degradar, ya que ésta determinará tanto su estabilidad química como la complejidad del mecanismo de reacción. La aparición de productos intermedios puede suponer una contribución importante a la velocidad global del proceso, mediante su participación en las etapas de adsorción-desorción superficial. De manera general, las reacciones fotocatalíticas presentan una cinética de acuerdo con las ecuaciones de tipo Langmuir- Hinshelwood [63]:

$$r = \frac{dC}{dt} = - \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + \sum K_i \cdot C_i} \quad \text{_____} \quad (2.5)$$

Donde r es la velocidad de reacción para cada una de las especies i adsorbidas en la superficie del catalizador.

De acuerdo a la ecuación (2.5), según se aumenta la concentración del contaminante, se produce una transición gradual desde un comportamiento de orden uno a otro de orden cero. Los valores de las constantes k y K están determinados por las condiciones de reacción (pH, temperatura, catalizador, etc.) así como por la naturaleza del contaminante (composición y estabilidad química).

f) Catalizador. El primer aspecto a considerar es la cantidad de catalizador utilizado, puesto que constituye la fuente de generación de los pares de carga reactivos. Es evidente que la velocidad de una reacción fotocatalítica guardará una proporcionalidad directa con la concentración de catalizador, si bien a partir de un valor límite esta dependencia es cada vez menos importante debido a que los fenómenos de dispersión y apantallamiento de la radiación comienzan a ser significativos impidiendo la completa iluminación del sólido. Asimismo, las características intrínsecas del catalizador desempeñan un papel importante sobre la eficacia del proceso fotocatalítico:

Propiedades cristalinas. Influyen principalmente sobre la producción de los pares e^-h^+ y su disponibilidad para las reacciones redox superficiales. Destacan el grado de cristalinidad del material, las fases cristalinas presentes y proporción de cada una de ellas, así como el tamaño de los cristales. Por ejemplo, de las dos fases cristalinas del TiO_2 más frecuentes, anatasa y rutilo, la primera ofrece los mejores resultados de transformación de contaminantes. Debe entenderse, también, que la presencia de defectos en la estructura del cristal puede favorecer los procesos de recombinación.

Propiedades texturales. Afectan especialmente a la eficiencia del contacto entre el catalizador y las especies reaccionantes. Por regla general, interesan fotocatalizadores con un área superficial alta y distribución de tamaño de partícula uniforme y de forma esférica.

2.3-C. Mecanismos del par electrón- hueco

Los mecanismos asociados con la generación de un par electrón-hueco, permiten entender mejor el proceso fotocatalítico por parte de un semiconductor, así como el efecto que tiene lugar cuando estos semiconductores (catalizadores) presentan especies donadoras oceptoras de electrones. Debido a que el par electrón-hueco ($e-h$) generado conforma una pseudo-partícula denominada excitón con un tiempo de vida media relativamente corta de 25 μs [64], permite que ocurran los siguientes procesos:

1. El electrón generado se recombina con algún defecto superficial.
2. El electrón se recombina con centros en el interior del material.
3. El electrón alcanza la superficie y reduce a la especie aceptora de e^-
4. El hueco alcanza la superficie y oxida a la especie donadora de e^-

En la [Figura 2.12](#), se ilustra de manera esquemática los mecanismos citados anteriormente para una partícula idealizada de TiO_2 , este análisis es igualmente válido para una película delgada. Las especies A y D representan a la especie aceptora y donadora respectivamente, las cuales se encuentran en contacto con la interfase (semiconductor- solución) la solución puede estar en estado líquido o gaseoso.

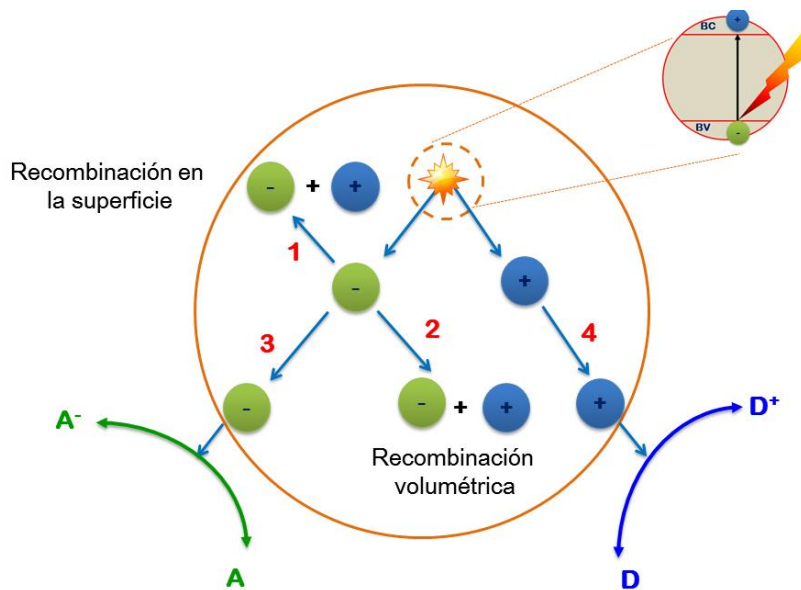


Figura 2.12 Esquema de los mecanismos producidos por el par electrón-hueco

Aquellos fotoelectrones que no se recombinan y alcanzan la superficie, tienen la posibilidad de intercambiar carga con especies que se encuentren en la interfase. Las trampas producidas por los defectos superficiales juegan un papel importante como intermediarios para evitar la recombinación y facilitar el proceso de transferencia. Sin embargo, esta no es la única condición impuesta a los fotoelectrones para producir una reacción química. Para que la transferencia de carga entre las especies A o D y el

semiconductor se produzca, es necesario que la posición relativa entre las bandas del semiconductor y los potenciales redox de las especies A o D sea la apropiada. Si la banda de conducción tiene una energía mayor que la correspondiente al potencial redox de la especie A, se produce la reducción $A \rightarrow A^-$, como se muestra en la [Figura 2.13](#). Si la banda de valencia tiene una energía menor que el potencial redox de la especie D, se produce la oxidación $D \rightarrow D^+$. Esta condición nos revela, la importancia que tienen los diagramas energéticos de los semiconductores (catalizadores) [65].

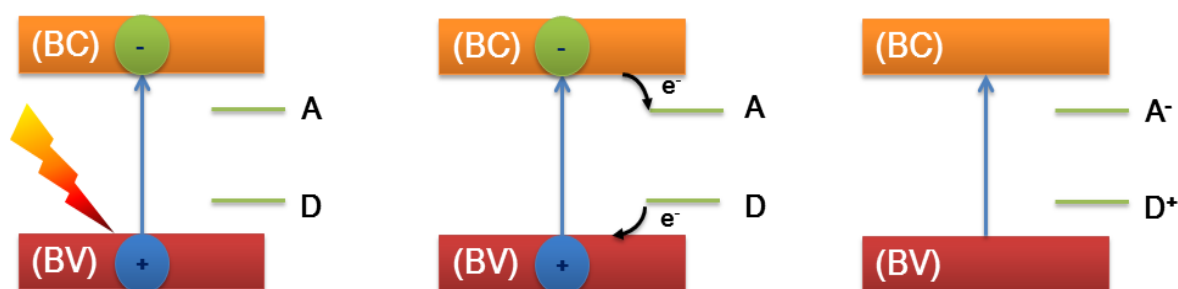


Figura 2.13. Posición relativa entre las bandas del semiconductor y los potenciales redox de las especies donadora (D) y aceptora (A)

2.3-D Mecanismo fotocatalítico del TiO_2

En la sección anterior se describió el mecanismo de la generación de los pares electrón hueco dentro de una partícula de TiO_2 , considerando únicamente los efectos de recombinación y de las especies donadoras oceptoras de electrones, sin embargo, en los procesos de fotocatalisis heterogénea, enfocada a la fotodegradación de compuestos orgánicos, es de interés entender los mecanismos tanto del electrón como del hueco fotogenerados en la reacción fotocatalítica. Como ya se ha descrito a lo largo de la sección, cuando las partículas de TiO_2 son irradiadas con fotones de energía igual o mayor a su brecha de banda prohibida (E_g), se genera un par electrón hueco, donde el hueco puede migrar hasta la superficie de la partícula y gracias a su alto poder oxidante, puede oxidar a las moléculas orgánicas presentes en el agua hasta obtener únicamente CO_2 y H_2O como productos de la reacción, mientras que los electrones permiten reducir al

oxígeno molecular presente en el medio para formar intermediarios de reacción que contribuyen el proceso de la degradación. Sin embargo, también es importante considerar la función que tienen los grupos y los radicales hidroxilo en el proceso fotocatalítico. Como se describió en la [sección 2.3](#), sobre la superficie del dióxido de titanio, existen grupos hidroxilo (OH^-) producto de la quimisorción disociativa del agua, las cuales son adsorbidas en forma de $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$, donde:

- ✓ **Los huecos foto-generados**, oxidan a las especies $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ formando radicales $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\bullet}$ que degradaran directamente a los compuestos orgánicos que estén en contacto con la superficie del semiconductor irradiado.
- ✓ **Los fotoelectrones**, pueden reducir a los átomos de Ti^{IV} a Ti^{III} , quienes a su vez se oxidan, reduciendo al oxígeno molecular del medio. Esta especie reducida origina radicales libres (que se muestran entre corchetes en la [Figura 2.14](#)), que degradaran finalmente al compuesto orgánico contaminante.

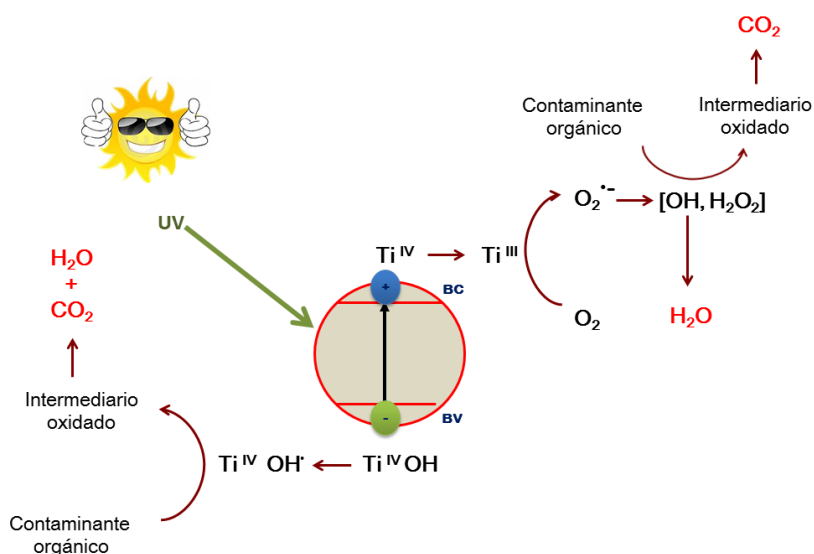
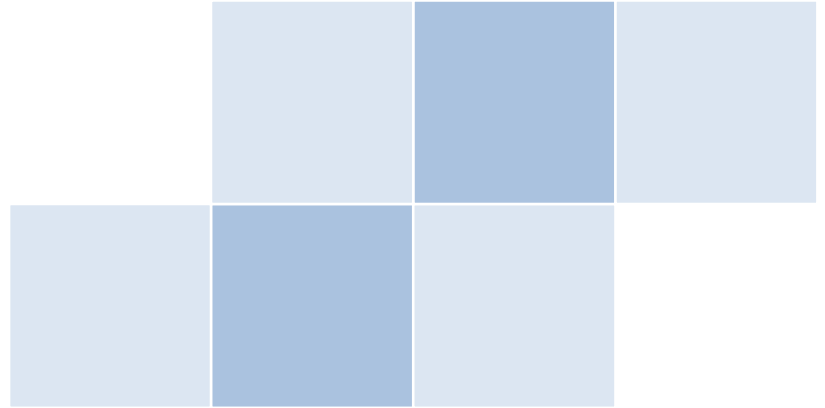
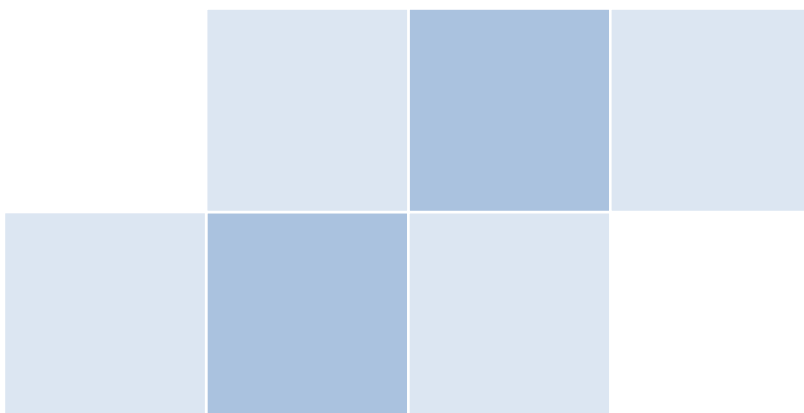


Figura 2.14. Proceso general para la mineralización foto-oxidativa de contaminantes orgánicos con partículas de TiO_2



Capítulo 3

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES



En las últimas décadas el desarrollo y la aplicación de las películas delgadas en diferentes sistemas, ha generado mayores requerimientos y exigencias en cuanto a las propiedades físicas, químicas, y estructurales de las películas delgadas. Por ello, es necesario emplear diversas técnicas de caracterización, que proporcionen información respecto a las propiedades del material (composición, morfología, estructura, propiedades ópticas y eléctricas). Hasta la fecha no existe una técnica que proporcione toda la información necesaria para el estudio de un material. Por tanto, en este trabajo de investigación, se emplearon diferentes técnicas de caracterización para el estudio de la composición de los materiales preparados, así como de diferentes modelos empíricos basados en espectroscopía UV-Vis, para determinar las propiedades ópticas de los materiales. En cuanto a la evaluación de sus propiedades electroquímicas se emplearon las técnicas de electrodo de disco rotatorio, voltamperometría cíclica y lineal; con el propósito de evaluar el comportamiento anódico, catódico y capacitivo.

3.1 ANALISIS ELEMENTAL

3.1-A. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica fue desarrollada por Kai Siegbhan y colaboradores en los años 50 y 60, tomando como referencia los trabajos realizados por H. Hertz en 1887 sobre el efecto fotoeléctrico, y desarrollando la instrumentación y teoría necesaria para utilizar este efecto en el análisis de materiales, obteniendo el premio Nobel en Física en 1981 por este desarrollo. Desde entonces se ha utilizado esta técnica de análisis en el estudio y caracterización de materiales ya sea en forma de película delgada o de polvos.

La espectroscopía fotoelectrónica se basa en el efecto fotoeléctrico, descrito por Einstein en 1905. Cuando un fotón se encuentra con un átomo pueden ocurrir diferentes sucesos, siendo el más importante aquel en que el fotón interacciona con un electrón de un orbital atómico transfiriéndole su de energía y provocando la eyección del electrón del átomo (fotoelectrón).

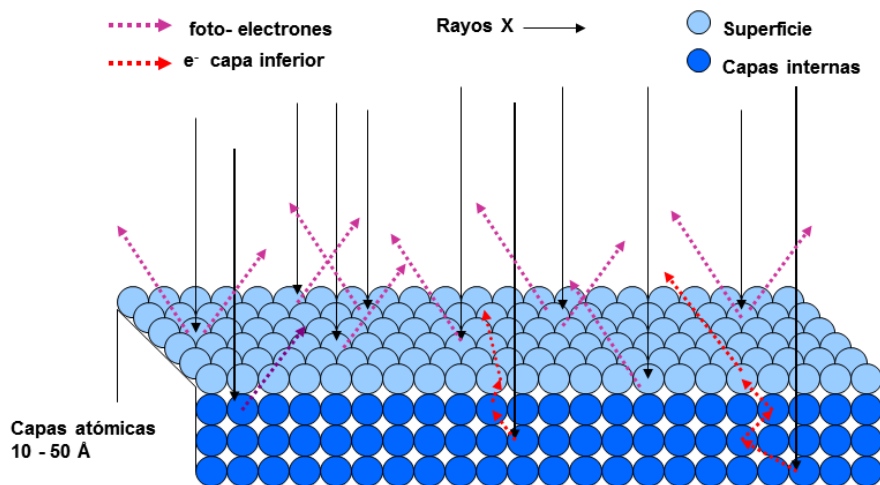


Figura 3.1 Efecto de incidir rayos X en una superficie con la consecuente generación de fotoelectrones.

El análisis por XPS consistirá en medir las energías cinéticas de los fotoelectrones provenientes de las capas superficiales de los átomos de la muestra al irradiarse con un haz de rayos X, generalmente de un blanco de Mg (1253.6 eV) o Al (1486.6 eV). Esta técnica es superficial (ver [Figura 3.1](#)), debido a que los electrones fotoemitidos no pueden atravesar los sólidos y solo recorren distancias de 10 a 50 Å, en comparación los rayos X pueden penetrar más de 1000 nm. Por lo tanto los electrones fotoemitidos por los rayos X que han penetrado más allá de las primeras capas de la superficie, no pueden escapar de la muestra y alcanzar el detector. El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido 10^{-16} s y se describe mediante la ecuación propuesta por Einstein [\[66\]](#):

$$E_B = h\nu - K_E - \phi \tag{3.1}$$

Donde:

E_B : Energía de enlace del electrón en el átomo

$h\nu$: Energía del fotón de rayos X.

K_E : Energía cinética del electrón detectado (esta cantidad es medida por el espectrómetro del XPS).

Φ : Función de trabajo.

En el caso de los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y es necesaria energía adicional para emitir un fotoelectrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo ϕ como se ilustra en la Figura 3.2. La energía de enlace E_B , será característica de los electrones internos de cada elemento y está determinada por la atracción de los electrones al núcleo. De modo general, la energía de enlace se puede definir como la diferencia entre la energía del estado inicial (átomo con N electrones) y la energía del estado final (átomo con N-1 electrones (ion) y un electrón libre).

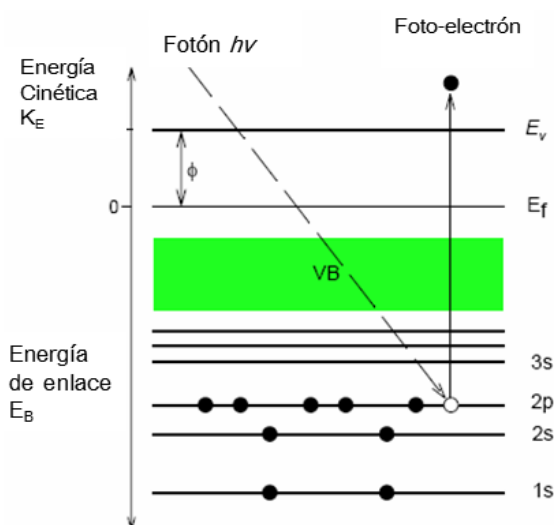


Figura 3.2. Proceso de generación de un fotoelectrón al incidir un fotón de rayos X en un átomo.

Como las capas internas de un átomo no se ven afectadas por la formación de enlaces internos con otro átomo, sus señales de XPS apenas se modifican (puede haber variaciones de unos pocos eV por el cambio en la carga del átomo). Por ello, el espectro de XPS de un material nos permitirá saber que átomos están presentes en una muestra (salvo el hidrógeno y el helio, ya que no tienen niveles de energía internos), así como conocer el estado de oxidación de cada elemento presente en la muestra a analizar [67]. Por lo tanto es necesario trabajar en alto vacío para permitir que los electrones lleguen al analizador sin colisionar con el gas residual en la cámara de análisis, evitando alterar la

señal de la energía que se mide. La cámara de trabajo se suele construir en acero inoxidable, debido a que es necesario revestir o fabricar la cámara del analizador con un material con alta permeabilidad magnética que permita apantallar las trayectorias de los electrones del campo magnético de la tierra.

3.1-B. Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS)

La técnica de RBS (por sus siglas en inglés, Rutherford Backscattering Spectroscopy), está actualmente establecida como una de las principales técnicas para la determinación de la composición y densidad atómica de los materiales. El nombre de esta técnica proviene de las investigaciones realizadas por L. E. Rutherford a principios del siglo XX sobre el núcleo atómico. Por las bases físicas de la técnica también se le conoce como retrodispersión de iones. Esta técnica se basa en el efecto de la interacción coulombiana entre la carga del proyectil (iones con energías del orden de los MeV) y la del núcleo del átomo blanco (de la muestra a analizar). Entonces lo que se mide son las energías de los iones que son retrodispersados elásticamente por efecto de las repulsiones coulombianas entre las partículas positivas del haz y los núcleos presentes en la muestra (ver [Figura 3.3](#)). En un experimento de RBS, el material a analizar es bombardeado por un haz de partículas de He^+ , con energías entre los 0.4 y 4.0 MeV.

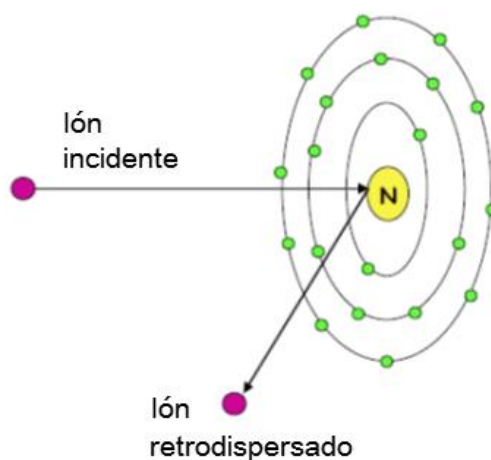


Figura 3.3. Descripción esquemática del fundamento de la técnica de RBS.

Cuando se bombardea un material con iones de alta energía, una pequeña fracción de éstos es dispersada hacia atrás por colisiones elásticas con los átomos. Los iones retrodispersados en la superficie del material, en un ángulo determinado, lo hacen con energías proporcionales a la de incidencia $E = K \cdot E_0$, donde el valor del factor cinemático K se deduce directamente utilizando conservación de energía y momento en la colisión. Así, si θ es el ángulo de dispersión, M_1 la masa del ion incidente y M_2 la del átomo impactado, entonces K estará dado por [68]:

$$K = \left\{ \frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right\} \quad \text{_____} \quad (3.2)$$

Luego, para los valores de M_1 y θ , lo primero que se obtiene como información es el tipo de átomos que forma el material bombardeado, M_2 . La Figura 3.4 es una representación de la trayectoria de los iones que inciden en un ángulo θ con una energía E_0 . E corresponde a la energía de los iones, las energías de los iones retrodispersados serán:

$$E = KE_0 \text{ y } E_1, E_0 = \Delta E_{in} - \Delta E_{out} \quad \text{_____} \quad (3.3)$$

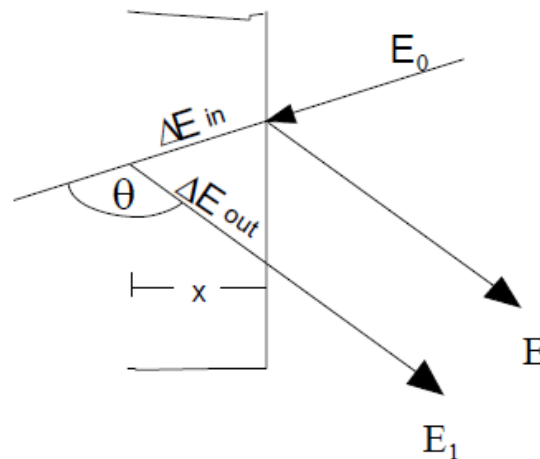


Figura 3.4. Representación de la trayectorias de iones, con energía inicial E_0 , que son retrodispersados a un ángulo θ desde la superficie y desde un punto situado a una profundidad x .

3.1-C Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Esta técnica surge a partir de los trabajos realizados por Fitzgerald en 1968, donde se describe por primera vez la utilización de detectores de estado sólido de rayos X de silicio dopado con litio Si (Li). Aunque su sistema era poco eficaz para diferenciar átomos adyacentes en energía, su sistema demostró que era posible conectar este tipo de detectores a microscopios electrónicos, ya sea de barrido (SEM) o de transmisión (TEM). De manera general, la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) es una técnica de análisis químico en la que un haz de electrones incide sobre la muestra a estudiar y se analizan los rayos X emitidos en respuesta. El espectro de rayos X registrado contiene picos característicos de los elementos atómicos de la muestra sobre un fondo continuo. En general los rayos X no son reabsorbidos por el material, el análisis no se limita a la superficie, sino que su profundidad viene determinada por la penetración del haz de electrones, tradicionalmente se considera que el límite de detección de esta técnica esta entre 0.1 y 1% en masa, dependiendo del elemento que se pretende analizar y de la matriz en que se encuentra. Por lo tanto el análisis químico se realiza midiendo la distribución de la energía e intensidad de la señal de rayos X generada [69]. El detector se encuentra enfriado a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para reducir las interferencias electrónicas y está aislado del área de la muestra mediante una ventana de berilio (Be), un elemento de bajo número atómico y transparente a los rayos X de los elementos analizables. La absorción de cada fotón de rayos X individual provoca la expulsión de un fotoelectrón que cede la mayoría de su energía a la formación de pares electrón-hueco. Los electrones son atraídos por el campo aplicado y a la salida forman un pulso de carga, que es convertido en un pulso de potencial en el preamplificador. Este pulso es seguidamente amplificado y medido; finalmente, pasa al analizador de rayos X donde los datos se representan en forma de un espectro de energía de rayos X.

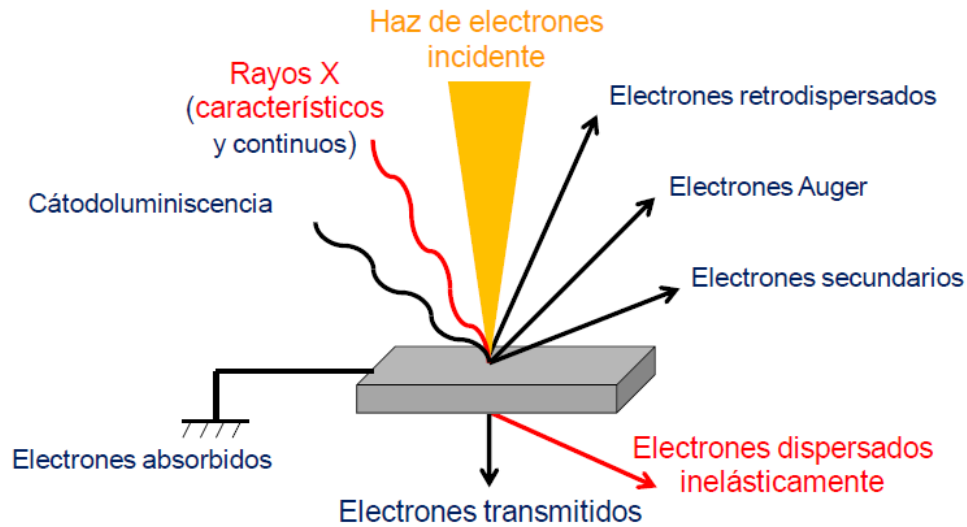


Figura 3.5. Interacción de los electrones con la materia.

Cuando el haz de electrones incidente (haz primario) llega a la muestra se emiten varios tipos de electrones: a) electrones retrodispersados, que son aquellos electrones provenientes de la superficie de la muestra, los cuales proporcionan una imagen cualitativa de la zona con distinto número atómico, b) electrones secundarios, que son electrones arrancados de los átomos, y nos proporcionan la imagen de la morfología superficial y c) si el electrón es arrancado proviene de una capa interna, el átomo regresará a su estado base mediante la liberación de energía. Si la energía liberada es mediante la emisión de un fotón se obtienen rayos X característicos y si es mediante la liberación de un electrón de una capa superior recibe el nombre de efecto Auger (ver [Figura 3.5](#)).

3.2 ANALISIS ESTRUCTURAL

3.2-A Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman surge con el descubrimiento del fenómeno de la dispersión inelástica de la luz, cuando ésta interacciona con las vibraciones de las moléculas de un material. Las primeras evidencias del fenómeno se tuvieron desde 1923, cuando Smekal al considerar la interacción de la luz con un sistema de dos niveles, logro predecir el efecto de la dispersión inelástica de la luz. Por otro lado, las evidencias experimentales del descubrimiento de tal efecto, fueron publicadas en 1928, por los científicos C. V. Raman y K. S. Krishnan en un artículo de la revista Nature. En los años siguientes no hubo un avance notable basado en dicho efecto; el problema fundamental era experimental y se debía esencialmente a la falta de fuentes intensas de luz que permitieran la manifestación de un efecto que en naturaleza era tan débil en intensidad. Tuvieron que pasar alrededor de tres décadas para que la espectroscopía Raman se convirtiera en una herramienta útil para el estudio de las propiedades de los materiales. Con la aparición del láser, se pudieron eliminar todas las dificultades experimentales que se habían tenido hasta entonces.

Esta técnica se basa en el efecto Raman, que tiene lugar cuando una fuente de luz interacciona con los enlaces en una molécula, el fotón incidente excita uno de los electrones hasta un estado excitado virtual. La transición posterior del electrón hasta un nivel electrónico fundamental da lugar a la emisión de un fotón (dispersión). Dicha dispersión puede ser elástica o inelástica según el nivel vibracional de partida y de llegada en el nivel fundamental. La mayor parte de la luz es elásticamente dispersada, dando lugar la *dispersión Rayleigh*, sin cambio en la energía de los fotones, pero algunos fotones intercambian energía con la muestra y son dispersados inelásticamente, con un cambio en su longitud de onda, indicando la pérdida o ganancia de energía, a lo cual se le denomina *dispersión Raman*, que proporciona una gran cantidad de información

cualitativa de la muestra a partir de estos cambios característicos en la energía de los fotones dispersados. El proceso de dispersión se describe en la [Figura 3.6](#). La Dispersión inelástica (Raman), tiene lugar cuando los fotones emitidos tienen diferente energía que los fotones incidentes, por ser diferentes los niveles vibracionales inicial y final. La diferencia de energía corresponde a una transición entre dos estados vibracionales de la molécula. La dispersión Raman puede ser de dos tipos:

- a) **Raman Stokes**, cuando la energía del fotón dispersado es inferior al incidente, se produce cuando el nivel vibracional de partida es el fundamental.
- b) **Raman Anti-Stokes**, cuando la energía del fotón dispersado es superior al incidente, se produce generalmente en moléculas que se encuentran en estados vibracionales excitados, que vuelven al estado vibracional fundamental una vez emitido el fotón Raman.

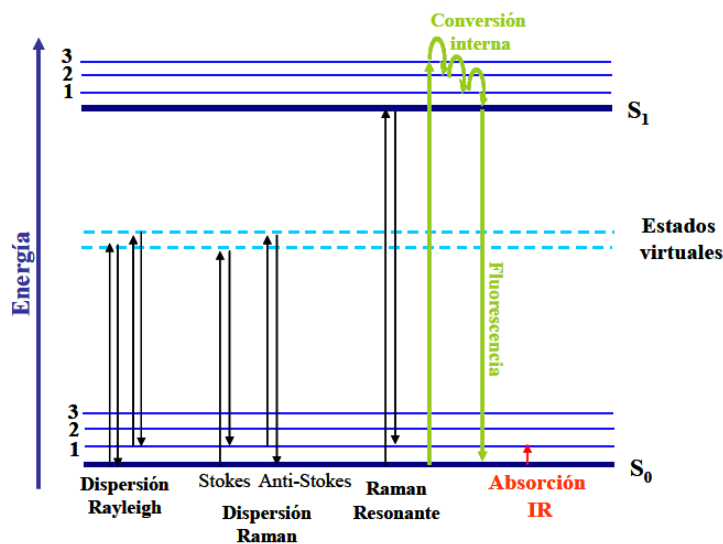


Figura 3.6 Ilustración esquemática de la dispersión Rayleigh (sin efecto Raman), dispersión Raman : Stokes (la molécula absorbe energía y anti- Stokes (la molécula pierde energía).

La intensidad de la radiación Raman, está directamente ligada con la magnitud del momento dipolar inducido sobre una molécula cuando ésta se encuentra bajo la influencia de un campo electromagnético externo. El momento dipolar inducido, a su vez, depende directamente de la polarizabilidad, parámetro que mide la deformación de la nube electrónica, con respecto a las coordenadas vibracionales de la molécula [70].

La dispersión inelástica de la luz por las vibraciones atómicas (efecto Raman), es un proceso de muy baja eficiencia cuántica de alrededor de 10^{-6} , es decir, típicamente por cada millón de fotones que inciden sobre la muestra, solo uno de ellos será dispersado a través del efecto Raman. La interacción de luz con un material sólido ocurre fundamentalmente vía los electrones de valencia, siendo estos responsables de la dispersión inelástica. El campo eléctrico E_0 de la radiación electromagnética incidente induce una polarización P (densidad de polarización) en el material a través del tensor de susceptibilidad eléctrica $\tilde{\chi}$, es decir:

$$P = \varepsilon_0 \tilde{\chi} E_0 \quad \text{_____} \quad (3.4)$$

Donde ε_0 es la permitividad del vacío. La ecuación 3.4 muestra que la susceptibilidad eléctrica que es un parámetro adimensional, funge como constante de proporcionalidad entre la polarización inducida y el campo eléctrico aplicado. Es decir, la información sobre la respuesta del material a la radiación electromagnética incidente se da a través de la susceptibilidad eléctrica la cual es función de las posiciones atómicas y, por lo tanto, de las vibraciones de la red cristalina o molecular en el caso de gases y líquidos [71].

3.3 PROPIEDADES ÓPTICAS

3.3-A. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)

Mientras que las espectroscopías Infrarroja y Raman, proporcionan información sobre las transiciones vibracionales y rotacionales de las sustancias bajo estudio, la espectroscopía UV-Vis brinda información sobre las transiciones electrónicas. Las energías asociadas con las transiciones electrónicas son muy altas, mayores incluso que la energía necesaria para producir la disociación de algunas moléculas. Este tipo de espectroscopía involucra la absorción de luz por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado electrónico base a un estado electrónico excitado. Del rango total de longitudes de onda que se proporcionan a la molécula, solo se absorben aquellas que producen este cambio. Posteriormente la molécula regresa a su estado inicial disipando la energía. La intensidad de la radiación absorbida por una muestra depende de la interacción entre la radiación electromagnética, el sistema de electrones de la molécula y su polaridad en el estado excitado.

En general, todos los materiales absorben radiación electromagnética en algún intervalo del espectro. El espectro de absorción de un material permite conocer la densidad óptica (DO) del mismo, que es una medida de la transmisión de la luz por el material. La absorción de luz a través de un medio material está caracterizada por el coeficiente de absorción (α), el cual describe la atenuación de la intensidad de la luz incidente en el material mediante la ley de Beer ([ecuación 3.5](#)):

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad \text{_____} \quad (3.5)$$

Donde I es la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra, I_0 la intensidad de la luz que incide sobre la muestra cómo se ilustra en la [Figura 3.7](#), en la que un haz de luz atraviesa una muestra formada por una película delgada depositada sobre un sustrato transparente.

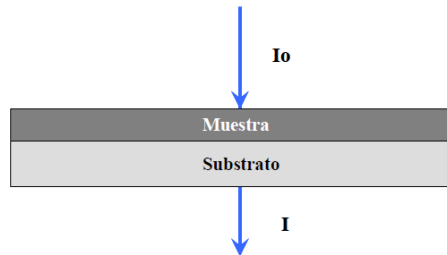


Figura 3.7. Esquema general de un haz de luz de intensidad I_0 que atraviesa una película delgada terminando con una intensidad I .

Haciendo algunos arreglos algebraicos tenemos a la [ecuación 3.6](#):

$$\alpha = \frac{2.3}{x} \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \text{_____} \quad (3.6)$$

Donde $\log_{10} (I_0/I)$ se define como la densidad óptica (DO), generalmente es lo que se obtiene en los equipos de medición, por lo tanto se tiene:

$$\alpha = \frac{2.3}{x} (DO) \quad \text{_____} \quad (3.7)$$

3.3-A.1 Determinación del índice de refracción y espesor

La determinación del índice de refracción así como el espesor de las películas delgadas se hizo utilizando un método óptico conocido como el modelo de Goodman, el cual puede utilizarse cuando los espectros de transmitancia (UV-Vis) de las películas muestran efectos de interferencia entre la onda incidente y la reflejada en la interfase película sustrato. Para la obtención de las constantes ópticas y espesor, se toman los valores máximos y mínimos de las oscilaciones en la zona de transmitancia. Es conveniente trazar

las envolventes T_M y T_m que pasan por los máximos (M) y mínimos (m), tomar el par de valores correspondientes, así como el valor de la longitud de onda correspondiente. En la [Figura 3.8](#), se presenta un espectro de transmitancia, en el cual se pueden identificar claramente 2 regiones, la primera de ellas es la región **B**, de baja absorción que denominaremos sección de interferencia, a partir de la cual se determinan los índices de refracción y el espesor.

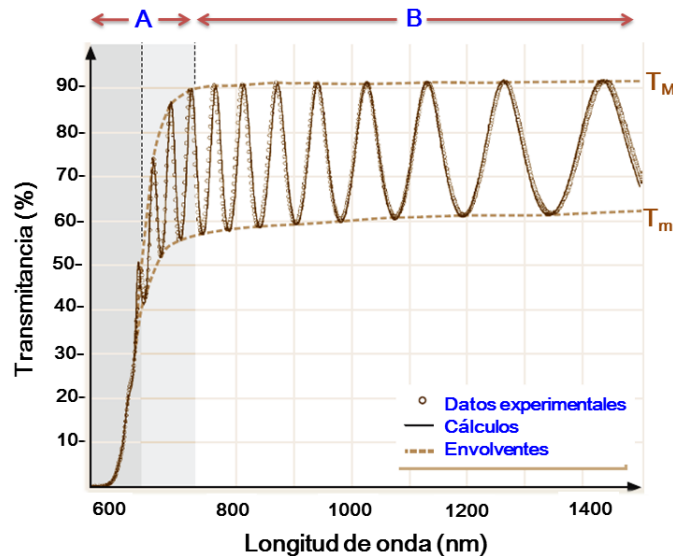


Figura 3.8. Espectro de transmitancia de un material, donde se muestran las envolventes de la transmitancia máxima y mínima T_m .

Una vez obtenidos los valores de transmitancia máxima y mínima del espectro de transmisión es posible calcular el índice de refracción de la película, n_p , teniendo en cuenta que el índice de refracción del sustrato, en este caso vidrio, es $n_s=1.5$ y el del medio en que se encuentran las muestras, en este caso aire, es $n_a=1$. El modelo de Goodman [72] propone que el índice de refracción se puede calcular a partir de la ecuación:

$$n_p = \left\{ \frac{-(n_a^2 + n_s^2)(1 - 2\rho_{T2}) + [(n_a^2 + n_s^2)^2 (1 - 2\rho_{T2}) - 4n_a^2 + n_s^2]^{1/2}}{2} \right\}^{1/2} \quad (3.8)$$

Dónde:

$$\rho_{T2} = \frac{T_{MAX}}{T_{min}} \quad \text{_____} \quad (3.9)$$

Una vez obtenido el índice de refracción de la película n_p , es posible conocer su espesor x , a partir de los valores de longitud de onda correspondientes a la transmitancia máxima y mínima, conociendo el ángulo de incidencia de la luz con respecto a la película; mediante la expresión:

$$x = \frac{M_{ab}\lambda_a \lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b)(n_p^2 - \text{sen}^2 \theta_0)^{1/2}} \quad \text{_____} \quad (3.10)$$

Dónde:

λ_a y λ_b corresponden a los valores de longitud de onda para la transmitancia máxima y mínima respectivamente, mientras que M_{ab} es el número de máximos o mínimos que separan a λ_a de λ_b ; y θ_0 el ángulo de incidencia de la luz.

3.3-A.2 Determinación del ancho de banda prohibida (E_g)

Considerando la región A de la Figura 3.8, denominada borde de absorción óptico, que corresponde a las energías del fotón que generan transferencias electrónicas, es posible determinar el ancho de banda prohibida (E_g) a partir de diferentes modelos empíricos. Uno de los primeros modelos para el cálculo del E_g en materiales amorfos fue el modelo de Tauc [73], a partir del cual se han propuesto otros modelos como el de Cody [74] y Sokolov [75] por mencionar algunas variantes, existen otros modelos como el modelo de Kubelka Munk basado en mediciones de reflectancia difusa.

Estos modelos tienen como fundamento teórico, el trabajo realizado por Mott y Davis [76], el cual establece que para semiconductores pueden ocurrir dos tipos de transiciones electrónicas en la banda prohibida, las del tipo directo e indirecto, en ambas transiciones, un fotón es absorbido por un electrón en la banda de valencia atravesando la banda prohibida, para pasar a la banda de conducción. En las transiciones indirectas además de

la absorción de un fotón, se produce el intercambio de un fonón de la red cambiando el vector de onda del electrón.

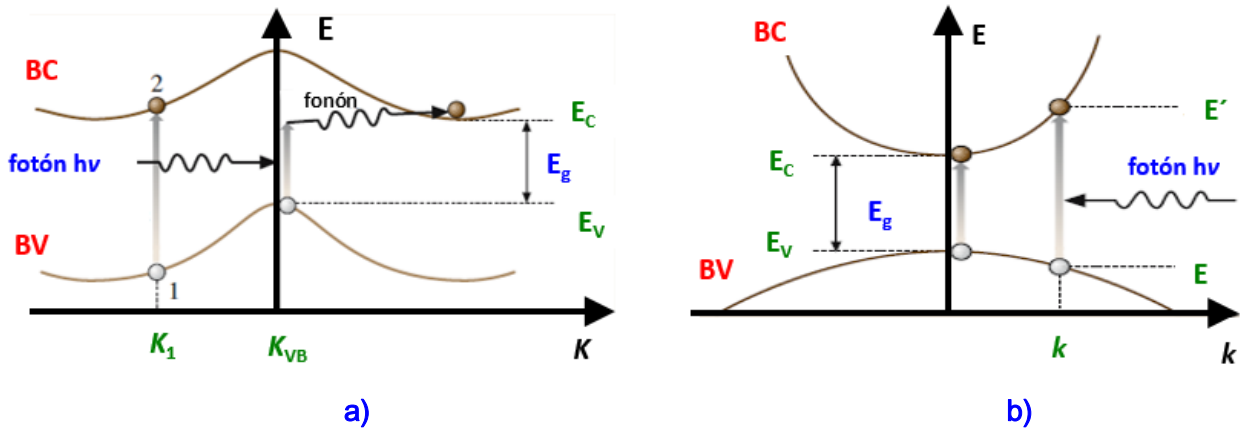


Figura 3.9. Tipos de transiciones electrónicas que ocurren en los semiconductores. a) transición indirecta o band gap indirecto, b) transición directa o band gap directo.

Si se desprecia la formación de un excitón (interacción electrón-hueco), la forma del coeficiente de absorción (α) en función de la energía de los fotones ($h\nu$) es función de la dependencia con la energía de la densidad de estados $N(E)$ en las bandas que contienen los estados inicial y final. Para bandas parabólicas simples ($N(E) \propto E^{1/2}$) y transiciones indirectas.

$$\alpha n_0 h\nu \propto (h\nu - E_0)^n \quad \text{_____} \quad (3.11)$$

Donde $n = 1/2$ ó $3/2$ dependiendo si la transición es permitida o prohibida. E_0 es el gap óptico, n_0 es el índice de refracción, ν es la frecuencia y h la constante de Planck.

En un semiconductor cristalino pueden ocurrir ambas transiciones, sin embargo, el valor más pequeño para el ancho de banda prohibida corresponde a transiciones del tipo directo. Por lo tanto la determinación del ancho de banda directo de un material proporciona una estimación del valor del E_g en un semiconductor cristalino, permitiendo emplear los modelos empíricos basados en transiciones directas, realizando las consideraciones de cada uno de los modelos empíricos.

3.3-A.3 Método de Reflectancia difusa (Kubelka Munk)

La teoría de Kubelka Munk, utiliza espectros de reflectancia difusa. En principio este método predice el comportamiento de la radiación al interactuar con una muestra dispersora de luz en la cual el tamaño de partícula es comparable o menor que la longitud de onda de la radiación incidente. Si se considera que la muestra es suficientemente delgada, además de que el porta-muestra no debe tener influencia sobre el valor de la reflectancia, las ecuaciones de Kubelka Munk se transforman en la siguiente ecuación:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (3.12)$$

Si la dispersión se considera homogénea, se puede hacer la siguiente aproximación $K = 2\alpha$ tomando a S como una constante, por lo tanto se obtiene la [ecuación 3.13](#)

$$(F(R_{\infty})hv)^2 = C_1(hv - E_g) \quad (3.13)$$

Para obtener el valor del ancho de banda prohibida, se grafica $F(R_{\infty})$ como una función de la energía del fotón (hv), realizando una regresión lineal de la parte más recta de la curva obtenida para cada método y extrapolando la recta asumiendo que $F(R_{\infty}) = 0$ se encuentra la intersección con el eje de las abscisas (hv), que corresponde al valor del ancho de banda prohibida E_g [77] como se muestra en la [Figura 3.10](#)

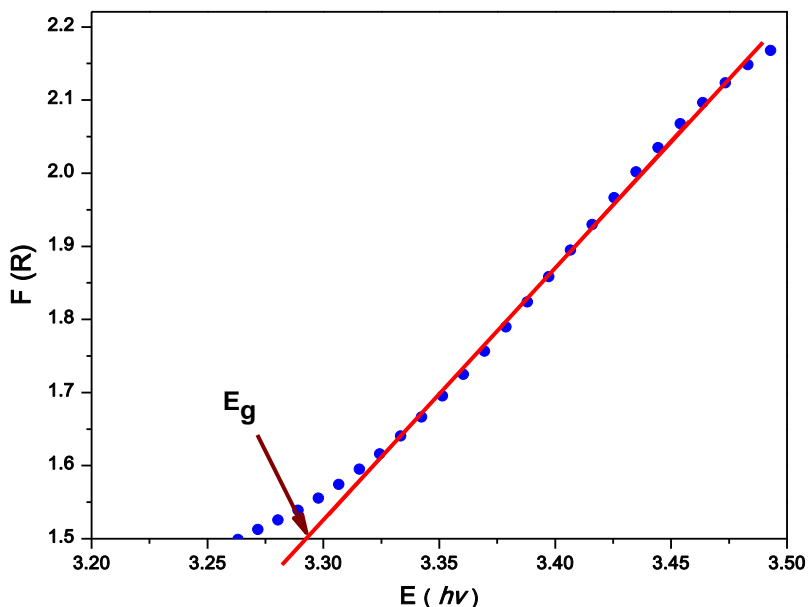


Figura 3.10. Gráfico de Kubelka Munk para la obtención de la brecha de banda prohibida

3.4 PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ESPESOR.

3.4-A. Método de las cuatro puntas

Para medir la resistividad eléctrica (ρ) o la conductividad eléctrica de un material, se usa la medida de la resistencia eléctrica (R), es importante recordar que ρ es una propiedad intrínseca de cada material, por lo que no debería de depender de las dimensiones del mismo. Sin embargo, cuando se tienen películas delgadas la determinación de la resistencia eléctrica no es tan sencilla por lo que se han desarrollado métodos como el de las cuatro puntas (técnica de Kelvin) que permite obtener el valor de la resistencia eléctrica R de películas [78].

El método de cuatro puntas es una extensión plenamente identificable del método de dos puntas. El método de dos puntas (ver Figura 3.10a) puede ser muy fácil de interpretar, cada punta sirve como punta de corriente o voltaje. La resistencia total está dada por :

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{_____} \quad (3.14)$$

$$\rho = (t)(R) = \frac{1}{\sigma} \quad \text{_____} \quad (3.15)$$

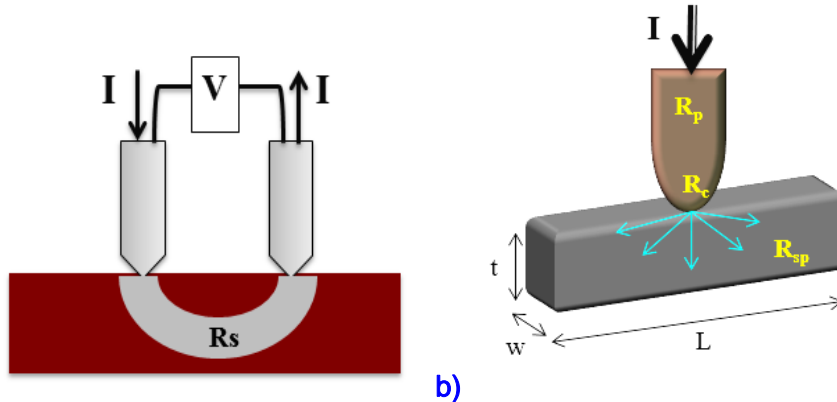


Figura 3.11. a) Resistencia del material medido a través de dos puntas (método de dos puntas)
b). Resistencia ocasionada por el contacto de las puntas con la superficie de un material, donde t es el espesor de la muestra

Sin embargo la razón V/I (resistencia eléctrica) incluye, además de la resistencia del material R_s , las resistencias de contacto entre la muestra y el alambre de conducción. Esta resistencia se genera por una caída de voltaje debido a un fenómeno de interfase entre el electrodo y la superficie de la muestra donde fluye la corriente como se muestra la [Figura 3.10b](#), por lo tanto la resistencia de la [ecuación 3.14](#) queda dada por:

$$R = \frac{V}{I} = 2R_p + 2R_c + 2R_{ps} + R_s \quad \text{_____} \quad (3.16)$$

Donde R_p es la resistencia debida a las puntas, R_c es la resistencia de contacto de cada punta, R_{ps} es la resistencia de propagación y R_s es la resistencia del material. En el caso de materiales en forma de película delgada, las resistencias de contacto contribuyen en gran medida al valor real de la resistencia del material. Con la finalidad de eliminar o reducir esta contribución la técnica de cuatro puntas propone utilizar una configuración en la cual se coloquen 4 puntas alineadas, separadas la misma distancia mayor o igual al tamaño de las puntas de contacto, donde las dos puntas del centro medirán el voltaje (V) y en las externas se aplicara una pequeña corriente (I) como se muestra en la [Figura 3.11 \[79\]](#).

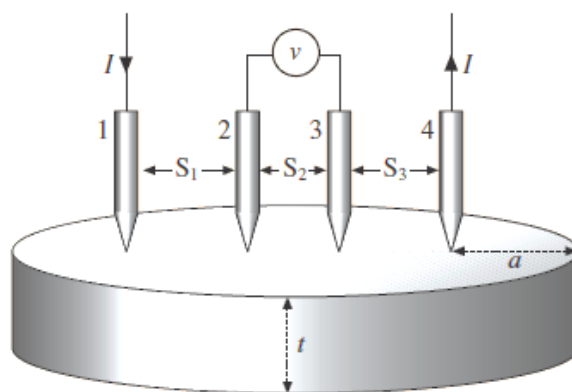


Figura 3.11. Configuración lineal del método de cuatro puntas, la muestra presenta un espesor (t), donde (a) es la distancia del borde de la muestra a las puntas.

3.4- B. Perfilometría

La perfilometría representa una técnica relativamente sencilla, sensible y de alta precisión para determinar el espesor de una película delgada. Un perfilómetro mide con exactitud las características verticales (grosor) desde aproximadamente 50 Å hasta aproximadamente 100 micras, de películas delgadas depositadas sobre una amplia variedad de sustratos. Para medir el espesor sólo se requiere de una pequeña área de sustrato sin depósito que permita observar el escalón que corresponde al paso del sustrato a la película.

El perfilómetro, está compuesto por una punta fina usualmente de diamante, con un radio en el rango de 0.5 – 2 μm , la cual presiona la superficie a medir (ver [Figura 3.12](#)) con una carga del orden de 0.8 mg, moviéndose sobre la superficie. El movimiento vertical de la punta, que es consecuencia de las irregularidades de la superficie, es convertido en una señal eléctrica que es medida y almacenada a través de un sistema de cómputo. Entre las

ventajas del método se destacan la capacidad de medir sobre grandes áreas y su fácil operación. Sus desventajas son el daño que puede ocasionar la punta sobre la superficie, si estos son de muy baja dureza, y la poca resolución lateral, la cual viene determinada por el radio de la punta (del orden de $0.5 \mu\text{m}$). Mientras que la resolución vertical alcanza el orden de los 0.1 nm . Un perfilómetro puede analizar distancias hasta 200 mm y tomar hasta 30000 datos en un barrido con una velocidad de muestreo de $50 \text{ Hz} - 1 \text{ kHz}$ [80].

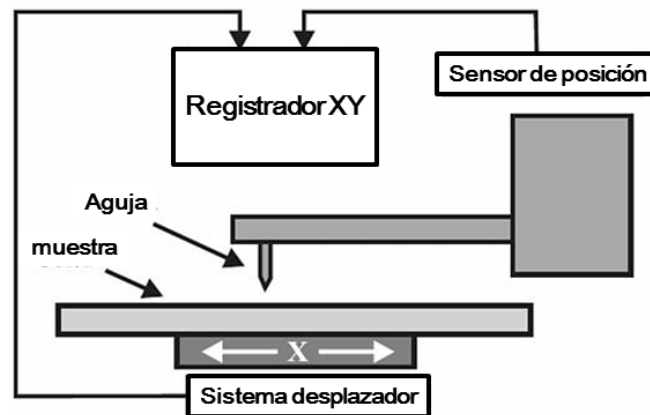


Figura 3.12. Esquema de un perfilómetro.

Debido a que el sistema de medición de perfiles es muy sensible al ambiente bajo el cual opera, se recomienda que el perfilómetro sea operado en un área libre de polvo excesivo, de corrientes de aire y de vibraciones mecánicas. La temperatura ambiente debe estar entre 18 y $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Es recomendable cuando se realicen mediciones mecánicas, que el sistema se estabilice al menos 15 minutos después del encendido. Además, la plataforma se debe limpiar con papel libre de pelusa y abrasivos, con agua desionizada o alcohol. Podemos mencionar como una desventaja que para determinar el espesor se requiere formar un escalón bien definido, lo cual no siempre es posible.

3.5 PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS

3.5-A. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC), es una técnica potenciodinámica donde se determina la corriente de la celda como una función del barrido de potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. El potencial que se aplica a través de estos dos electrodos puede considerarse como una señal de excitación, esta señal presenta una forma triangular, que barre el potencial del electrodo entre dos valores, algunas veces llamados potenciales de cambio, como se muestra en la [Figura 3.13](#), en la cual se tiene un ciclo, sobre un electrodo estacionario, sin agitación donde la transferencia de masa hacia el electrodo es solo la difusión, variando el potencial aplicado desde un valor inicial (E_i) hasta un vértice de potencial (E_v), seguido de un barrido inverso hasta llegar a un potencial final (E_f), normalmente idéntico al inicial. La corriente resultante (i) es monitoreada en función del potencial aplicado (E) para dar la curva i - E , la cual se denomina voltamperograma cíclico.

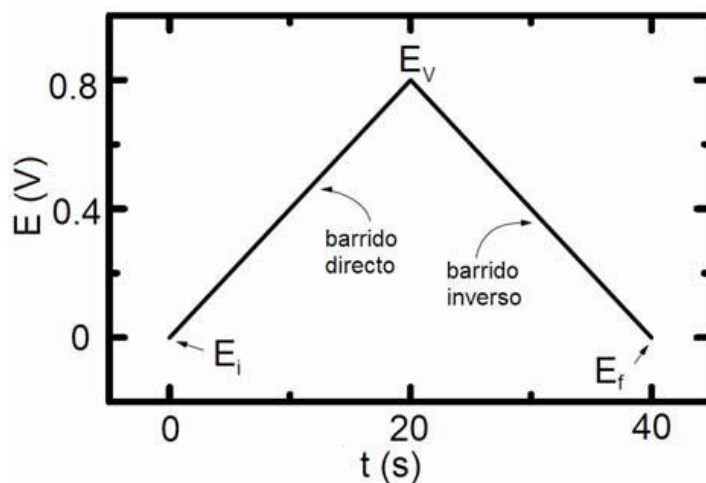


Figura 3.13. Barrido de potencial para voltamperometría cíclica.

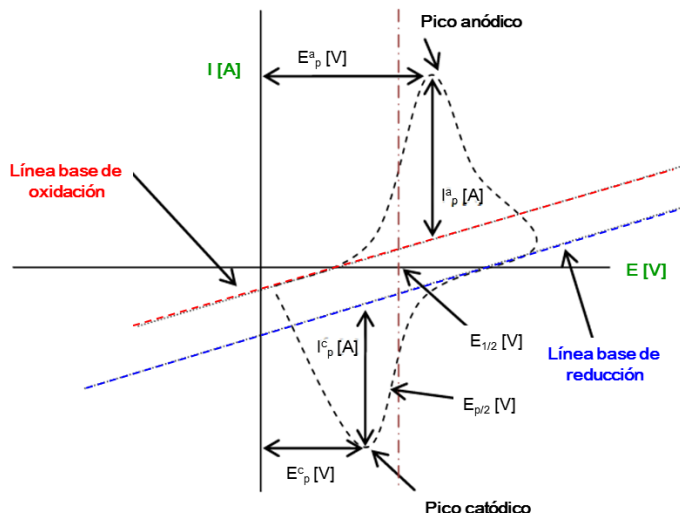


Figura 3.14 Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo a la convención planteado por la IUPAC.

En la **Figura 3.14** se muestra un ejemplo de un voltamperograma cíclico donde se señalan los parámetros más importantes del patrón de respuesta en una electrooxidación:

E_p^c = potencial de pico catódico

E_p^a = potencial de pico anódico

I_p^c = intensidad de corriente de pico catódico

I_p^a = intensidad de corriente de pico anódico

Ecuaciones basicas en voltamperometria ciclica. La determinación matemática de la forma del voltamograma, se obtiene resolviendo la segunda ley de Fick (**ecuación 3.17**) con los valores de frontera adecuados.

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, t) \quad \text{_____} \quad (3.17)$$

En este caso se considera que se tiene una solución homogénea ; que los flujos de las especies que llegan y se alejan del electrodo son iguales y que los cambios químicos en la superficie siguen las leyes de Faraday. Por lo tanto la solución de la **ecuacion 3.17** conduce a que la densidad de corriente (J_p) para una reacción de reducción a 25 °C sea **[81]**:

$$i_p/A = J_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.18)$$

Dónde:

i_p = intensidad de corriente de pico [A]

n = número de electrones transferidos

A = área superficial del electrodo [cm²]

D = coeficiente de difusión de la especie electro-activa [cm² s⁻¹]

C_0 = concentración de la especie electro-activa [mol cm⁻³]

ν = velocidad de barrido [V s⁻¹]

De la voltamperometría cíclica se pueden obtener información muy valiosa sobre distintos procesos que suceden en la superficie de los electrodos, uno de los de mayor interés es la capacitancia de la doble capa electroquímica.

3.5-B Voltamperometría lineal

A diferencia de la voltamperometría cíclica (VC), la voltamperometría lineal (VL) consiste en realizar un barrido de potencial en un solo sentido, eligiendo únicamente un valor inicial y un valor final de potencial, asignando la velocidad de barrido, para obtener una respuesta en corriente; al igual que en la voltamperometría cíclica (VC) se emplea un electrodo de referencia.

3.5-B.1 Cinética electroquímica

Dependiendo del potencial eléctrico en la interfase, formada entre el metal y el electrolito, se obtienen corrientes capacitivas y corrientes farádicas. Las primeras producen el re-arreglo físico de los iones en la doble capa, mientras que las corrientes farádicas se observan en el tiempo debido a los cambios químicos en los estados de oxidación de las especies electro-activas en la solución. Las corrientes farádicas son una medida directa

de la velocidad de la reacción electroquímica que ocurre sobre la superficie del electrodo.

Esta velocidad de reacción depende fundamentalmente de dos factores:

Transferencia de electrones: la velocidad a la cual los electrones se transfieren del electrodo a las especies en solución o viceversa.

Transferencia de masa: la velocidad con la que las especies llegan y se alejan del electrodo o van hacia el seno de la solución.

3.5-C. Transferencia de electrones

3.5-C.1 Ecuación de Butler- Volmer

Considerando el modelo de **transferencia electrónica** más sencillo, en el cual se tiene una especie oxidada O y la otra reducida R, las cuales están relacionadas únicamente por la reacción electroquímica:



La velocidad de la reacción r , puede escribirse entonces como una función de la densidad de corriente J_p , de acuerdo a la [ecuación 3.19](#), que es una forma útil de expresar las leyes de Faraday:

$$J_p = nFr \quad \text{_____} \quad (3.19)$$

En donde r , es la velocidad de reacción neta del proceso ($J_p = J_{p_{red}} - J_{p_{oxi}}$). A partir de esta relación se obtiene la ecuación de corriente-sobre potencial que incluye la transferencia de carga y de transporte de masa

$$J_p = J_o \left[\frac{C_{oxi}(0,t)}{C_{oxi}^*} e^{-\alpha Fn/RT} - \frac{C_{red}(0,t)}{C_{red}^*} e^{(1-\alpha)Fn/RT} \right] \quad \text{_____} \quad (3.20)$$

Donde $C_{oxi}(0, t)$ y $C_{red}(0, t)$ son las concentraciones de las especies redox en la superficie del electrodo, C_{oxi}^* y C_{red}^* son las concentraciones de las especies redox en el seno de la solución, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura de operación, i_0 es la corriente de intercambio que representa los electrones transferidos en la interfase electrodo-electrolito en el equilibrio, n es el sobre potencial que se define como la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio en la reacción y α es el coeficiente de transferencia electrónica que mide la simetría de la curva de energía libre en el estado de transición durante la transferencia de un electrón. Si se trabaja en condiciones tales que C_{oxi}/C_{oxi}^* y C_{red}/C_{red}^* están cerca a la unidad, la [ecuación 3.20](#) se puede expresar de la siguiente forma:

$$J_p = j_0 [e^{-\alpha Fn/RT} - e^{(1-\alpha)Fn/RT}] \quad \text{_____} \quad (3.21)$$

Esta ecuación se conoce como la ecuación de Butler Volmer y se considera una ecuación fundamental para describir la transferencia electrónica, ya que relaciona los principales parámetros cinéticos a partir de los cuales se pueden establecer mecanismos de reacción y velocidades de transferencia electrónica [82]. Para valores grandes de n (negativos o positivos), uno de los dos términos entre corchetes de la [ecuación 3.21](#) se vuelve despreciable. Así cuando n es grande y negativo, el proceso parcial catódico predomina sobre el anódico, en este caso $e^{-\alpha Fn/RT} \gg e^{(1-\alpha)Fn/RT}$ y la [ecuación 3.21](#) se transforma en

$$J_p = j_0 e^{-\alpha Fn/RT} \quad \text{_____} \quad (3.22)$$

La cual muestra la relación exponencial existente entre el sobre-potencial n y la velocidad de la reacción del electrodo expresado por J_p .

3.5-C.2 Ecuación de Tafel

Si se linealiza la ecuación 3.22, el sobre potencial queda en función de la densidad de corriente.

$$n = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log J_0 - \frac{2.3RT}{\alpha F} \log J_p \quad \text{_____} \quad (3.23)$$

Esta relación ya la había encontrado Tafel de manera empírica en 1905:

$$n = a - b \log J_p \quad \text{_____} \quad (3.24)$$

Donde las constantes empíricas a y b actualmente se identifican como:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log J_0 = b \log J_0 \quad \text{_____} \quad (3.25)$$

Por lo tanto

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha F} \quad \text{_____} \quad (3.26)$$

Donde b es la pendiente de Tafel y a es el valor del sobre-potencial por unidad de densidad de corriente, dependiente de J_0 y b . A bajos potenciales, cuando la transferencia electrónica es dominante, la ecuación de Tafel permite caracterizar macroscópicamente la cinética de una reacción del electrodo, evaluando J_0 , b y α . Es importante conocer los principales conceptos manejados en la ecuación de Tafel, por lo que se describen a continuación:

a) **Sobre-potencial (n)**. Es la diferencia que existe entre el potencial aplicado E y el potencial reversible E_r

$$n = E - E_r \quad \text{_____} \quad (3.27)$$

b) **Corriente de intercambio (J_0)**, es un término introducido por Butler, y es una medida del intercambio de electrones entre el conductor electrónico y las especies redox en el potencial de equilibrio. Un valor muy pequeño de i_0 indica que se requiere un gran sobre-potencial para alcanzar una determinada corriente farádica, mientras que un valor mayor

de i_0 muestra que con un mínimo sobre-potencial se puede alcanzar la corriente farádica requerida.

c) **Coefficiente de transferencia (α)**, se define como factor de simetría en procesos de una sola etapa con la transferencia de un electrón, ya que su valor se determina de la relación de pendientes de las curvas de energía en el punto de intersección.

d) **Pendiente de Tafel (b)**, es una forma de diagnóstico para determinar mecanismos de reacción. Valores determinados de b están relacionados con mecanismos de reacción definidos, para reacciones de reducción de oxígeno las pendientes de Tafel permiten extrapolar la región lineal de la respuesta E vs $\log J_p$ hasta el potencial de equilibrio y de aquí poder obtener J_0 , asumiendo que el mecanismo de reacción no cambia en el intervalo de potencial de extrapolación [83].

Cuando la transferencia electrónica es cinéticamente determinante, la ecuación de Tafel permite caracterizar totalmente la cinética de una reacción electroquímica por evaluación de los parámetros antes mencionados (J_0 , α y b). Las ecuaciones 3.21 y 3.22 están incompletas en el sentido de que fueron obtenidas sin tomar en cuenta el transporte de masa. Los efectos de transporte de materia pueden separarse de los cinéticos por el uso de los métodos hidrodinámicos, como el electrodo de disco rotatorio.

3.5-D Voltamperometría hidrodinámica

Los métodos que implican transporte de masa por convección hacia el electrodo se denominan métodos hidrodinámicos, así como las técnicas hidrodinámicas que miden curvas de i - E se conocen como voltamperometría hidrodinámica. La ventaja de los métodos hidrodinámicos es que se alcanza un transporte de materia estacionario con mucha rapidez y pueden hacer medidas con mayor precisión. Como las velocidades de transporte de materia por convección son normalmente mayores que las velocidades de transporte por difusión, la contribución relativa del transporte de materia a la velocidad de

reacción electroquímica es menor. Aunque a primera vista pueda parecer que la variable del tiempo se pierde en los métodos convectivos de estado estacionario, esto no es así, ya que la variable tiempo entra en el experimento como la velocidad de rotación del electrodo o la velocidad de la disolución respecto al electrodo. En este trabajo se utiliza como técnica hidrodinámica el sistema de electrodo de disco rotatorio (EDR) [84].

3.5-D.1 Electrodo de disco rotatorio

El electrodo de disco rotatorio (EDR) es una de las técnicas electroquímicas más utilizadas en el estudio de la cinética y los mecanismos de las reacciones del electrodo cuando el control total es por transporte de masa. Esta técnica consiste en observar el comportamiento corriente-potencial a diferentes velocidades de rotación del electrodo de trabajo. La velocidad de transferencia de carga puede ser incrementada en forma exponencial al incrementar el potencial, pero la carga solo puede ser transferida a través de distancias muy cortas (generalmente del orden de 0.5 nm). Por lo tanto se requiere de un proceso de transporte de masa que lleve las especies reactivas cerca de la superficie del electrodo. El transporte de masa y la transferencia de carga son dos procesos consecutivos y alguno de los dos se comporta como etapa determinante dependiendo de su lentitud relativa. Cuando el potencial aplicado es pequeño, la transferencia de carga es lenta y es la determinante en el proceso global. Por otra parte a altos sobrepotenciales, la transferencia de carga es la etapa más rápida y ahora el proceso es limitado por el transporte de masa, el resultado neto es que la corriente obtenida es ahora independiente del potencial y es denominada corriente límite J_L o densidad de corriente límite si está expresada por unidad de área electródica. Si se considera que J_k es la densidad de corriente controlada por la transferencia de carga e J_L es la densidad de corriente controlada por la transferencia de masa, la densidad de corriente total estará expresada por la relación simplificada:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{J_L} \quad \text{_____ (3.28)}$$

A nivel experimental la técnica de electrodo de disco rotatorio utiliza velocidades de rotación para el electrodo que va desde 100 a 2000 rpm, ocasionando que las especies en la solución se dirijan hacia el electrodo (disco) de manera perpendicular al electrodo en un flujo laminar donde reaccionan y posteriormente son lanzadas hacia la disolución en dirección radial.

Ecuación de Kouteky Levich Debido que la velocidad de la difusión conectiva al disco, depende de la velocidad de rotación del disco y el espesor de la película de difusión decrece con el aumento en la velocidad de rotación. La expresión matemática que describe este comportamiento es:

$$\delta = \frac{1.61 \nu^{1/6} D^{1/3}}{\omega^{1/2}} \quad \text{_____} \quad (3.29)$$

Dónde: ω es la frecuencia angular de rotación (s^{-1}), ν es la viscosidad cinemática ($cm^2 s^{-1}$) y D es el coeficiente de difusión (cm, s^{-1}) de la especie electro-activa

La **Figura 3.14** muestra por lo tanto el comportamiento de corriente potencial de la reducción de oxígeno empleando un electrodo. Como se podrá observar, existe un aumento en la corriente de reducción con el incremento de la velocidad de rotación del electrodo. A potenciales en los cuales la concentración de las especies electro-activas es cero, la densidad de corriente tiende a un valor límite y su dependencia con la velocidad de rotación está dada por [85]:

$$J_l = 0.62nFAD^{2/3} \nu^{-1/6} C^o \omega^{1/2} \quad \text{_____} \quad (3.30)$$

ó

$$J_l = B \omega^{1/2} \quad \text{_____} \quad (3.31)$$

Donde J_l : Corriente límite de difusión

B : Constante de Levich

ω : Frecuencia angular.rad seg-1 ó velocidad de rotación (si se usa velocidad de rotación, rpm, la constante 0.62 cambia a 0.2)

n : Número de electrones transferidos

F : Constante de Faraday (96485 coulomb/mol)

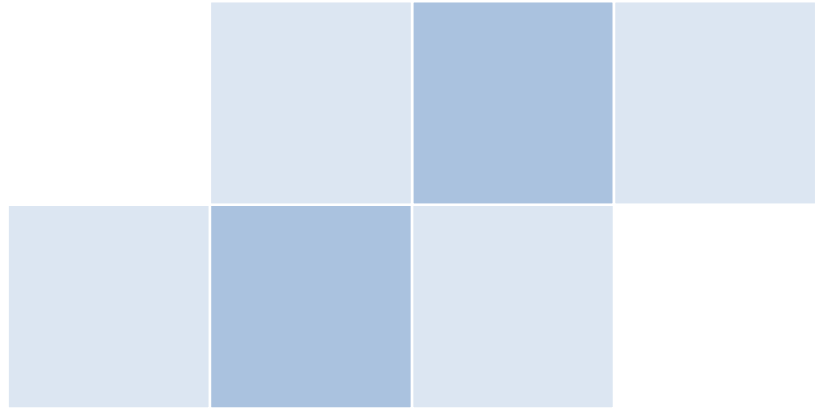
A : Área geométrica del electrodo

D : Coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito

ν : Viscosidad cinemática del electrolito

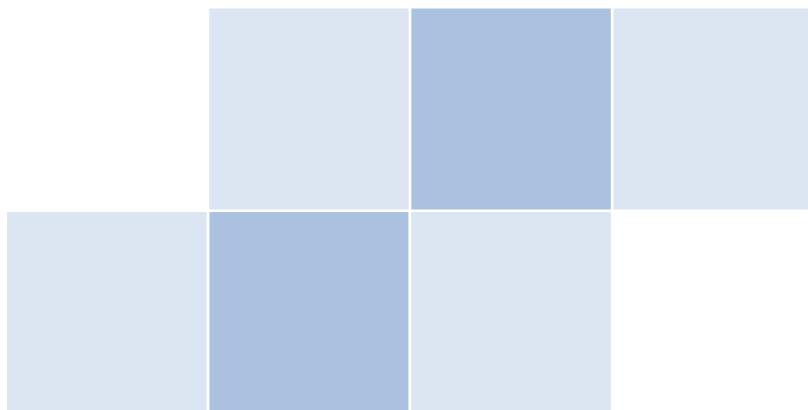
C° : Concentración de oxígeno en el electrolito (solubilidad)

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Levich y muestra el comportamiento lineal de la densidad de corriente J con $\omega^{1/2}$ siempre y cuando la reacción esté controlada completamente por el transporte de masa.



Capítulo 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL



4.1 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE Co:TiO₂

La obtención de películas delgadas de Co:TiO₂ se llevó a cabo por medio de la técnica denominada depósito mediante plasmas cruzados de ablación láser, abreviado CBPLD por sus siglas en inglés (Crossed Beam Pulsed Laser Deposition), ablacionando simultáneamente dos blancos, uno de TiO₂ y otro de Co colocados de manera perpendicular como se muestra en la [Figura 4.1](#). Las películas se depositaron sobre substratos de vidrio, silicio y carbón vítreo, colocados de manera frontal al plasma de TiO₂ a una distancia de 4.2 cm, los depósitos se hicieron a presiones del orden de 3×10^{-6} Torr.

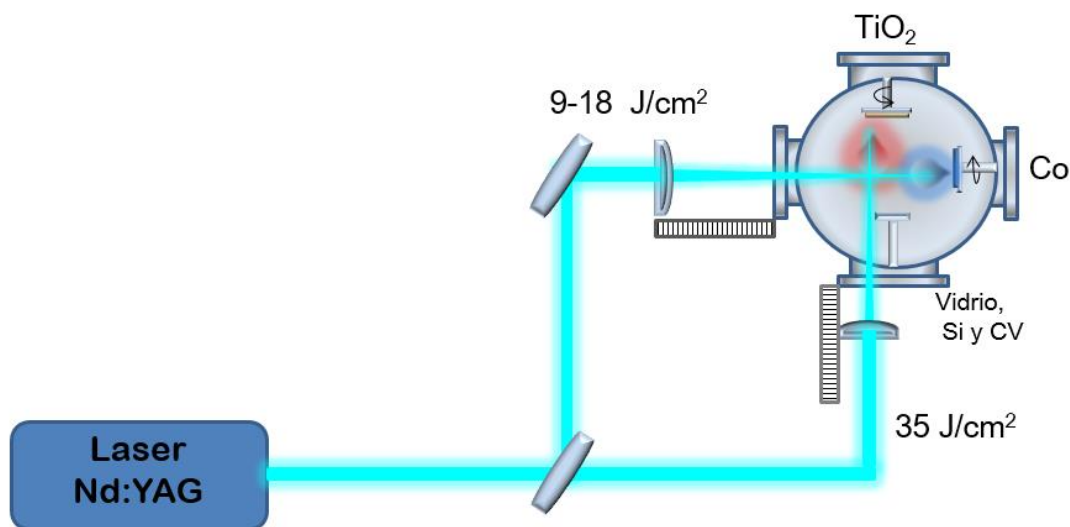


Figura 4.1. Esquema del sistema utilizado para obtener las películas por medio de CBPLD.

En la [Figura 4.1](#) se puede observar el sistema utilizado para el depósito, el cual es relativamente sencillo y consiste básicamente de cuatro partes fundamentales:

- 1) **El Láser.** En este trabajo se empleó como fuente de energía para la ablación de los materiales, un láser de Nd: YAG (Granate de Itrio y Aluminio dopado con Neodimio), con las siguientes características:

- Longitud de onda de emisión: 1064 nm (región del cercano infrarrojo).
- Duración del pulso: 5 ns
- Frecuencia de repetición de pulsos: 10 Hz.
- Energía máxima por pulso: 800 mJ.

2) Sistema de Vacío. El sistema de vacío, está constituido por dos bombas de vacío, una bomba de vacío mecánico (Alcatel 2015 SD) y una bomba de vacío turbomolecular (Turbovac TW 250 s), la presión que se puede alcanzar es del orden de 1×10^{-6} Torr. Las presiones de la cámara de vacío se miden con un sensor de tipo pirani (Balzers, modelo IKR 050), el cual mide bajas presiones (5×10^{-2} Torr) y un sensor de tipo cátodo frío (Balzers, modelo TPR 010), el cual mide bajas presiones (1×10^{-5} Torr).

3) Cámara de ablación. La cámara de ablación está construida en acero inoxidable, diseñada para trabajar en condiciones de alto vacío. Se encuentra conectada directamente al sistema de vacío mediante dos válvulas que permiten hacer el vacío mecánico o primario y el alto vacío secundario de manera independiente. Dentro de la cámara se encuentran los siguientes componentes:

- *Portablanco:* Ubicado en el eje de un motor, el cual hace que gire el blanco durante el depósito, con la finalidad de evitar que se produzca una perforación en el mismo. Su diseño permite el uso de blancos de diferentes diámetros de hasta 25.4 mm.
- *Portasubstrato:* Ubicado frente al blanco de forma paralela, es posible variar la distancia que existe entre el blanco y el sustrato.
- *Entrada para gases:* Permite trabajar en atmósferas controladas reactivas o inertes (argón, nitrógeno u oxígeno) permitiendo variar la presión de trabajo.
- *Ventanas de vidrio:* El quipo cuenta con dos ventanas de vidrio, una de ellas permite el paso del láser y la otra sirve para vigilar el desarrollo del experimento.

4) **Blanco.** Para este trabajo se emplearon dos blancos diferentes uno de TiO_2 (con una pureza del 99.99 %), y otro de Co (con una pureza del 99.99 %) en forma de disco con un diámetro de 25.4 mm y 6.25 mm de espesor.

2) **Substratos** En esta investigación se emplearon tres substratos diferentes: vidrio corning, silicio monocristalino (100) y carbón vítreo, en el caso del vidrio se emplearon cuadros de 2 cm x 2 cm, para silicio se utilizaron secciones de una oblea de Si y el carbón vítreo se cortaron secciones de 1 cm de largo de una barra comercial de 5 mm de diámetro. Una vez obtenida la forma y el tamaño adecuado de los substratos, se procedió a su limpieza, lo cual se hace de la siguiente forma:

➤ **Vidrio.** Los cuadros de vidrio se colocaron en un vaso de precipitado que contiene una solución acuosa (Extran MA 02 neutro diluido al 3 %) y se sometieron a un ultrasonido por un tiempo de entre 30 segundos a 1 minuto, con una pinza se colocaron en un vaso con alcohol, se aplicó ultrasonido durante 1 minuto y finalmente se secaron con aire comprimido.

➤ **Carbón vítreo.** Los cilindros se sometieron a un proceso de limpieza mecánica, mediante un pulido con lijas empleando diferentes granos, después se realizó el mismo proceso de limpieza que se empleó para el vidrio, para posteriormente someterlos a una limpieza de la superficie mediante un barrido electroquímico, al terminar se enjuagaron con agua destilada para eliminar los residuos de la solución electroquímica y se secaron con aire comprimido

➤ **Silicio.** En este material las impurezas se eliminan con alcohol etílico absoluto anhidro. Una vez que los substratos están limpios, se colocan en el portasustratos, para introducirlos en la cámara de ablación y se alinean con el portablanco, a una distancia de 4.2 cm.

4.1-A. Procedimiento para el depósito de las películas

Para el caso del blanco de TiO_2 , las condiciones de ablación se mantuvieron constantes, estableciéndolas en base a la obtención del TiO_2 [86] con las características deseadas. Vale la pena señalar que en el laboratorio se tiene bastante experiencia en la preparación de películas delgadas de TiO_2 incluso con fase controlada [87], por lo que en esta etapa se buscara más bien resolver problemas de tipo experimental para optimizar la configuración propuesta. Con el propósito de variar el contenido de cobalto en los depósitos, se modificó la fluencia láser sobre el blanco de Co, alterando las propiedades del plasma de cobalto (energía cinética y densidad).

Plasma de TiO_2 : El plasma de TiO_2 se obtuvo con la fluencia laser de 35 J/cm^2 y la distancia blanco substrato en 4.2 cm , manteniendo la energía cinética de los iones de Co presentes en el plasma en valores del orden de 500 eV en todos los casos.

Plasma de Co: Para la obtención del plasma de cobalto, se modificó la fluencia laser, variando el diámetro de enfoque (*spot*) del haz laser sobre el blanco de cobalto (ver Figura 4.1), logrando valores de fluencia laser de 9 a 18 J/cm^2 , y energías cinéticas para el Co^+ de 92 a 756 eV .

4.1-B. Diagnóstico de los plasmas producidos

Para poder realizar los depósitos de las películas bajo condiciones controladas, se realizó el diagnóstico de los plasmas generados (TiO_2 y Co) de manera individual empleando una sonda electrostática de Langmuir, colocando la sonda a lo largo de la línea de expansión del plasma, observando las contribuciones de los iones del plasma de Ti y posteriormente los de Co.

El sistema empleado para el diagnóstico del plasma, consiste en una sonda electrostática de Langmuir, formada por un disco de acero inoxidable, con un diámetro de 6 mm y 2 mm de espesor, la cual se encuentra polarizada negativamente (-40 V), a través de una fuente de poder (Hewlett Packard 712C) de modo que la señal de corriente en la sonda será debida a los iones del plasma que inciden con la superficie. Dicha corriente se hace circular a través de una resistencia de 18 Ω , produciendo una diferencia de voltaje, que posteriormente se registra por medio de un osciloscopio (Tektronix TDS 3052B, 500 MHz) que la graficara como una curva de tiempo de vuelo.

La energía cinética promedio de los iones fue calculada a partir de las curvas de tiempo de vuelo (TOF), de acuerdo a lo descrito en el [capítulo 2](#) en la [sección 2.1-C](#) de diagnóstico de plasmas. La densidad del plasma se determinó a partir del punto máximo de la curva TOF con la ayuda del software diseñado para el diagnóstico de plasmas por sondas electrostáticas [\[88\]](#).

4.2 ANÁLISIS ELEMENTAL

4.2-A. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La composición elemental, el estado de oxidación de los elementos presentes en las películas, así como los perfiles de concentración en profundidad, se obtuvieron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), analizando las películas depositadas en vidrio y silicio, empleando un equipo JEOL JPS 9200, con una fuente de excitación estándar de Mg $K\alpha$ de 1253.6 eV. Para la corrección de carga de los espectros de alta resolución obtenidos, se consideró la señal de carbono a 285 eV.

Los espectros de alta resolución se analizaron para la región del titanio, cobalto, oxígeno y carbono, las áreas a analizar se erosionaron mediante iones de argón empleando energías de 500 eV durante 2 minutos de erosión, empleando una energía de paso en el analizador hemisférico de 20 mA. Estas determinaciones se realizaron en las instalaciones del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS).

4.2-B. Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS)

Para verificar los resultados de la composición de las películas y realizar los análisis de distribución de los elementos en profundidad y conocer la densidad másica del material, se realizaron mediciones mediante espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS) en las películas depositadas sobre vidrio y silicio, empleando un acelerador de iones tipo Tandem Van de Graff, usando protones como proyectil con energías de 2.8 MeV, con un ángulo de detección de 165° [89].

En la [Figura 4.2](#), se presenta un espectro teórico de RBS correspondiente a una película delgada de dos elementos A y B, soportados en un substrato de un material más ligero ($Z_A > Z_B > Z$), en el espectro se grafica el número de cuentas por canal. Cada canal constituye físicamente un pequeño intervalo de energía, así que la escala de canales se relaciona linealmente con el rango de energía de los iones retrodispersados. El valor de energía medido para una partícula retrodispersada depende básicamente de la pérdida de energía que experimenta el ion al atravesar el material y de la ocasionada por la propia interacción coulombiana, y el poder de frenado. Por lo tanto es importante identificar cada energía a lo largo del proceso, en la [Figura 4.2](#) se señalan cada una de ellas, E_0 es la energía de incidencia del haz, E_1^A corresponde a la energía de los proyectiles retrodispersados por el elemento A en la superficie y E_1^B para la energía del elemento B que es menos pesado en la superficie. El análisis de un espectro de RBS, se realiza ajustando un modelo al cual se le proporcionan datos correspondientes al material. Esto

se hace con ayuda de programas específicos, y de esta forma se obtiene la información en base a las condiciones experimentales dadas. [90]

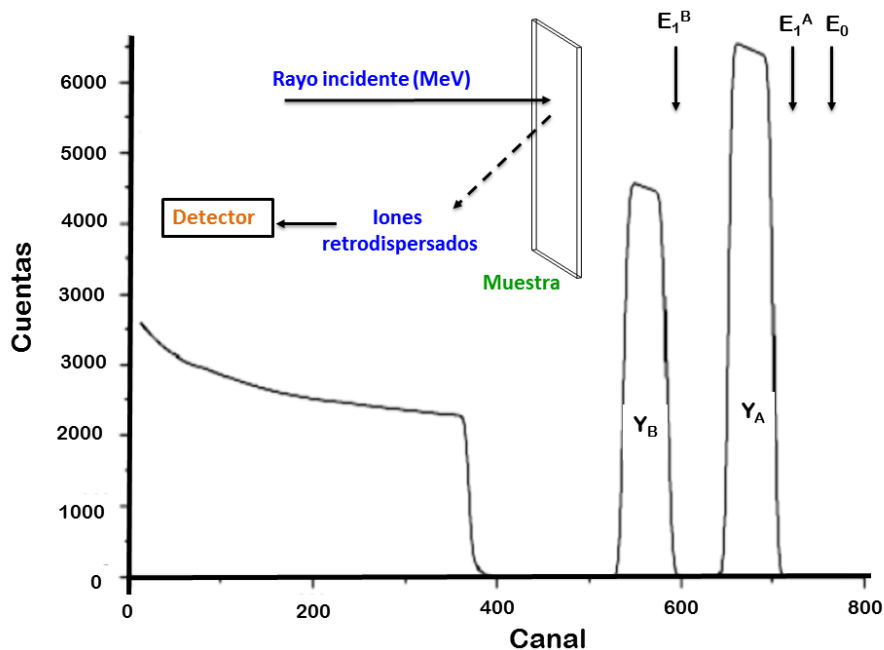


Figura 4.2. Espectro de RBS de una película formada por dos elementos A y B sobre un sustrato de composición más ligera

4.2- C Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

El análisis de la composición química de las películas se realizó además por medio de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM), JEOL 5900LV con una sonda acoplada de EDS, los análisis se hicieron en áreas de alrededor de $150 \mu\text{m}^2$ (500X) trabajando a un voltaje de 20 kV, empleando electrones secundarios, tomando distintas zonas de cada película para tener la composición promedio del material, en las películas depositadas sobre los carbón vítreo, silicio y vidrio.

Las concentraciones de los elementos presentes se determinaron con un software de cuantificación, el cual aplica a las intensidades medidas una corrección tipo ZAF. Las correcciones corresponden al número atómico Z de los elementos analizados, a la

absorción específica A de la carga del elemento y finalmente a la fluorescencia F . El resultado es una lista de elementos, con su porcentaje atómico y másico de los elementos analizados. [91].

4.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

4.3-A Espectroscopía Raman

La estructura cristalina de las películas delgadas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$, se analizó mediante espectroscopía Raman, usando un equipo microRaman HR LabRam 800 equipado con un microscopio confocal Olympus Bx40 con objetivos de 10, 50 y 100x. Como fuente de irradiación se empleó un láser de Nd:YAG de 532 nm, logrando analizar áreas de $1 \mu\text{m}$ de diámetro al emplear el objetivo de 100X; para evitar calentar la superficie de la muestra y dañarla, la intensidad del láser se controló mediante filtros de densidad neutral ($\text{OD}=1$). La radiación dispersada fue colectada mediante el mismo sistema óptico del microscopio y difractada a través de una rejilla de 1800 líneas/mm, logrando una resolución espectral de 1 cm^{-1} . Como detector para registrar los espectros, se utilizó una cámara CCD enfriada a ($-70 \text{ }^\circ\text{C}$); con el propósito de disminuir la señal del ruido de los espectros se utilizaron alrededor de 100 adquisiciones con un tiempo de exposición de 3 segundos. Los espectros fueron calibrados usando la línea del silicio ubicada en 521 cm^{-1}

4.4 PROPIEDADES ÓPTICAS

4.4-A Espectroscopía UV-vis

Los espectros de transmitancia y reflectancia difusa de las películas delgadas fueron adquiridos mediante un espectrómetro ultravioleta-visible, Perkin Elmer LAMBDA 35, empleando un intervalo de longitudes de onda de 200 a 900 nm. Para las mediciones de reflectancia difusa, se utilizó una esfera de integración y espectralon como referencia, el

cual tiene una reflectancia > 95 % a longitudes de entre 250 y 2500 nm. En este caso solo se analizaron las películas depositadas sobre vidrio. A partir de los espectros de transmitancia se determinó el índice de refracción, el coeficiente de absorción óptica (α) y el espesor empleando el modelo de Goodman. Para el ancho de banda prohibida se utilizaron los modelos de Tauc, Cody y Sokolov, en estos tres modelos se construyeron los gráficos correspondientes a la energía del fotón ($h\nu$) vs $(\alpha h\nu)^x$, donde x es característico de cada modelo, a partir de estos gráficos se obtuvo el valor de la intersección con el eje de las abscisas que corresponde al valor del ancho de banda prohibida. Los espectros de reflectancia difusa permitieron se determinar el ancho de banda prohibida utilizando el modelo de Kubelka Munk, donde el coeficiente de absorción óptica es una función de la reflectancia, para el cálculo del ancho de banda se realizó el mismo procedimiento descrito para los modelos basados en transmitancia.

4.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ESPESOR

4.5-A Técnica de las cuatro puntas

La resistividad eléctrica (ρ) de las películas depositadas, se determinó por medio de la técnica de las cuatro puntas, utilizando un cabezal con cuatro puntas equidistantes entre sí (1 mm de distancia). La muestra se coloca debajo del cabezal, una vez asegurado el contacto entre las puntas y la película, se aplica una corriente conocida proveniente de una fuente DC a las puntas externas, esta corriente es medida a través de un pico-amperímetro (Keithley 480 picometer), mientras que en las puntas internas se registra el voltaje producido por la corriente suministrada por medio de un voltímetro (Fluke 77III multimeter), y esto se realiza al menos en 10 pares de datos de V-I en 3 puntos diferentes. Debido a que los resultados corresponden a una serie de mediciones donde a cada valor de corriente (I) que se aplica a las puntas externas, le corresponde un valor de diferencia de potencial (V), se graficarán esta serie de puntos, y mediante una regresión lineal se

puede conocer la pendiente de la recta que corresponde al valor de la resistencia eléctrica (R) del material, por lo tanto el producto de la resistencia por el espesor de la película nos permite conocer el valor de la resistividad (ρ) de los materiales obtenidos.

4.5-B Espesor

Como se menciona en la sección anterior es fundamental conocer el espesor de las películas obtenidas, para la determinación de la resistividad eléctrica (ρ) del material al igual que para calcular el coeficiente de absorción óptica (α). Por lo tanto, el espesor de las películas se midió mediante perfilometría, empleando un perfilómetro (KLA Tencor D-120), las mediciones se hicieron en 5 zonas diferentes del escalón, estas mediciones nos permitieron observar que las películas obtenidas son bastante rugosas, lo cual es importante en los proceso de catálisis donde es deseable contar con la mayor área posible de material. Los datos de espesor obtenido nos permitieron corroborar los cálculos realizados mediante el modelo de Goodman.

4.6 PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS

La evaluación del desempeño electrocatalítico en la reacción RRO y RDO de las películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ empleadas como electrodos, se realizó por diferentes técnicas electroquímicas, con ayuda de una celda electroquímica de tres electrodos en medio alcalino 0.5 M de KOH, la celda se muestra en la [Figura 4.3](#).

Electrodo de trabajo (ET), como electrodo de trabajo se utilizaron las películas delgadas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ obtenidas por medio de CBPLD. A este electrodo se le aplica un barrido de potencial, con la finalidad de inducir cambios en moléculas en disolución, de manera que

se produzcan reacciones de oxidación o reducción según la polaridad del potencial que se le esté aplicando. Al inducir la reacción ya sea de reducción u oxidación se generará un flujo de corriente (i) a través del electrodo de trabajo y de un contra-electrodo. Estos valores son registrados a través de un potenciostato/galvanostato y graficados en una computadora.

Contraelectrodo (EA), como contraelectrodo se utilizó una malla de platino, la cual tiene la función de cerrar el circuito permitiendo medir la densidad de corriente generada por el electrodo de trabajo ET, sin intervenir en la reacción de oxidación o de reducción.

Electrodo de referencia (ER): Como electrodo de referencia, se empleó un electrodo comercial de calomel con un potencial constante de 254 mV, con el propósito de medir la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo ET y el electrodo de referencia ER y poder obtener el gráfico correspondiente de corriente contra potencial.

Para medir la diferencia de potencial y la corriente generada en la celda de manera simultánea, se utilizó un potenciostato /galvanostato EG&G Princeton Applied Research, modelo 273 A, el cual se encuentra conectado a una PC y emplea el software ECHM, por medio del cual se realiza la adquisición de los datos, la selección de las condiciones experimentales y de la técnica de análisis electroquímico que se desea utilizar. Para el caso de la técnica de electrodo de disco rotatorio se utilizó además una unidad de control de velocidad de rotación EG &G Princeton Applied Research modelo 636.

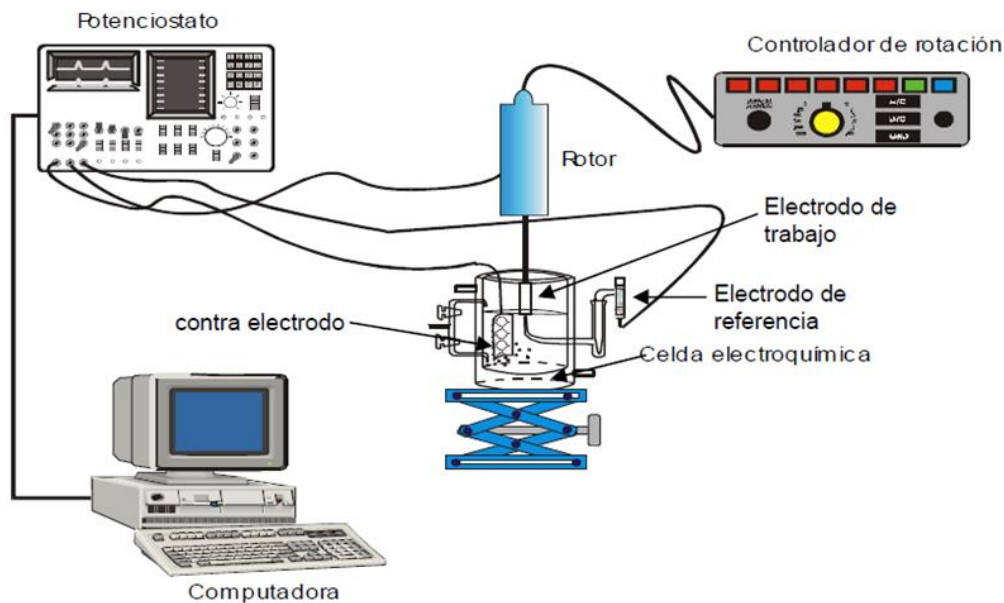


Figura 4.3 Diagrama del sistema utilizado para la caracterización electroquímica.

4.6-A. Voltamperometría cíclica y lineal.

Empleando la configuración descrita en la sección anterior se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica y lineal en medio alcalino 0.5 M de KOH, para estudiar el desempeño electroquímico de los electrodos empleados como ánodo y como cátodo. De manera preliminar mediante voltamperometría cíclica se realizó la activación de los electrodos de Co:TiO₂ en atmósfera de nitrógeno realizando un barrido de potencial desde -100 a 100mV, durante 50 ciclos. Una vez activado el electrodo, se determinaron los parámetros de operación tanto para la RRO, RDO y para la región donde no ocurren reacciones Farádicas.

Para la reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO), se burbujeó el electrolito (solución de KOH 0.5 M) con nitrógeno al inicio y durante el transcurso de la reacción. Realizando barridos de potencial ampliando la ventana de operación hasta llegar a potenciales de 1600 mV, considerando que a potenciales mayores es posible dañar la superficie del

electrodo. Una vez establecidos los límites anódicos de la reacción de RDO, se estudió el desempeño electroquímico de los electrodos para la RDO mediante voltamperometría lineal en intervalos de operación de -200 mV hasta 1600 mV. Los parámetros cinéticos para la RDO se determinaron a partir de la representación semilogarítmica de los voltamperogramas, $\log [J_p \text{ (mA/cm}^2\text{)}]$ vs $E \text{ (mV)}$, determinando la pendiente de Tafel (b), la densidad de corriente de intercambio (J_0) y el coeficiente de simetría (α).

4.6-B Capacitancia de la doble capa electroquímica.

Empleando la técnica de voltamperometría cíclica se obtuvieron los gráficos de carga descarga en atmósfera de nitrógeno, realizando barridos de potencial en una ventana de potencial en la cual no se generan reacciones de reducción o de oxidación sobre la superficie del electrodo; por medio de los gráficos de carga-descarga también se obtuvo la carga producida en el electrodo la cual es proporcional al número de sitios activos y por lo tanto al área superficial real del electrodo. Sin embargo, en este trabajo de tesis no se determinó el área real del electrodo, debido a que los modelos existentes en la literatura son aplicables únicamente a aleaciones o electrodos basados en metales y no a mezcla de óxidos como es el caso de los materiales que se obtuvieron. No obstante, se determinó el valor de la capacitancia de los electrodos debido a la información que este valor nos proporciona. En un experimento de voltamperometría cíclica se puede indicar que la corriente medida es el flujo de carga por unidad de tiempo ($\frac{dQ}{dt}$) a través de la superficie del electrodo. Como el potencial del electrodo varía con el tiempo a una determinada velocidad de barrido $v = \frac{dE}{dt}$, la corriente de origen capacitivo (I_C) se puede definir como [92]:

$$I_C = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dE} \cdot \frac{dE}{dt} = C_{dc} \cdot v \quad (4.1)$$

La capacitancia de la doble capa corresponde por lo anterior a la corriente capacitiva C_{dc} que depende linealmente de la velocidad de barrido para un electrodo dado. Para lo cual se realizaron mediciones de la capacitancia de la doble capa para las películas de Co:TiO_2 empleadas como electrodo, por medio de voltamperometría cíclica en una ventana de operación de 200 a 300 mV, variando la velocidad de barrido hasta una velocidad en la cual se no se pierda este comportamiento capacitivo del material, es decir un voltamperograma cíclico simétrico (ver Figura 4.4)

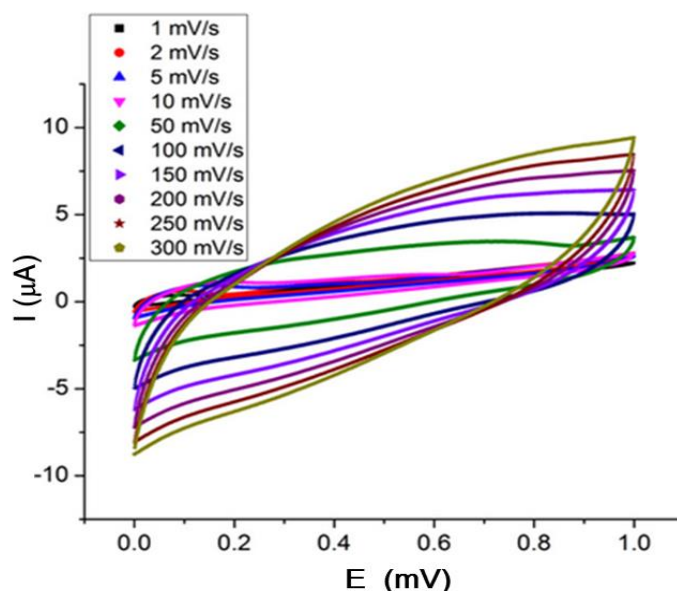


Figura 4.4. Gráfico de carga descarga de un electrodo a diferentes velocidades de barrido en la región donde no ocurren reacciones farádicas

En la literatura se establece que el valor de la capacitancia de la doble capa depende tanto del área del electrodo como del material electródico por lo que podemos definir una capacitancia específica tal que:

$$C_{dc} = C_e \cdot A \quad \text{_____} \quad (4.2)$$

Siendo C_e la capacitancia específica del material electródico y A el área real del electrodo. Con la finalidad de determinar la capacitancia específica C_e de diversos óxidos metálicos Levine y Smith desarrollaron una teoría proponiendo un modelo de doble capa interna. En

el cual asume que la adsorción de iones H^+ u OH^- procedentes del electrolito sobre la superficie electródica, contiene una distribución discreta de cargas. En este trabajo únicamente se determinó la capacitancia de la doble capa C_{dc} de los electrodos de $Co:TiO_2$, debido a que el material que constituye a los electrodos obtenidos es nuevo y está formado por diferentes cantidades tanto de TiO_2 como de $CoTiO_3$, no se cuenta con un valor de la capacitancia específica del electrodo, que nos permita determinar el área real del electrodo, que es un parámetro de mucho interés para estudios electroquímicos más detallados, entre ellos la determinación del desempeño electroquímico para comparar los valores de otros electrolizadores.

4.6-C Electrodo de disco rotatorio

Para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno (RRO), se empleó la técnica de electrodo de disco rotatorio en medio alcalino 0.5 M de KOH, primero se determinó el desempeño del electrodo en atmósfera de nitrógeno para establecer los límites de la reacción, posteriormente se saturó la solución con oxígeno durante el tiempo necesario para alcanzar un valor estable del potencial a circuito abierto (E_{ca}). Los experimentos de electrodo de disco rotatorio se desarrollaron a velocidades de rotación de 200, 400, 600, 900, 1200, 1400 y 1600 rpm, a una velocidad de barrido de potencial de 5 mV/seg. Para cada electrodo de $Co:TiO_2$ soportado en carbón vítreo se determinó su curva de densidad de corriente vs potencial, para observar el desempeño electrocatalítico del material en la RRO, en este caso se le permitió al sistema llegar a un valor constante de (E_{ca}), mediante el burbujeo de oxígeno por al menos 5 a 10 minutos entre cada uno de los experimentos a las diferentes velocidades de rotación. Para el estudio de los parámetros cinéticos se tomó en cuenta únicamente el promedio de las corrientes cinéticas analizándolas en función del potencial aplicado.

Para considerar el comportamiento cinético y poder determinar los parámetros correspondientes, se estableció que la pendiente de Tafel se expresa como:

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha F} \quad \text{_____} \quad (4.3)$$

A partir de los datos obtenidos de densidad de corriente vs potencial de los voltamogramas, se elaboraron las gráficas de Koutecky Levich, para observar la relación lineal entre la velocidad de rotación $\omega^{1/2}$ y la corriente generada $-j$, indicando en primera instancia una cinética de primer orden con respecto a la RRO, en el rango del potencial considerado.

La recta teórica para una reacción vía 2 y 4 electrones se determinó utilizando la ecuación de Levich (ecuación 3.35) con los siguientes datos obtenidos de la literatura [93].

C° : Concentración de O_2 en KOH 0.5 M = 8.43×10^{-7} mol/cm³

V: Viscosidad cinemática del KOH 0.5 M = 1.03×10^{-2} cm²/s

D: Coeficiente de difusión del O_2 en KOH 0.5 M = 1.61×10^{-5} cm²/s

Por último, para obtener la energía de activación E^* se determinó la pendiente de la ecuación de Arrhenius (ecuación 4.4) donde R es igual a 8.3144 J/mol K:

$$E^* = -2.303 R (\partial \log I_0 / (1/T)) \quad \text{_____} \quad (4.4)$$

Por lo tanto fue necesario determinar la densidad de corriente de intercambio a varias temperaturas, en este caso se realizó a 20, 30, 40, 50 °C para emplear la ecuación anterior y determinar la energía de activación de nuestro electrodo.

4.7 PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS

La actividad fotocatalítica de las películas de Co: TiO₂, se evaluó mediante ensayos de fotodegradación de dos tipos de aguas residuales, la primera de ellas consiste en una solución del colorante verde de malaquita, VM (C₂₃H₂₅ClN₂) con una concentración de 10 μmol/l, y de dos soluciones de analgésicos, una de diclofenaco, DFC (C₁₄H₁₁Cl₂NO₂) y otra de naproxeno, NP (C₁₄H₁₁Cl₂NO₂) procedentes de aguas residuales de una industria farmacéutica con una concentración de 300 μmol/l. Los catalizadores se activaron mediante la irradiación con dos longitudes de onda diferentes, empleando una lámpara con emisiones en la región UV (254 nm) y otra en el visible (404 nm). La lámpara se colocó a una distancia de 40 cm de la superficie de la solución como se muestra en la [Figura 4.5](#).

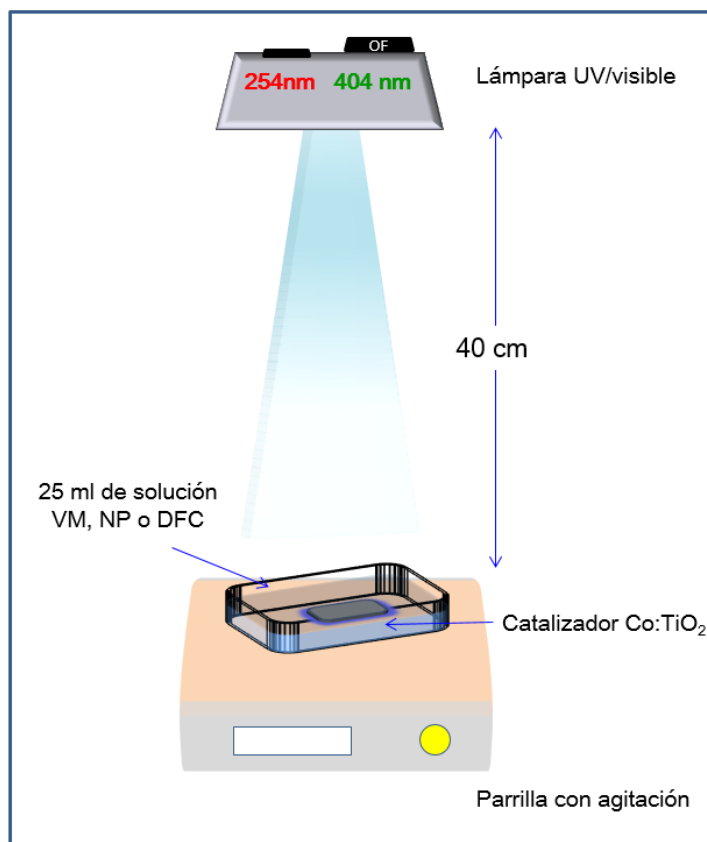
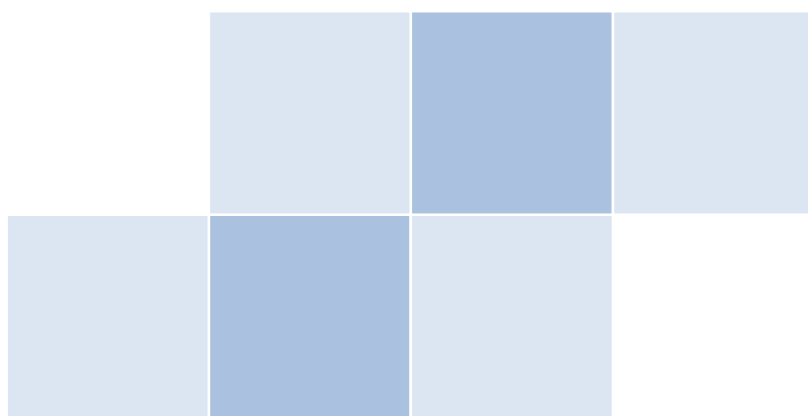


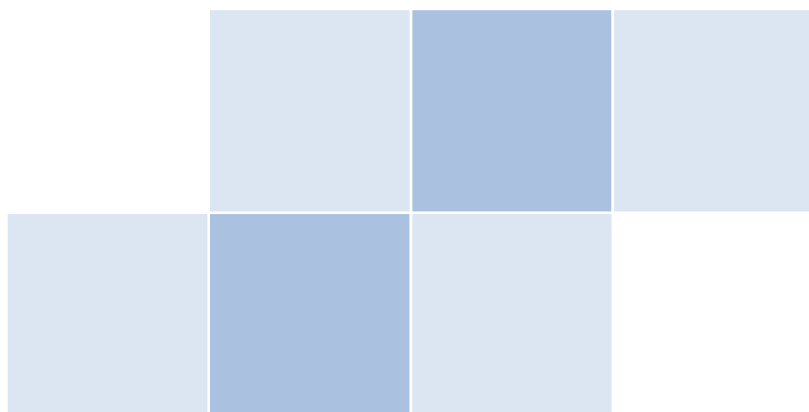
Figura 4.5 Diagrama del sistema utilizado para la evaluación fotocatalítica

Se llevó a cabo la reacción de fotólisis de las soluciones con el propósito de usarla como referencia para comparar el porcentaje de conversión obtenido al emplear el sistema fotocatalítico. La degradación del colorante, se monitoreó con la banda de absorción característica del verde de malaquita en 619 nm [94], para las soluciones de diclofenaco se siguió la banda de 275 nm [95] y para el naproxeno la de 331 nm [96], tomando alícuotas de cada una de ellas cada 15 minutos. La intensidad de la señal de las bandas de absorción está directamente relacionada con la concentración del compuesto orgánico, en las mediciones no se observó la presencia o formación de picos o bandas adicionales en los espectros de UV-vis, que indicarían la formación de compuestos orgánicos intermediarios, por lo tanto, no se consideró necesario realizar otro tipo de análisis a las soluciones, sin embargo, se tiene contemplado realizar pruebas de carbón orgánico total (TOC) para corroborar esta hipótesis. La concentración de los compuestos en la solución se determinó con curvas de calibración obtenidas previamente para cada uno de los compuestos sometidos a degradación.



Capítulo 5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



5.1. DIAGNÓSTICO DEL PLASMA

5.1-A Sonda plana de Langmuir

El diagnóstico del plasma se realizó con el propósito de contar con una herramienta que permitiera controlar los parámetros de depósito. En la [Figura 5.1](#), se observan las curvas de tiempo de vuelo obtenidas para las diferentes fluencias correspondientes al plasma de cobalto.

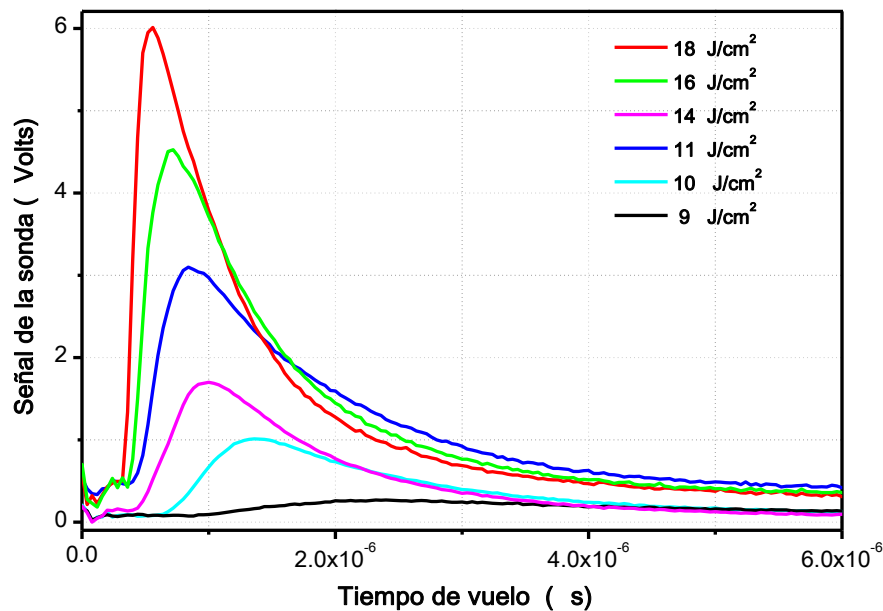


Figura 5.1 Curva TOF a diferentes fluencias del haz láser

En la [tabla 5.1](#) se presentan los valores de densidad y energía cinética del plasma de Co^+ calculados a partir de las curvas de tiempo de vuelo, ahí se puede observar que al tener plasmas de cobalto altamente energéticos, se generan plasmas más densos, permitiendo que arribe una mayor cantidad de cobalto al substrato, por lo que a mayor energía cinética se esperaría tener una cantidad mayor de átomos de cobalto en la película de $\text{Co}:\text{TiO}_2$.

Tabla 5.1 Parámetros del plasma de Co⁺.

Fluencia (Joule/cm ²)	Energía cinética (eV)	Densidad (cm ⁻³)
18	789	3.2x10 ¹⁵
16	549	2.4 x10 ¹⁵
14	388	1.5 x10 ¹⁵
11	362	9.2 x10 ¹⁴
10	181	5.2x10 ¹⁴
9	92	1. x10 ¹⁴

Una vez realizado el diagnóstico del plasma, es de interés observar el efecto de estos parámetros sobre las propiedades de los materiales depositados, siendo la composición un análisis primordial para el estudio del resto de las propiedades del material.

5.2 ANÁLISIS ELEMENTAL

En la [Figura 5.2](#) se reportan los resultados de las tres técnicas de análisis elemental empleadas (EDS, XPS y RBS) para determinar el contenido de Co en las películas, como función de la energía del plasma de cobalto empleada durante el proceso de síntesis de los materiales. Cabe señalar que no fue posible introducir una cantidad mayor a 5 % atómico de cobalto debido a la configuración que se utilizó en el proceso de CBPLD, en el caso de requerir una cantidad mayor de Co, será necesario modificar el arreglo experimental del proceso de CBPLD. En las secciones posteriores se presenta el efecto que tiene el contenido de cobalto sobre las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de las películas obtenidas.

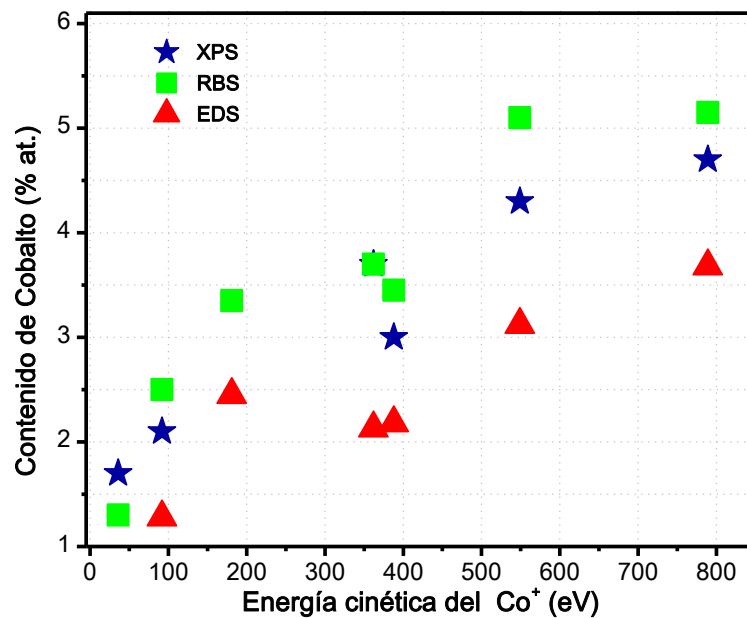


Figura 5.2. Efecto de la energía cinética del plasma de Co⁺ en el contenido de Co en las películas.

El contenido de cobalto de las películas de Co:TiO₂ presenta la tendencia que se observa en la [Figura 5.2](#), el contenido de cobalto es proporcional al aumento en la energía cinética del plasma de Co empleada durante el proceso de síntesis por medio de CBPLD, sin embargo, se presentan variaciones entre los valores medidos por XPS, EDS y RBS en la misma muestra, lo cual es de esperarse por las interacciones de la materia con los rayos X, electrones e iones que se tienen en las adquisición de los espectros de XPS, EDS y RBS respectivamente [97]. RBS por su parte representa una de las técnicas más precisas empleadas en el estudio de la composición de materiales [98], por lo tanto se reportaran los resultados obtenidos por esta técnica de aquí en adelante. Es importante aclarar que RBS presenta el inconveniente de emplear un acelerador de partículas, por lo tanto no es una técnica muy accesible, lo mismo sucede con XPS, ya que son pocos los laboratorios que cuentan con estos equipos y el manejo de los mismos es complicado, la técnica de EDS a pesar de ser accesible requiere de un fuerte control estadístico y se deben tomar los datos con cautela.

5.2-A Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS)

La Figura 5.3 muestra un espectro de RBS para una película de Co:TiO₂, en el cual aparecen las señales asociadas al titanio y cobalto, los cuales se encuentran distribuidos de manera homogénea a lo largo de todo el espesor de la película, mostrando que el cobalto se encuentra en toda la película y no solo en la superficie. Para la cuantificación de estos elementos se empleó un programa desarrollado en el departamento de aceleradores del ININ, los datos de composición de las películas obtenidos por RBS se adjuntan en la Figura 5.2.

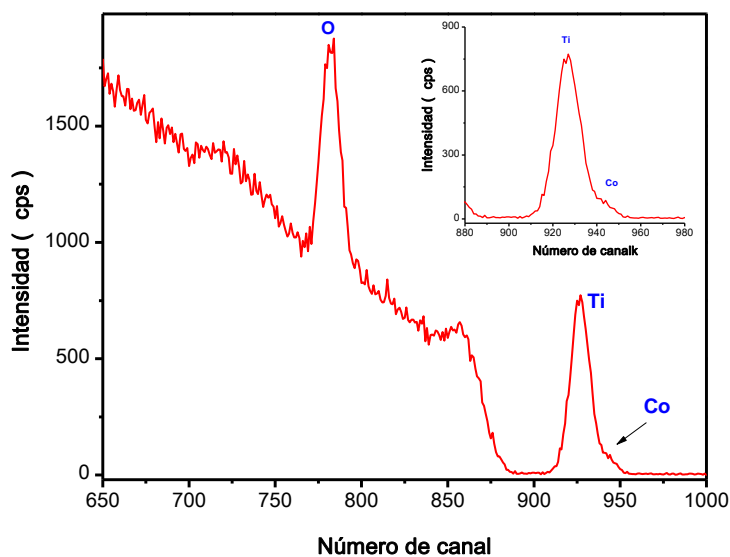


Figura 5.3 Espectro de RBS de una película de Co:TiO₂ que contiene 5.1% atómico de Co.

5.2-B Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

En la Figura 5.4 se presenta un espectro de barrido general de XPS de una película que contiene 5 % atómico de cobalto, donde se pueden observar señales correspondientes a las energías de enlace del Co, Ti y O, así como el carbono adventicio que es característico de este tipo de análisis y el cual se utiliza como referencia para la corrección de carga a 285 eV, en el análisis de los espectros de alta resolución.

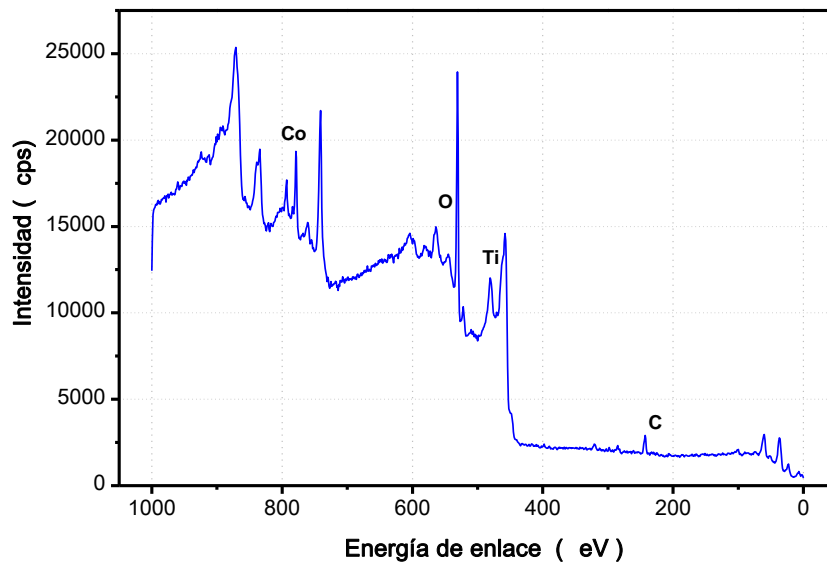


Figura 5.4 Espectro de barrido general de XPS para una película de Co: TiO₂ soportada en silicio.

En la [Figura 5.5](#) se presenta un perfil de concentración en profundidad para una película de Co:TiO₂ depositado sobre silicio; este perfil se realizó, determinando la composición de la película en la superficie y después de erosionar la muestra con iones de argón en el mismo punto durante 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 minutos, con lo cual también se pudo establecer que para obtener la composición sin considerar las impurezas en la superficie (H₂O y C) debidas a la manipulación y al ambiente, es necesario realizar una erosión con iones de argón al menos durante 2 minutos, en la [Figura 5.5](#) también se puede establecer que debido a que el material se encuentra depositado sobre silicio, cuando se empieza a incrementar el contenido de silicio es indicativo de que se ha llegado al substrato. Con este análisis se puede observar claramente que el contenido de cobalto y titanio es aproximadamente constante a lo largo de todo el espesor, por lo tanto la técnica de CBPLD empleada en la síntesis de las películas, nos permite obtener materiales homogéneos a lo largo de todo su espesor, confirmando lo obtenido por RBS.

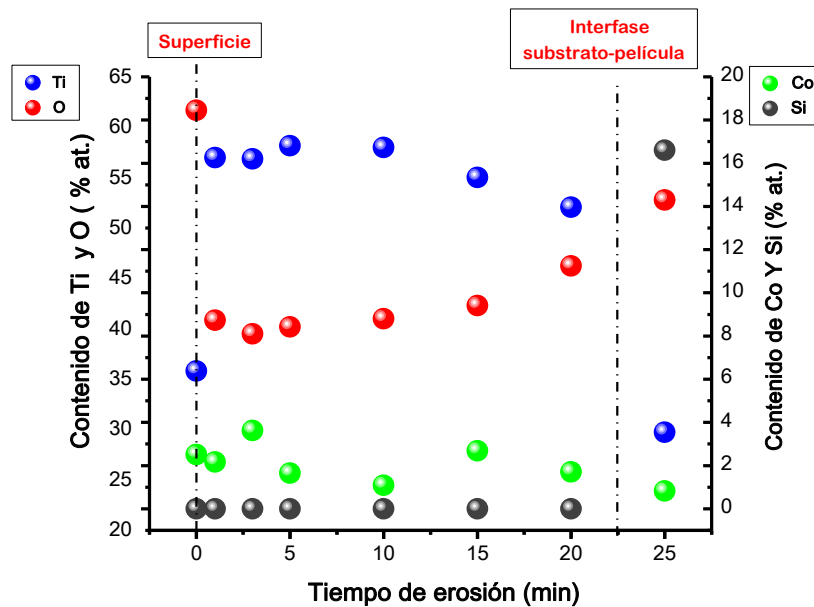


Figura 5.5 Perfil de composición a lo largo del espesor en una película de Co:TiO₂ sobre silicio.

En la [Figura 5.6](#) se presenta el espectro de alta resolución correspondiente a la región de cobalto para una muestra que contiene 5 % atómico de cobalto, este espectro se deconvolucionó empleando Gaussianas, los resultados permitieron identificar energías de enlace en 778 y 796 eV correspondientes a enlaces Ti-O-Co-, los cuales se pueden atribuir al compuesto ternario CoTiO₃ [99] donde el cobalto presenta estados de oxidación +2 y +3. Además de energías de enlace en 781 y 796 eV correspondientes a enlaces Co-O, los cuales corresponden al Co₃O₄ [100] en el cual, el cobalto presenta estados de oxidación 2 y 3, a partir de estos análisis, se hace evidente la presencia de estados de oxidación mixta para el cobalto.

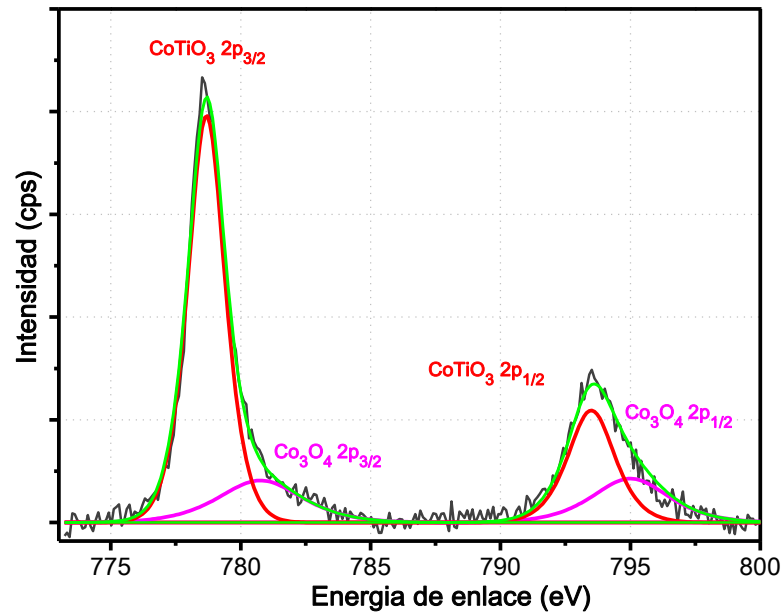


Figura 5.6 Espectro de XPS de alta resolución para la región de cobalto con sus respectivas deconvoluciones.

En la [Figura 5.7](#), se muestra el espectro de alta resolución correspondiente a la región de titanio estudiado de la misma forma que la figura anterior. Este espectro se deconvolucionó empleando Lorentzianas y Gaussianas teniendo en cuenta la semianchura (FWMH) y la relación de intensidad entre los dobletes para los orbitales p , que es de 1:2, se puede apreciar la existencia de energías de enlace en 456 y 462 eV correspondientes a enlaces Ti-O-Co que están asociados al CoTiO₃ [101], donde el titanio está en un estado de oxidación de +4, además de las energías de enlace en 458 y 464 eV asociadas a enlaces Ti-O, atribuidos al óxido de titanio en fase rutilo, donde el titanio presenta estados de oxidación +3 y +4.

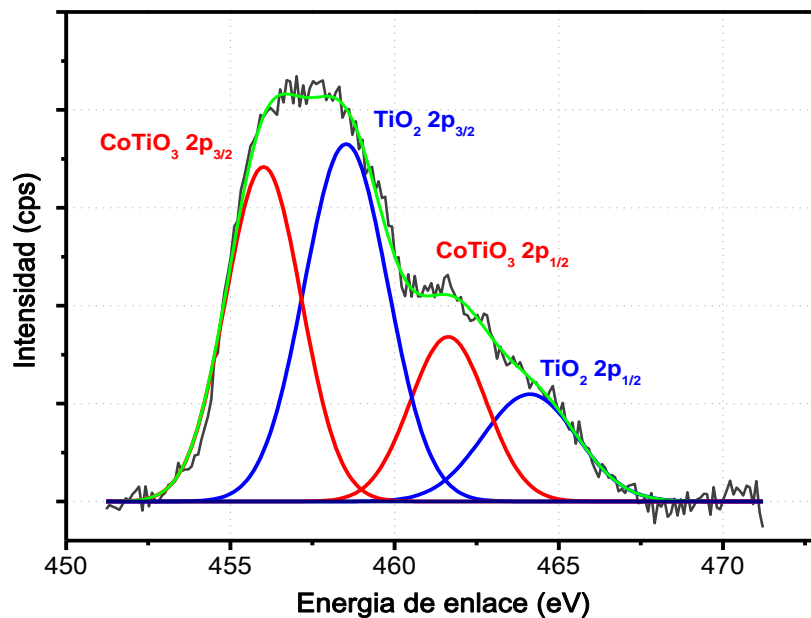


Figura 5.7 Espectro de XPS de alta resolución para la región de titanio con sus respectivas deconvoluciones

A partir de los análisis realizados a los espectros de alta resolución en la región de cobalto, titanio y oxígeno, se obtuvieron las fracciones de enlace para cada uno de los elementos presentes en la muestra. La [Figura 5.8](#), muestra el efecto del contenido de cobalto sobre la fracción de los enlaces del Ti, O y Co, donde se puede apreciar que al incorporar cobalto en el TiO_2 durante el proceso de síntesis, se forman enlaces Ti-O-Co asociados al CoTiO_3 , siendo esta fracción de enlace máxima para contenidos de 2.8 % atómico de cobalto, teniendo una proporción equivalente entre enlaces Ti-O y Ti-O-Co. Sin embargo, a contenidos más altos de cobalto la fracción de enlace Ti-O-Co decrece, favoreciendo la formación de enlaces Co-O, permitiendo la formación de óxidos de cobalto, principalmente Co_3O_4 .

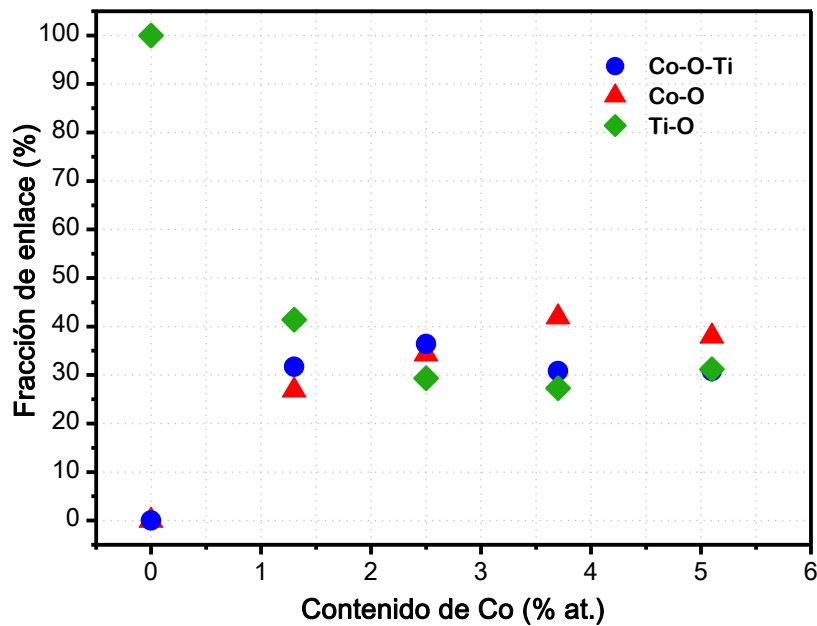


Figura 5.8 Fracción de enlace en función del contenido de cobalto

5.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

5.3 Espectroscopía Raman

Los resultados de la caracterización por espectroscopia Raman mostrados en la Figura 5.9 revelan que los espectros de las películas $\text{Co}:\text{TiO}_2$ con diferente contenido atómico de Co, presentan bandas en 143 , 243 , 444 y 610 cm^{-1} que concuerdan con las bandas características de la fase rutilo del TiO_2 [102]. Adicionalmente, en algunas muestras aparece una banda en 555 cm^{-1} que corresponde al substrato de vidrio. Un pico adicional centrado aproximadamente en 684 cm^{-1} [103], es atribuido al CoTiO_3 . Estos resultados revelan que las películas consisten principalmente de dióxido de titanio en su fase rutilo, mientras que conforme más cobalto se incorpora en el material depositado, la película estará formada por una mezcla de titanato de cobalto (CoTiO_3) y óxido de titanio (TiO_2). Relacionando los resultados obtenidos mediante XPS y Raman se puede afirmar que las películas están compuestas básicamente por dos fases cristalinas TiO_2 y CoTiO_3 donde la fase predominante es el TiO_2 en fase rutilo y el CoTiO_3 , con la formación de pequeñas

cantidades de Co_3O_4 que se pudieron apreciar en el XPS, mas no en el Raman debido a que la señal es muy pequeña o el Co_3O_4 no es tan cristalino en comparación con las otras dos fases.

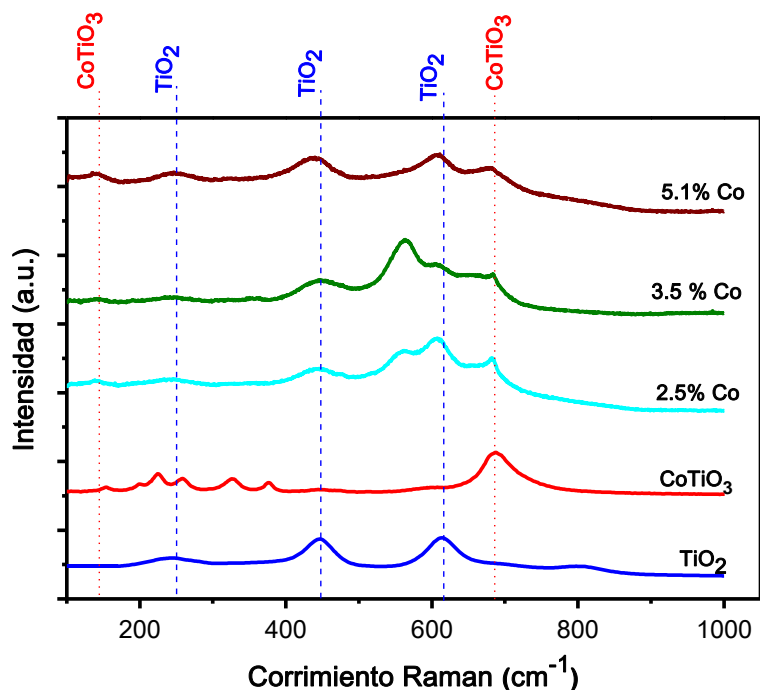


Figura 5.9 Espectro Raman de las películas obtenidas con diferente contenido de Co.

En la [Figura 5.9](#) se agregó como referencia el espectro Raman tanto del CoTiO_3 como del TiO_2 en fase rutilo, para mostrar de manera más clara el efecto del contenido de cobalto sobre la estructura cristalina del material. Se consideró el área bajo la curva de la banda en 610 cm^{-1} que es la principal del TiO_2 en fase rutilo y en 680 cm^{-1} correspondiente al CoTiO_3 , posteriormente se obtuvo el cociente de las áreas bajo la curva y se graficaron en función del contenido de cobalto, ver [Figura 5.10](#), donde se puede observar la presencia de un valor máximo, en el cual se tiene una relación cercana a uno entre las dos fases cristalinas observadas en el Raman para las películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$, por otra parte se aprecia que a contenidos de cobalto mayores esta fracción disminuye, lo cual se le puede atribuir al proceso de síntesis en el cual para lograr contenidos de cobalto por

encima del 3 % atómico, se requieren plasmas de cobalto más energéticos (> 500 eV) limitando la interacción con el plasma TiO₂.

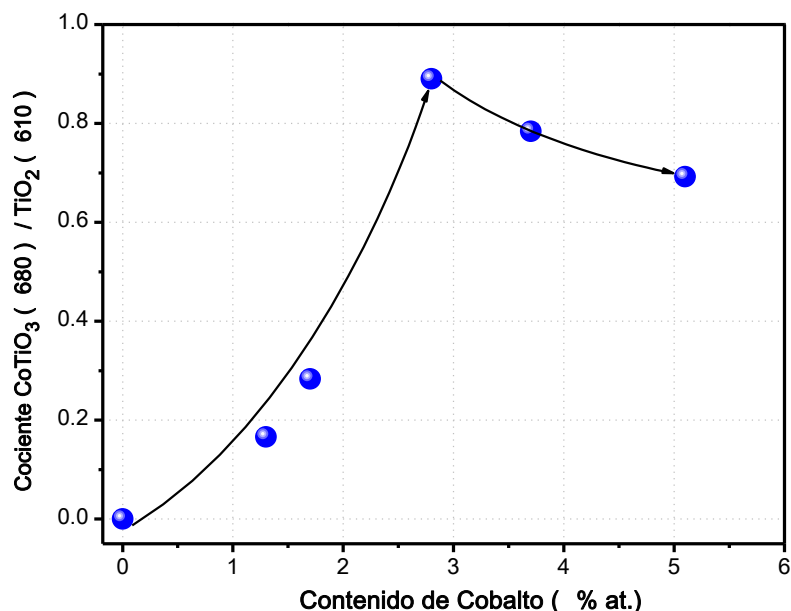


Figura 5.10 Efecto del contenido de cobalto en la relación de fases cristalinas TiO₂/CoTiO₃

Es importante tomar en cuenta que al modificar el óxido de titanio con cobalto, también se afecta de manera importante la temperatura de obtención de las fases cristalinas. En el caso de estos materiales se logró reducir la temperatura de obtención del TiO₂ rutilo a 200 °C, cuando generalmente se obtiene a 600 °C, y para el CoTiO₃ se redujo la temperatura de obtención de 800 °C a 400 °C. La disminución en la temperatura de transición de fase, es el resultado de introducir cobalto de manera sustitucional en el óxido de titanio durante el proceso de síntesis, con lo cual por cada Co²⁺ que substituye al Ti⁴⁺ en la red del TiO₂ se genera una vacancia de oxígeno, para mantener la neutralidad en las cargas como se puede observar en la [Figura 5.11](#). Debido a que la transformación de las fases cristalinas requiere la movilidad de los átomos a través de la red, estos átomos pueden viajar fácilmente hacia los sitios deficientes de oxígeno y llenar estos espacios empleando menor cantidad de energía, para obtener una estructura cristalina, lo cual ha sido tema de estudio en diferentes trabajos de investigación [104].

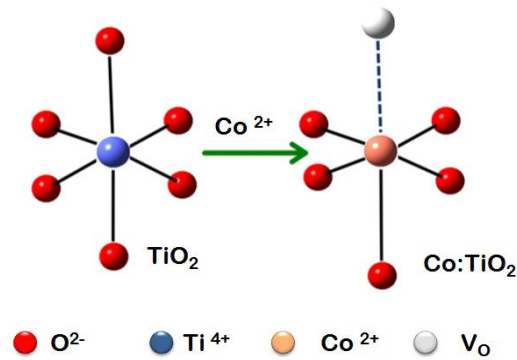


Figura 5.11 Formación de vacancias de oxígeno al incorporar Co en los octaedros del TiO₂.

5.4 PROPIEDADES ÓPTICAS

En la [Figura 5.12](#) se presenta un espectro de transmitancia para una película de TiO₂ usada como referencia y de películas obtenidas de Co:TiO₂ con diferente contenido de cobalto, donde se puede observar un desplazamiento en el borde de absorción del espectro de las películas hacia longitudes de onda mayores conforme se incorpora cobalto en las mismas, lo que indica un cambio en el ancho de banda prohibida del material, el valor del E_g se determinó más adelante.

Para determinar el cambio de las propiedades ópticas del TiO₂ al doparlo con cobalto, se determinó el ancho de banda prohibida (E_g) de las películas de Co:TiO₂, empleando diferentes modelos empíricos, requiriendo para estos cálculos el valor del coeficiente de absorción óptica (α), el índice de refracción (n₀) y el espesor de la película (t), los cuales se determinaron a través del modelo de Goodman.

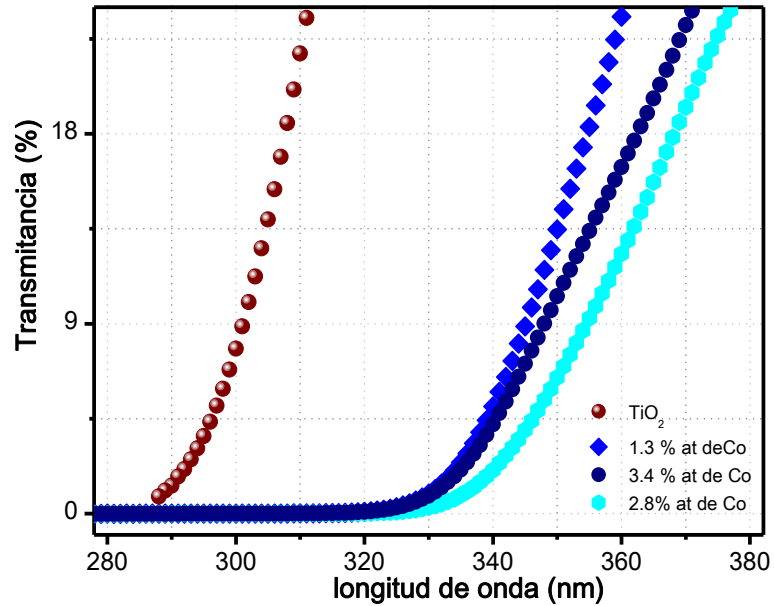


Figura 5.12. Efecto del contenido de Co en los espectros de UV-Vis comparándolos con el TiO₂

5.4-A Modelo de Goodman.

Para emplear el modelo de Goodman se trabajó únicamente con la región B del espectro mostrado en la [Figura 5.13](#), esta región corresponde a la zona de baja absorción o de interferencia, donde no existe transferencia electrónica entre bandas, a partir del espectro de transmitancia se obtuvieron los valores de las longitudes de onda correspondientes a las transmitancia máximas (T_M) y mínimas (T_m), a partir de las cuales se determinó el índice de refracción del material, considerando que el índice de refracción del aire es 1 y el del vidrio es 1.5 [105] donde el vidrio es el substrato de la película y el aire es el medio donde se encuentra la película. Empleando las ecuaciones descritas en el [capítulo 3](#), se encontró que las películas presentan un índice de refracción del orden de 2 a 2.5, del orden de lo reportado para una película de TiO₂ usada como referencia, la cual tiene un índice de refracción de 2.0 [106]. En lo que respecta al espesor, se obtuvieron espesores entre 200 y 250 nm, empleando el modelo de Goodman.

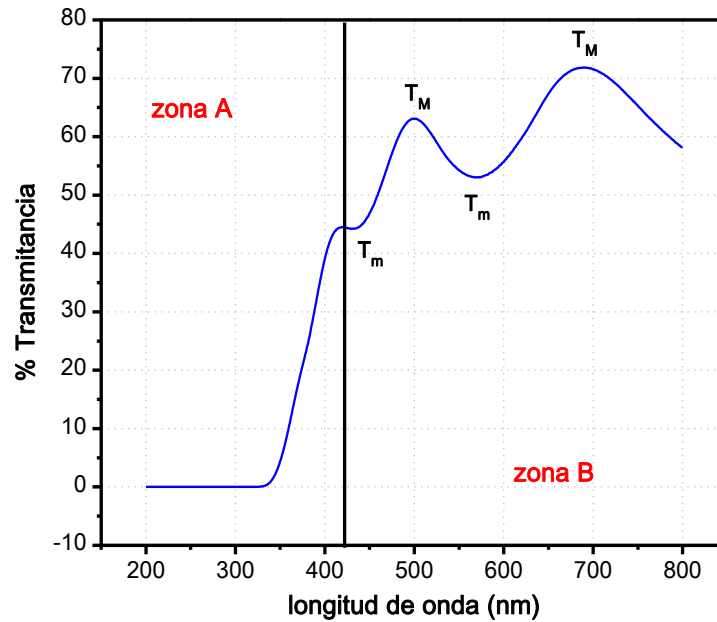


Figura 5.13. Espectro típico de transmittancia para una película de Co:TiO_2 , se presenta la zona de interferencia (zona B) y de transiciones electrónicas en el material (zona A).

5.4-B. Determinación de la brecha de banda prohibida (E_g)

La brecha de banda prohibida (E_g) de las películas de Co:TiO_2 obtenidas, se determinó empleando tres modelos empíricos diferentes basados en mediciones de espectroscopia UV-vis, los cálculos se realizaron analizando únicamente la región del espectro de transmittancia donde ocurren las transferencias electrónicas entre las bandas en el semiconductor. Cabe señalar, que estos modelos empíricos son para materiales amorfos, donde se tienen transiciones del tipo directo únicamente, sin embargo, en la literatura se ha reportado que el valor del ancho de banda directo es mayor al indirecto, por lo tanto el valor obtenido nos dará una idea del valor mayor del ancho de banda obtenido en un material cristalino que puede tener anchos de banda directos e indirectos.

5.4-B.1 Modelo de Tauc

En la [Figura 5.14](#) se presenta el gráfico de $(hv * \alpha)^{1/2}$ característico del modelo de Tauc como una función la energía del fotón (hv), a partir de este gráfico se realizó la regresión lineal en la zona más recta de la curva, obteniendo la ecuación de ésta, donde la extrapolación nos permite obtener el valor del ancho de banda prohibida con los datos de la pendiente (m) y la ordenada al origen (b) de la ecuación, determinando el valor de E_g suponiendo que $(hv * \alpha)^{1/2} = 0$, por lo tanto $E_g = -\frac{b}{m}$, como se muestra en la [Figura 5.14](#) para una película que contiene 3.4 % atómico de cobalto obteniendo un ancho de banda de 2.5 eV para una muestra que contiene

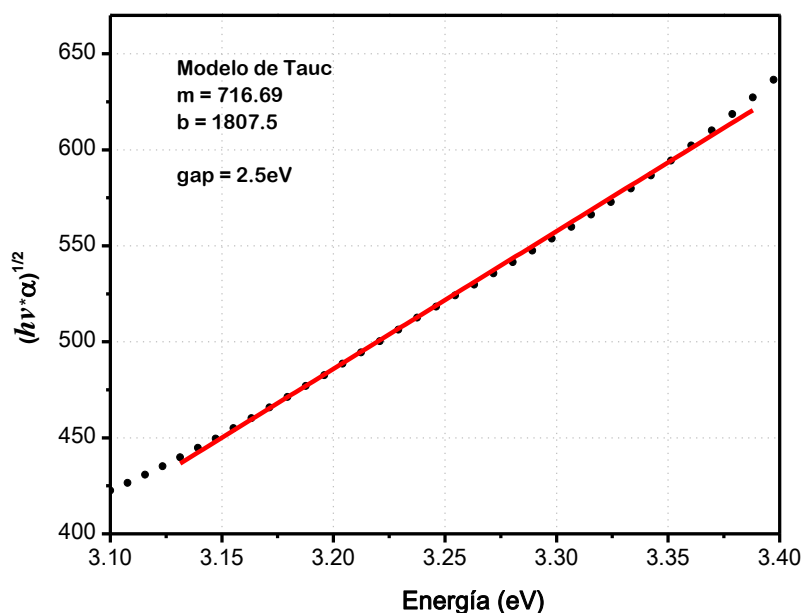


Figura 5.14 Ajuste lineal para determinar el ancho de banda prohibida a partir del modelo de Tauc.

5.4-B.2 Modelo de Sokolov

El gráfico correspondiente al modelo de Sokolov se muestra en la [Figura 5.15](#), este consiste en graficar el producto $(hv * \alpha)^{1/3}$ como una función de la energía del fotón (hv), el ancho de banda prohibida se obtiene realizando la regresión lineal en la zona más recta del gráfico y por medio de una extrapolación considerando $(hv * \alpha)^{1/3} = 0$, se determinó

un valor de ancho de banda prohibida de 2.1 eV, este valor es 0.4 eV inferior al valor calculado por el modelo de Tauc.

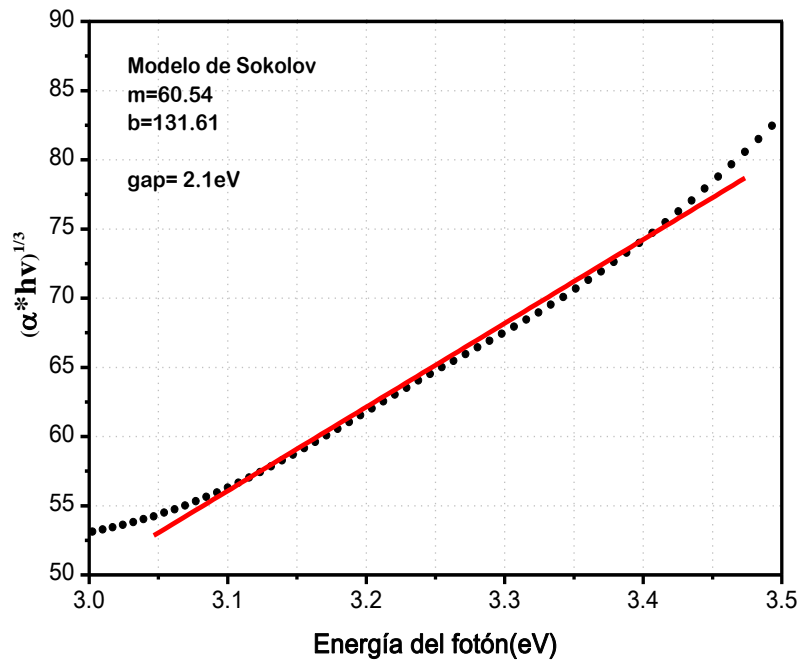


Figura 5.15 Ajuste lineal para determinar el ancho de banda prohibida a partir del modelo de Sokolov.

5.4-B.3 Modelo de Cody

La [Figura 5.16](#) corresponde al gráfico del modelo de Cody, para la determinación del ancho de banda prohibida se grafica el cociente $(\alpha/h\nu)^{1/2}$ como una función de la energía del fotón ($h\nu$) y se considera la zona más recta de la curva, la extrapolación lineal de esta recta, considerando que $(\alpha/h\nu)^{1/2} = 0$ corresponde al ancho de banda prohibida, obteniendo un valor de 2.3 eV, teniendo diferencias de cerca de 0.2 eV con los modelos de Tauc y Sokolov.

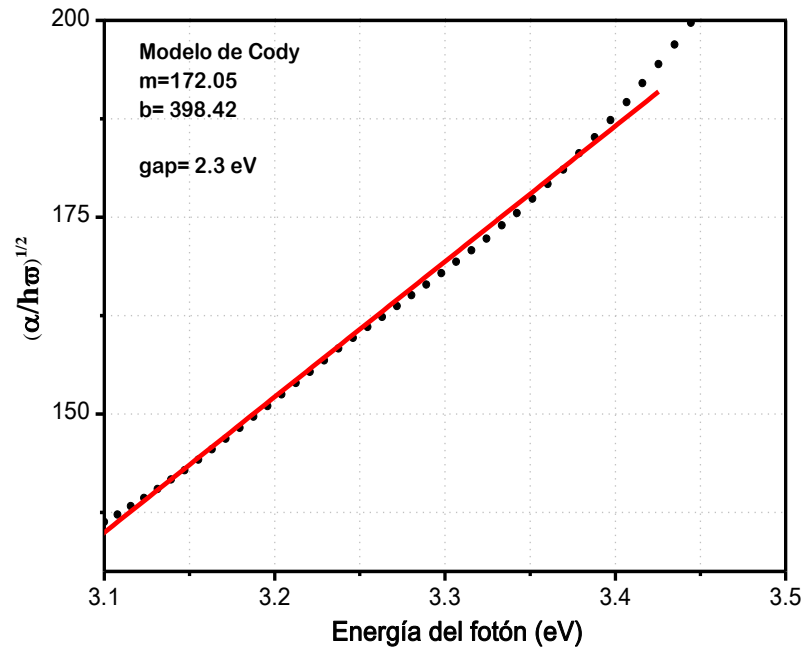


Figura 5.16 Ajuste lineal para determinar el ancho de banda prohibida a partir del modelo de Cody.

5.4-B.4 Modelo de Kubelka-Munk

El modelo de Kubelka Munk, está basado en mediciones de reflectancia difusa, lo que lo hace independiente del espesor, en comparación con los determinados a partir de transmitancia. La [Figura 5.17](#) muestra el espectro de reflectancia difusa para una película de Co:TiO₂ con un contenido de cobalto de 5 % atómico.

Se determinó el ancho de banda prohibida, construyendo un gráfico de $(h\nu * \alpha)^{1/2}$ como una función de la energía del fotón ($h\nu$) [Figura 5.18](#), a partir de este gráfico se realizó una regresión lineal de la región más recta de esta curva y mediante una extrapolación considerando $(h\nu * \alpha)^{1/2} = 0$, se obtiene la intersección con el eje de las abscisas que corresponde al valor del ancho de banda prohibida de las películas. El análisis estadístico de los valores obtenidos para los diferentes modelos da un valor de 2.3 ± 0.14 eV para la muestra de Co:TiO₂ con 5 % atómico de Co.

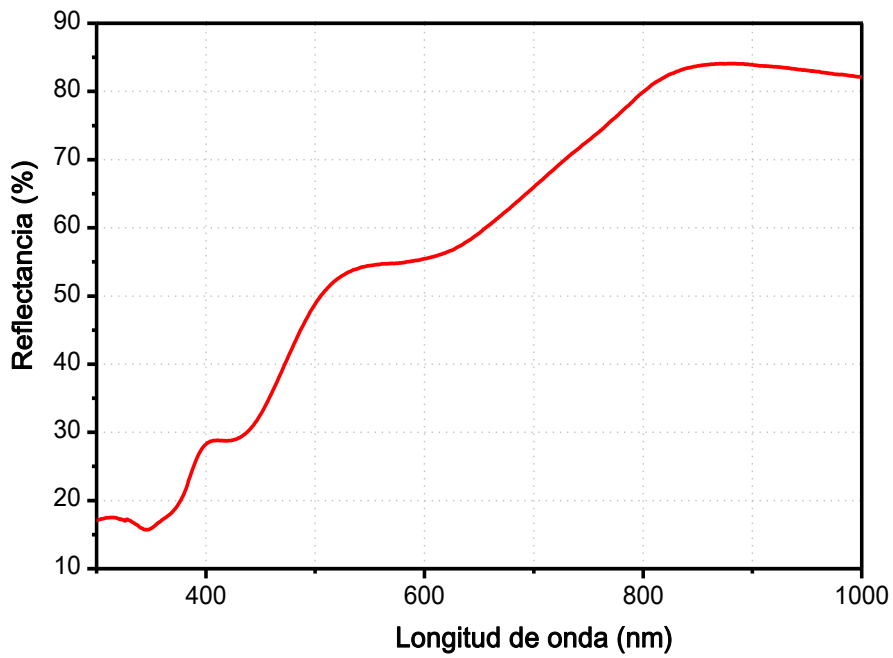


Figura 5.17. Espectro de Reflectancia difusa para una película de CoTiO₂

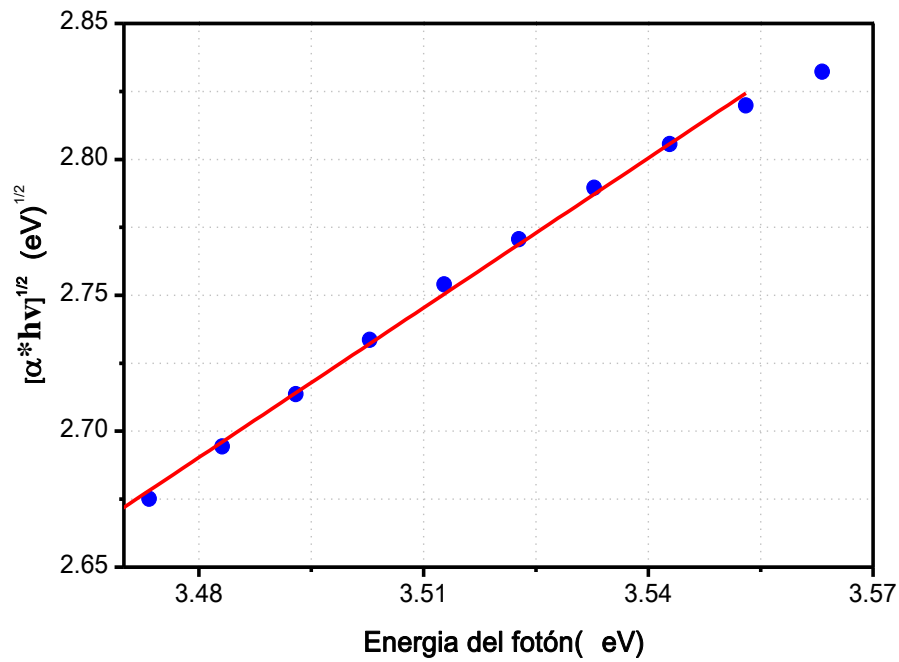


Figura 5.18. Ajuste lineal para determinar el ancho de banda prohibida a partir del modelo de Kubelka Munk

Para observar el efecto del contenido de cobalto sobre las propiedades ópticas se construyó un gráfico colocando los valores obtenidos para el ancho de banda prohibida a partir de los diferentes modelos empíricos como una función del contenido de cobalto obtenido por medio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la [Figura 5.19](#), se puede observar que al incorporar cobalto el ancho de banda prohibida disminuye de valores de 3.2 eV correspondiente al TiO_2 , hasta valores de 2 eV, estos valores muestran de manera clara, que la incorporación de cobalto permite obtener un material que puede absorber luz con longitudes de onda de hasta 620 nm, correspondiente a la región rojo del espectro óptico, lo cual sugiere que estos materiales pueden presentar un buen desempeño en pruebas de fotodegradación empleando luz visible.

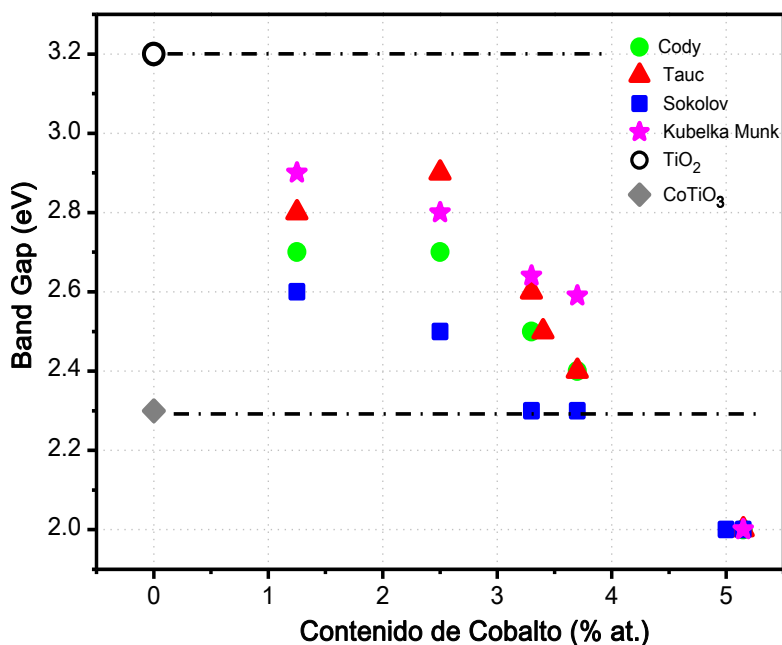


Figura 5.19 Efecto del contenido de cobalto sobre el ancho de banda prohibido

Antes de reportar un valor de ancho de banda prohibida para las películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ es necesario establecer qué modelo o modelos empíricos se ajustan mejor a los datos experimentales de acuerdo a las restricciones propias de cada uno de ellos, en la [Figura](#)

5.19 se presentan los valores de E_g empleando diferentes modelos empíricos, la mayor diferencia se encuentra entre los valores obtenidos por el modelo de Sokolov respecto a los demás, llegando a diferencias de hasta 0.5 eV, esto se le atribuye a que el modelo de Kubelka Munk, Cody y Tauc, suponen bandas parabólicas de estados extendidos, lo cual sugiere que para el caso en particular de las películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ los datos experimentales se ajustan a bandas parabólicas [107], mostrando similitudes entre cada uno de ellos aun cuando estos se realizan a partir de mediciones de reflectancia difusa (Kobelka Munk) o transmitancia (Tauc y Cody), por lo tanto estos modelos permiten determinar de manera adecuada el ancho de banda prohibida del $\text{Co}:\text{TiO}_2$. De los modelos presentados y debido a la opacidad de la película, podemos concluir que el mejor método es el de Kubelka Munk que trabaja con reflectancia difusa y existe una diferencia mínima con los resultados obtenidos con el modelo de Tauc.

La disminución del ancho de banda prohibida en los materiales obtenidos mostrada en Figura 5.19, es el resultado de producir niveles de energía adicionales entre la banda de valencia y la banda de conducción en el semiconductor; al introducir defectos en la red de TiO_2 , en forma de vacancias de oxígeno y cationes intersticiales de Co, de tal manera que estos defectos actuarán como sitios donadores o aceptores de electrones como se observa en la Figura 5.20 [108].

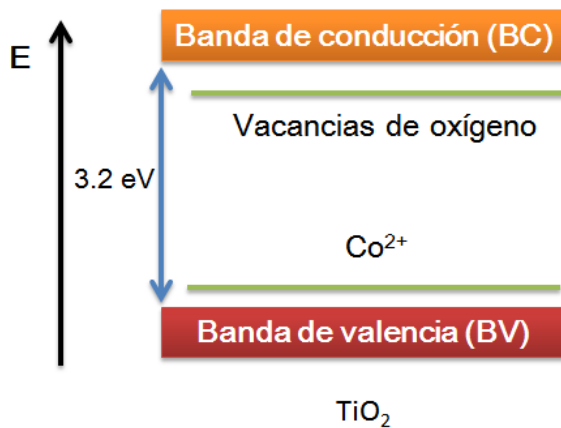


Figura 5.20 Efecto de la incorporación del Co en el valor del ancho de banda prohibida del TiO_2 .

5.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ESPESOR

5.5-A Propiedades eléctricas

Debido a que estos materiales se van a emplear como electrodos dentro de una celda electroquímica, es necesario que los materiales se encuentre soportados en substratos conductores, sin embargo, se decidió analizar previamente las propiedades eléctricas de las películas de Co:TiO₂. La [Figura 5.21](#) presenta un gráfico de corriente (I) voltaje (V), obtenido a partir del modelo de cuatro puntas para una película de Co:TiO₂ con 5 % at. de Co, las cuales presentan un comportamiento óhmico, por lo tanto el ajuste lineal de los datos obtenidos nos permitirá obtener la pendiente de la recta que corresponde al valor de la resistencia del material.

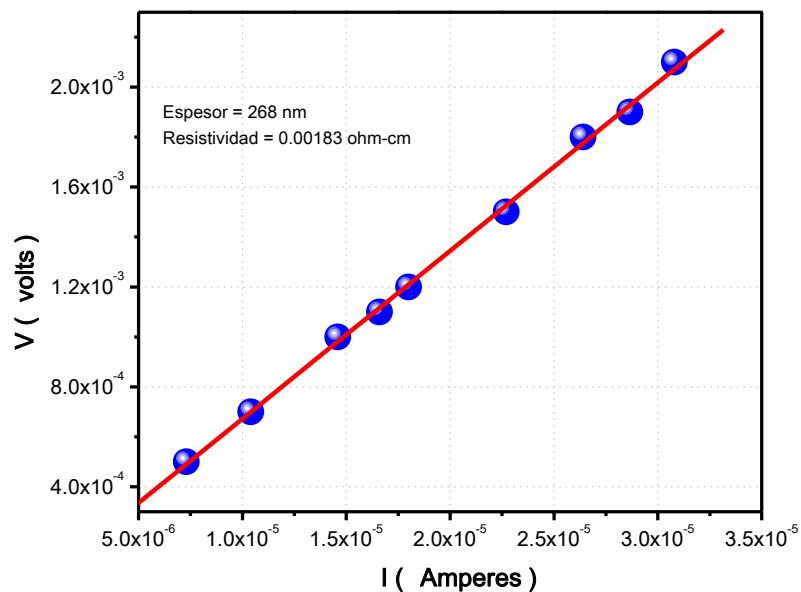


Figura 5.21. Gráfico de corriente voltaje obtenido mediante la técnica de cuatro puntas.

Al igual que en las propiedades ópticas es importante observar el efecto del contenido de cobalto en las propiedades eléctricas del material por lo que se construyó un gráfico de la resistividad de las películas en función del contenido de cobalto. En la [Figura 5.22](#) se observa que la resistividad del TiO₂ disminuye cerca de 10 órdenes de magnitud

considerando que la resistividad teórica del TiO_2 es de 1×10^{12} ohm-cm [109] y los valores obtenidos llegan hasta valores de 1.7×10^{-3} ohm-cm, donde la conductividad de nuestro material puede ser atribuida a las vacancias de oxígeno que de manera global incrementan la conductividad iónica de las películas permitiendo que estas sean conductoras en comparación con la del TiO_2 que presenta pocas deficiencias de oxígeno. A partir de los valores calculados por la técnica de las cuatro puntas, se pudo establecer que los materiales obtenidos no requieren de un substrato conductor para emplearse como electrodo en una celda electroquímica, por lo tanto se procedió a realizar los ensayos electrocatalíticos empleando estas películas.

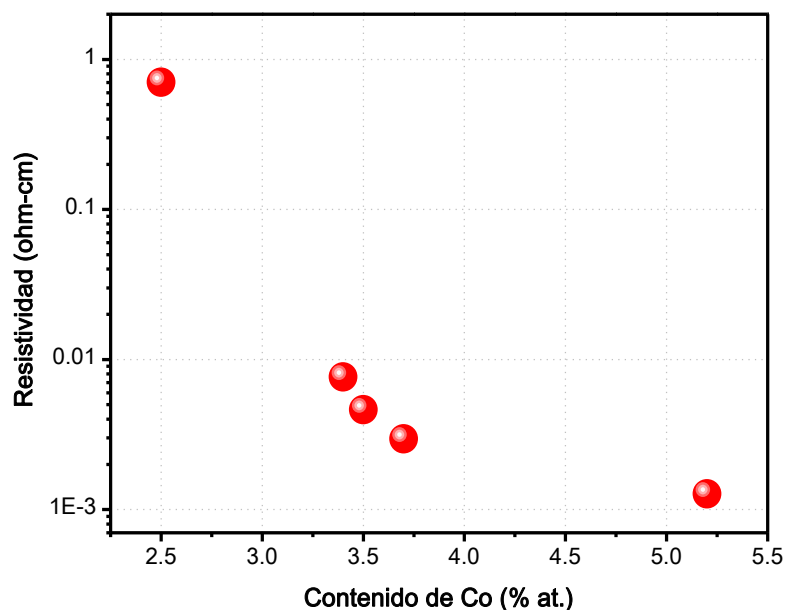


Figura 5.22. Efecto del contenido de cobalto en la resistividad de las películas de Co:TiO_2

El resultado de modificar las propiedades eléctricas del TiO_2 es producto de alterar la configuración electrónica del TiO_2 ($\text{Co } 3d - \text{O } 2p - \text{Ti } 3d$), modificando el orbital 3d del titanio, el cual es responsable de las propiedades catalíticas en el óxido de titanio (ver Figura 5.23), dando lugar a una hibridación entre la banda de conducción del TiO_2 y los

estados t_{2g} del Co lo que permite alinear el spin del Co alterando las propiedades eléctricas del TiO_2 (conductividad).

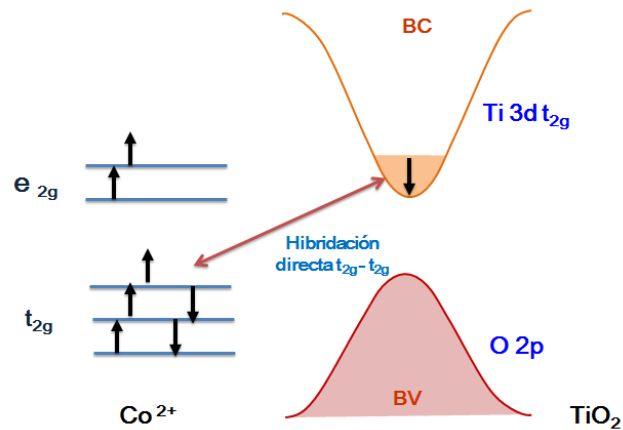


Figura 5.23. Diagrama esquemático de la estructura de bandas, mostrando la hibridación directa entre los estados t_{2g} de los orbitales $3d$ del Ti y Co [110]

5.5-B Espesor

Los cálculos realizados donde se involucra el espesor del material dejan en claro la importancia de conocer esta propiedad en las películas, por tal motivo el espesor se determinó por la técnica de perfilometría. La [Figura 5.24](#), muestra un escalón para una película delgada de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ obtenido por perfilometría, donde podemos observar que el espesor del material es de aproximadamente 200 nm., este valor es similar a los calculados por el modelo de Goodman para las diferentes películas. Cabe señalar que el espesor de las películas no se alteró con el contenido de cobalto y se mantuvo en el orden de los 200 nm. debido a que el espesor depende del tiempo de depósito el cual fue de 60 minutos en todas las síntesis.

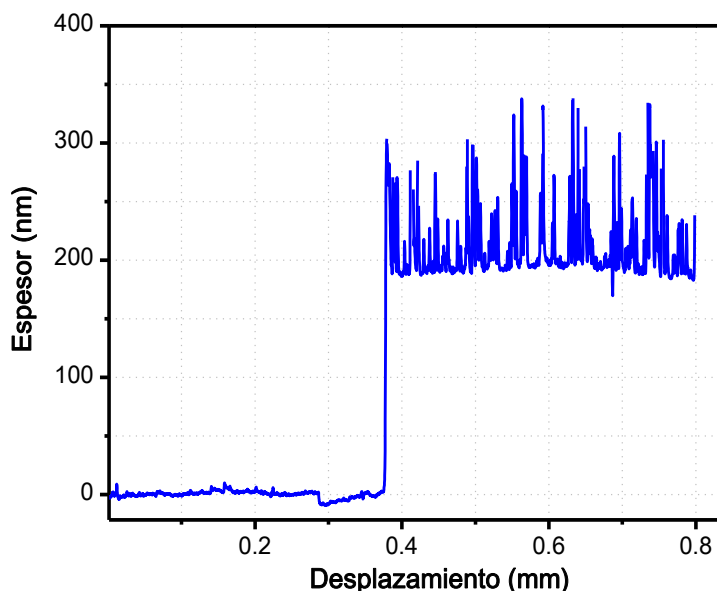


Figura 5.24. Escalón de una película delgada de Co:TiO₂ obtenido por perfilometría.

5.6 PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS

El desempeño fotocatalítico de las películas se evaluó con pruebas de degradación de diversas moléculas orgánicas entre ellas colorantes y analgésicos, para ello se empleó como fuente de irradiación una lámpara que emite en dos longitudes de onda diferentes una correspondiente a la región UV (254 nm) y otra a la visible (404 nm).

5.6-A. Degradación fotocatalítica de colorantes

En la degradación del verde de malaquita (VM) se siguió la banda de absorción en 619 nm característica de este colorante, donde la intensidad está relacionada con la concentración del colorante en la solución, permitiendo determinar el porcentaje de degradación de la molécula al emplear los fotocatalizadores después de irradiar con cada una de las longitudes de onda, luz UV (254 nm) y luz visible (404 nm) establecidas de la sección anterior, para lo cual se tomaron alícuotas cada 15 minutos de reacción. En la Figura 5.26 se muestra el grado de degradación del verde de malaquita (VM) como una función del tiempo de reacción, al irradiar con luz ultravioleta (254 nm) las películas de Co:TiO₂ con diferente contenido de cobalto, empleando como referencia una película de

TiO₂ y el proceso de fotólisis; de manera general, se observa que las películas de TiO₂ que contienen cobalto presentan un mejor desempeño fotocatalítico en comparación con la de TiO₂, destacando la película que contiene 2.8 % atómico de cobalto, permite degradar casi al 100% la solución de 10 μmol/l de VM después de 2 horas de reacción, mientras que para la película sin cobalto se logra una conversión apenas del 66 %.

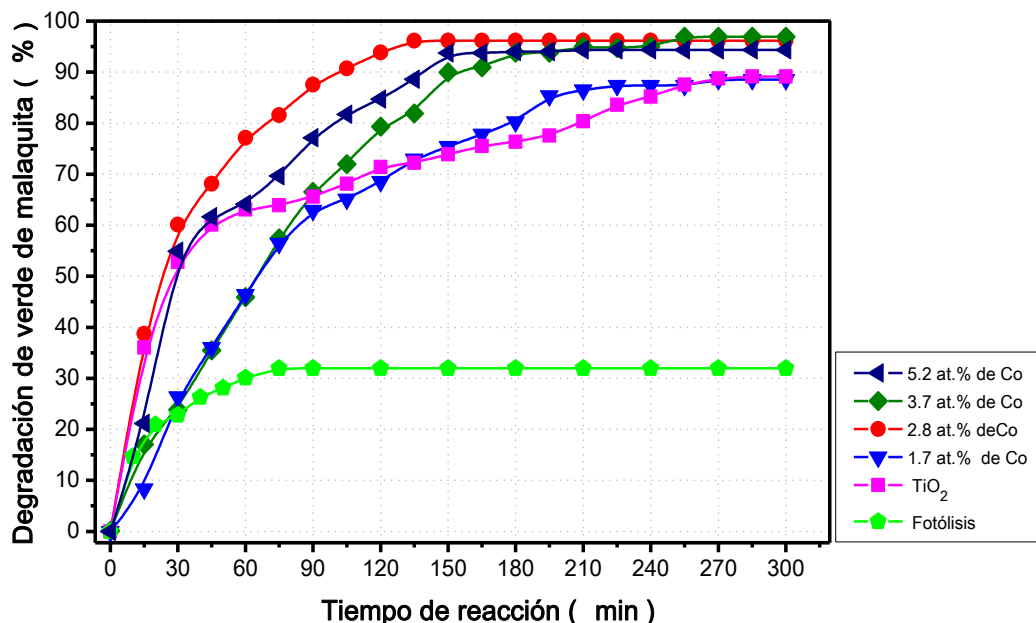


Figura 5.26. Degradación fotocatalítica de verde malaquita de 10 μmol/l irradiando con una longitud de onda de 254 nm.

En la [Figura 5.27](#) se muestra el grado de degradación del verde de malaquita (VM) como una función del tiempo de reacción, en el cual se aprecia que cuando se usa radiación visible (404 nm) para la excitación, se disminuye drásticamente la respuesta catalítica de las películas de Co:TiO₂. En este caso, otra vez la muestra con 2.8 % atómico de cobalto alcanza el grado de conversión más alto, degradando aproximadamente el 60 % de la solución después de 2 horas de reacción. Además, para todas las muestras que contienen cobalto la degradación se alcanza más rápidamente que para el catalizador de TiO₂

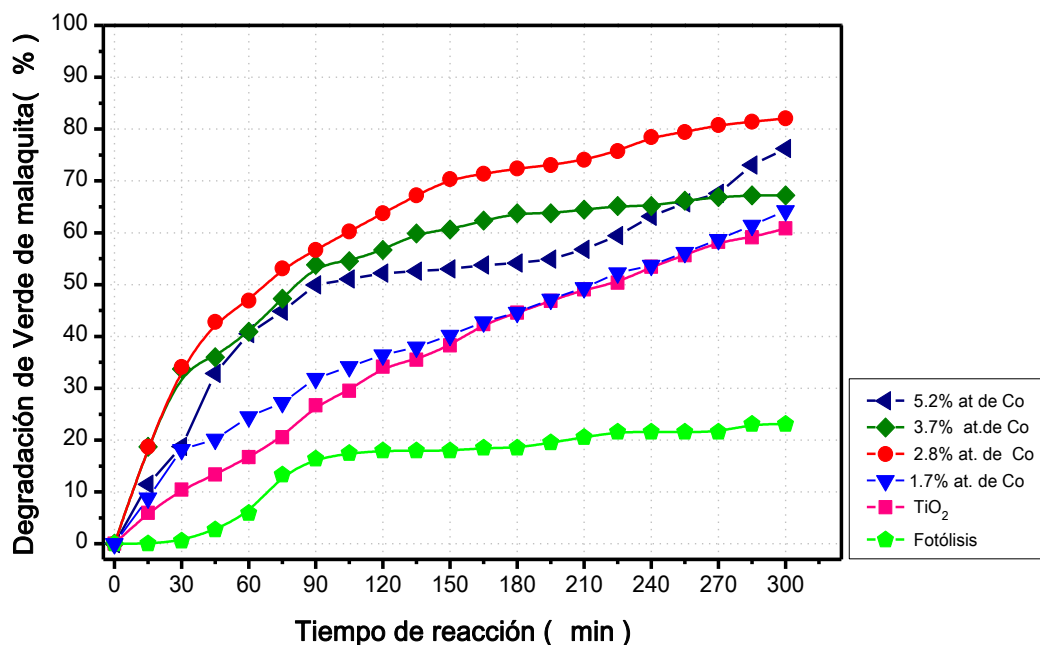


Figura 5.27. Degradación fotocatalítica de verde malaquita de 10 µmol/l irradiando con una longitud de onda de 404 nm.

5.6-B. Degradación fotocatalítica de fármacos

Los fármacos representan compuestos orgánicos con anillos bencénicos, los cuales son difíciles de eliminar por métodos químicos, por lo tanto se considera utilizar el proceso de degradación fotocatalítica empleando las películas de Co:TiO₂ para degradar los analgésicos naproxeno y diclofenaco.

5.6-B.1 Degradación de diclofenaco

En la degradación del diclofenaco (DFC) se siguió la banda de absorción en 275 nm, empleando la misma metodología que para el VM. En la [Figura 5.29](#), se observa el grado de degradación fotocatalítica del diclofenaco en función del tiempo de reacción, irradiando con la fuente de luz UV (254 nm). En este gráfico se observa un comportamiento similar al que se presenta cuando se degrada la solución del verde de malaquita, las películas de Co:TiO₂ presentan una mejor respuesta que la película de TiO₂, siendo nuevamente la muestra con 2.8 % atómico de Co el catalizador que promueve un mejor porcentaje de

conversión, degradando casi el 54 % del diclofenaco después de 3 horas de irradiación, mientras que para el proceso de fotólisis apenas se alcanza el 20 % de degradación.

En la [Figura 5.30](#), se presenta el grado de degradación fotocatalítica del diclofenaco empleando la fuente de luz visible (404 nm), obteniendo un grado de degradación menor al presentado cuando se irradia con luz UV, teniendo que el contenido de cobalto no influye de manera clara en las propiedades fotocatalíticas de las películas obtenidas, salvo la muestra que tiene 2.8 % atómico de cobalto, la cual se sale de la tendencia del resto de las muestras que presentan un comportamiento similar, esta película logra una conversión del 40 % ligeramente mejor que las otras películas preparadas.

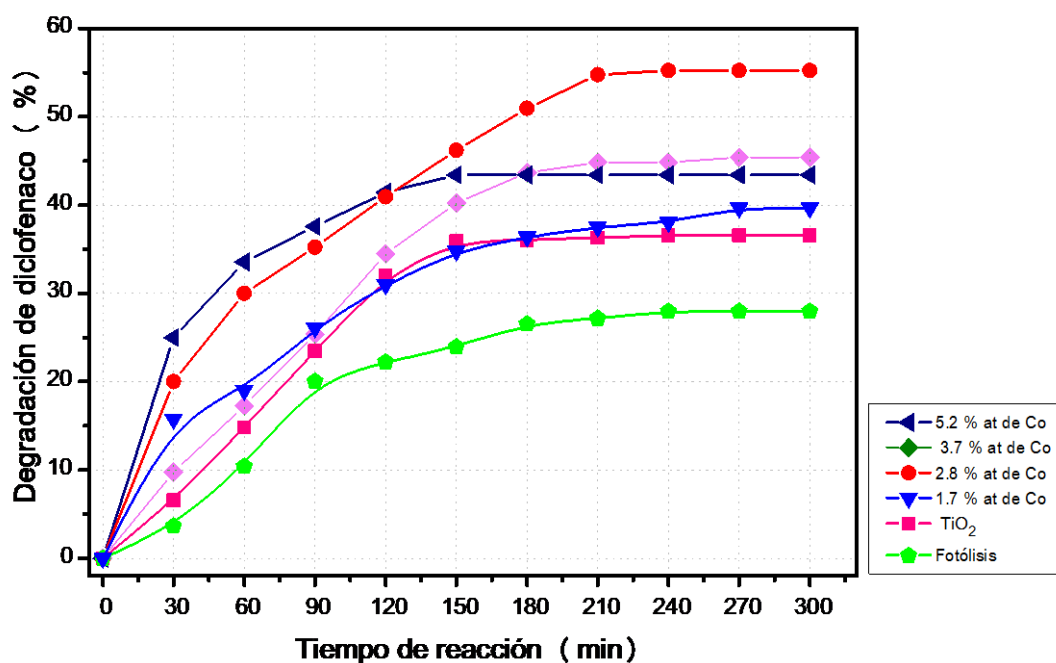


Figura 5.29. Degradación fotocatalítica de diclofenaco irradiando con una longitud de onda de 254 nm.

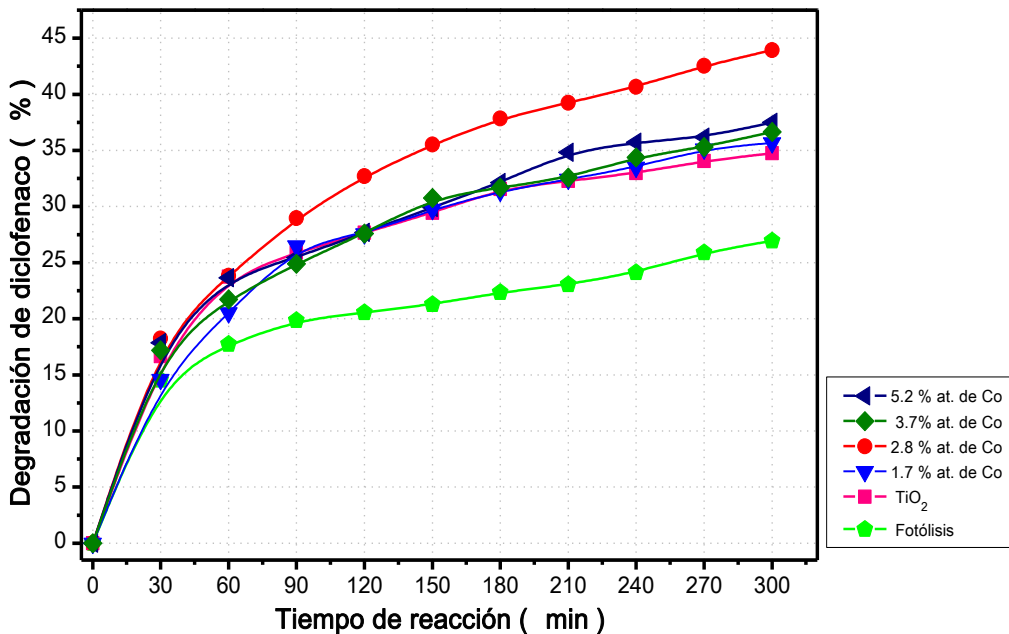


Figura 5.30. Degradación fotocatalítica de diclofenaco irradiando con una longitud de onda de 404 nm.

5.6-B.2 Degradación de naproxeno

Otra molécula empleada en la industria farmacéutica, usada en la evaluación catalítica de las películas de Co:TiO₂ fue el naproxeno. En la [Figura 5.31](#), se muestra el grado de degradación fotocatalítica de una solución de naproxeno proveniente de una industria farmacéutica en función del tiempo de reacción, irradiando con una fuente de luz UV (254 nm), para la película con 2.8 % atómico de cobalto la degradación presenta un porcentaje de conversión alto (30 %) comparado con el TiO₂, durante los primeros 30 minutos de la reacción, para posteriormente alcanzar un valor constante después de los 90 minutos de la reacción, teniendo así que la degradación del naproxeno depende fuertemente del contenido de cobalto en las películas.

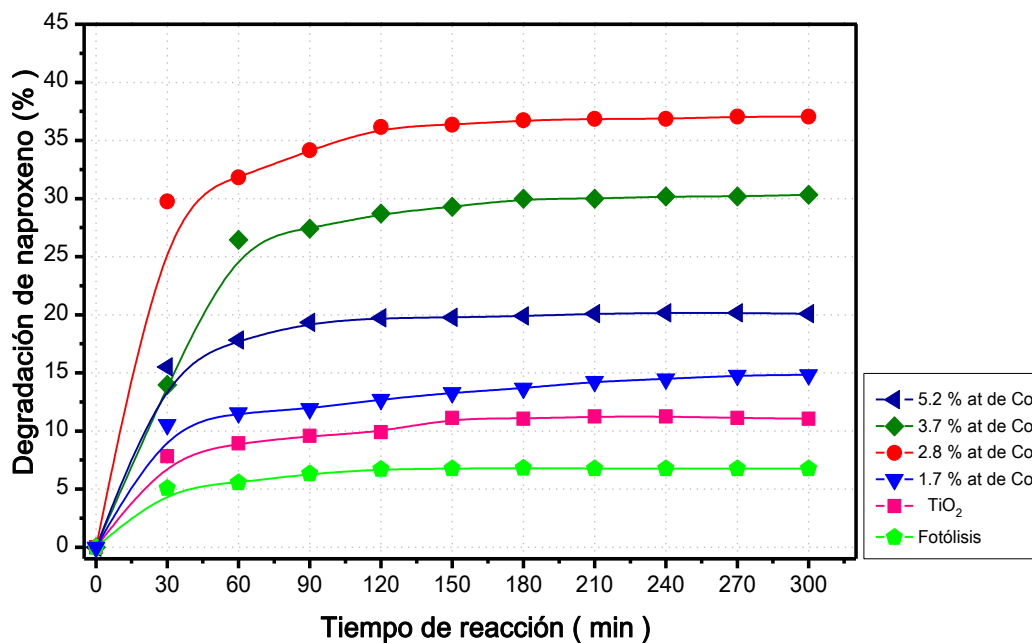


Figura 5.31. Degradación fotocatalítica de naproxeno irradiando con una longitud de onda de 254 nm.

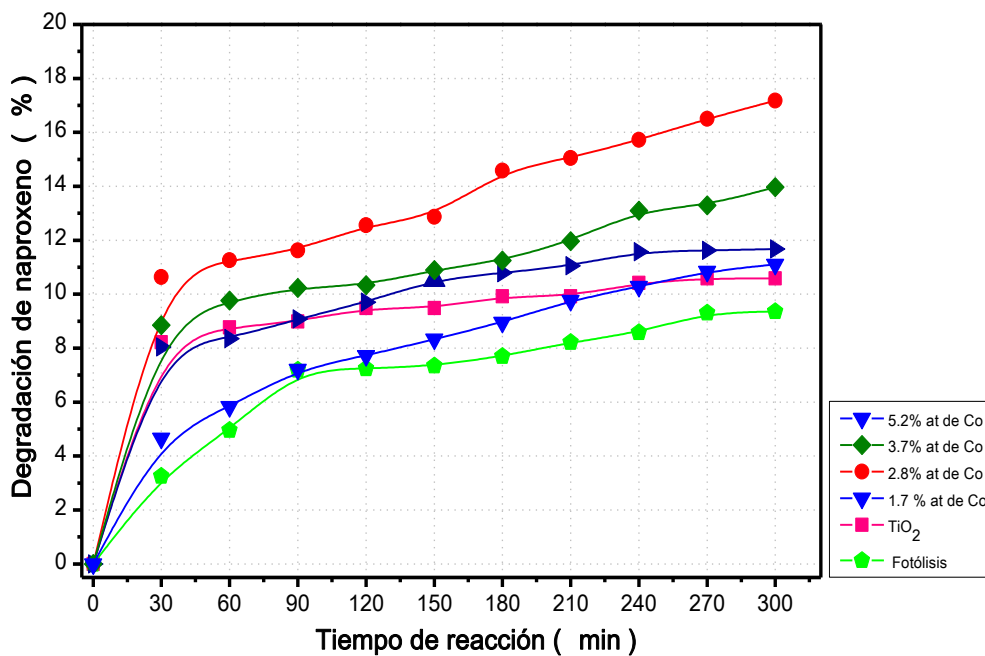


Figura 5.32. Degradación fotocatalítica de naproxeno irradiando con una longitud de onda de 404 nm.

Para el caso de la molécula de naproxeno, a partir de la Figura 5.32 se puede observar que el grado de conversión fotocatalítica al irradiar con la fuente luz visible (404 nm)

depende fuertemente de la cantidad de cobalto incorporado en los fotocatalizadores, irradiando ya sea con luz ultra violeta o visible, pues la tendencia es similar en ambos casos, aunque al emplear la fuente de luz visible (404 nm) se disminuye en un 50 % el porcentaje de degradación con respecto al obtenido al irradiar con luz ultravioleta.

Estos resultados se pueden atribuir a una combinación sinérgica de un ancho de banda prohibida menor, con la fracción más alta de CoTiO_3 en la película. Como el CoTiO_3 presenta un ancho de banda prohibida de 2.3 eV [111] por debajo del valor del TiO_2 3.2 eV, le permite absorber longitudes de onda mayores para formar un par electrón hueco, induciendo la formación de otro par electrón-hueco en el TiO_2 al transferirle electrones (ver Figura 5.28), esto permite que de manera general las películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ aprovechen longitudes de onda correspondientes a la región visible, para llevar a cabo las reacciones de degradación fotocatalítica.

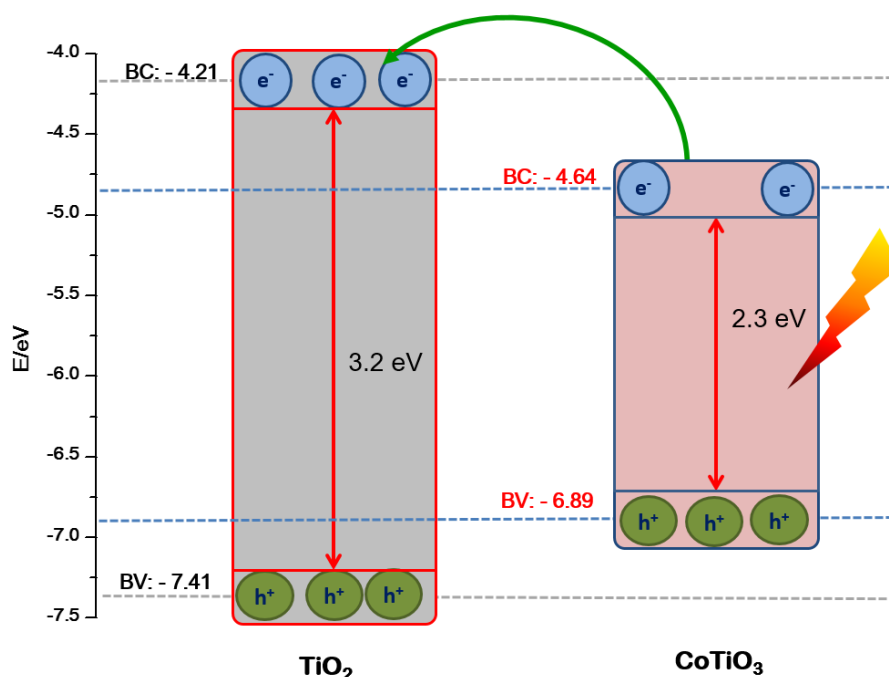


Figura 5.28. Formación del par electrón (e^-)- hueco (h^+) en el CoTiO_3 inyectando electrones a la partícula de TiO_2 .

La actividad fotocatalítica de las películas de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ al emplear radiación ultravioleta se ve mejorada, lo cual se le puede adjudicar a la presencia del cobalto en el TiO_2 [112], que

se comporta como una trampa de electrones reduciendo el tiempo de recombinación por electrón-hueco, provocando la formación de un espacio de carga permanente al introducir cationes intersticiales, cuyas fuerzas eléctricas mejoran la eficiencia de la separación de los pares electrón-hueco (ver Figura 5.39), y la inhibición de su recombinación durante la migración de éstos hacia el TiO_2 , intensificando su actividad fotocatalítica.

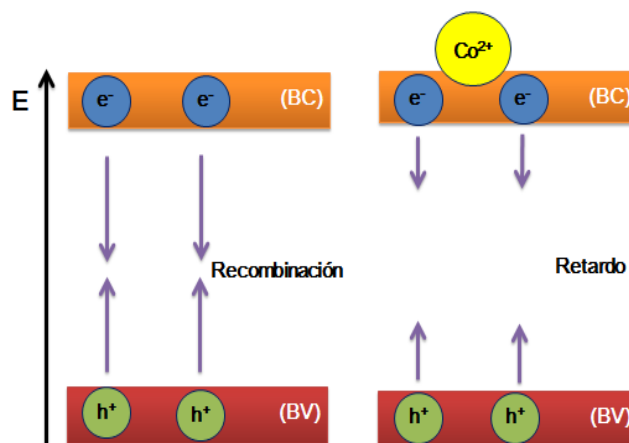


Figura 5.3. Carga permanente del cobalto sobre la banda de conducción en el TiO_2

Comparando los resultados obtenidos con lo reportado en la literatura se puede establecer lo siguiente para cada una de las moléculas empleadas:

Verde de malaquita (VM): entre los diferentes catalizadores empleados para degradar al (VM) utilizando luz UV (254 nm), se encuentran el ZnO [113] que logra una conversión del 90 % en 180 minutos de reacción y el $\text{BaO}_3\text{TiO} \cdot \text{SrO}_3\text{TiO}$ [114] que alcanza una degradación del 60 % después de 60 minutos de reacción; mientras que el $\text{Co}:\text{TiO}_2$ con 2.8 % at. de Co obtenido en este trabajo llega al 82 % de degradación en 60 minutos y al 90 % a los 100 minutos de reacción, mostrando que los materiales obtenidos presentan resultados relevantes al emplearse como fotocatalizadores en la eliminación del (VM) al irradiarse con luz UV.

Al irradiar con luz visible (404 nm) para degradar el VM, se encuentran reportes empleando concentraciones de H_2O_2 y radicales de Fe (III) [115] que permiten alcanzar porcentajes

de degradación del 60% después de 60 minutos de reacción, mientras que para las películas de Co: TiO₂ con 2.8% at. de Co se alcanza un 50 % de conversión después de 60 minutos de reacción, sin la necesidad de adicionar agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno, reflejando la efectividad de los catalizadores de Co:TiO₂ en la remoción del VM empleando longitudes de onda correspondientes a la parte visible.

Naproxeno (NP): Actualmente se conoce que uno de los mejores catalizadores para eliminar analgésicos presentes en el agua son las hidrotalcitas de Mg-Al, las cuales llegan a degradar cerca del 70% del naproxeno a una concentración de 0.5 µg/l después de 5 horas de reacción empleando luz ultravioleta [116], mientras que para una muestra de Co:TiO₂ con 2.8 % at de Co obtenida en este trabajo de investigación irradiada con luz UV se logra degradar 40 % de una solución real de agua residual proveniente de una industria farmacéutica que contiene naproxeno con una concentración aproximada de 300 µmol/l, posicionando a nuestros catalizadores como una opción viable para dicho fin, tomando en cuenta además el desempeño fotocatalítico obtenido por nuestra referencia que es el TiO₂ y el proceso natural de fotólisis.

Por otra parte, es importante considerar los trabajos de la literatura que establecen al naproxeno como una molécula no biodegradable al presentar una vida media de entre 119 a 228 días [117] en la superficie del agua, siendo uno de los fármacos con mayor persistencia en el ambiente y que implican un mayor interés para su degradación mediante procesos de fotocatalisis heterogénea, situando a nuestros fotocatalizadores (películas de Co:TiO₂) como una alternativa prometedora para eliminar esta fármaco de las aguas residuales [118].

Diclofenaco (DFC): En lo que respecta a su remoción del agua, la mayor parte de los trabajos se basan en la combinación de procesos catalíticos tales como: fotocatalisis heterogénea con luz UV empleando TiO₂ en presencia de H₂O₂ y O₃ logrando degradar 70% de DFC en 5 horas de reacción [119]; proceso foto-electrocatalíticos empleando

TiO₂/SiO₂/Fe₂O₃ en luz UV que logran degradar cerca del 60 % del DFC con una concentración de 0.1 mol/l después de 30 min de reacción [120]; mientras que para los materiales obtenidos en este trabajo de tesis se alcanza cerca del 40% de degradación después de 5 horas de reacción sin emplear ningún proceso adicional más que el proceso fotocatalítico, mostrando la efectividad de nuestros materiales dentro de los procesos de eliminación del DFC.

5.7 PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS

5.7-A Voltamperometría cíclica

Antes de iniciar la evaluación electrocatalítica de las películas delgadas de Co:TiO₂ empleadas como electrodos en las reacciones de reducción (RRO) y desprendimiento (RDO) de oxígeno, se determinaron los parámetros de operación para la región anódica, catódica y la región capacitiva donde no existen reacciones farádicas, realizando barridos de potencial, ampliando la ventana de análisis en intervalos de 100 mV hasta obtener un voltamperograma en el cual se identificaron los rangos de operación para las reacciones de interés, sin dañar la superficie del material con el sobre potencial aplicado.

En la [Figura 5.34](#), se presenta un voltamperograma cíclico, donde se definen los intervalos de operación para cada una de las reacciones; para la parte capacitiva se determinó que aplicando una diferencia de potencial entre 0 y 900 mV no se generan reacciones redox, mientras que a partir de 900 hasta 1600 mV se lleva a cabo la reacción de oxidación por lo tanto esta será la región anódica para el estudio de la (RDO), para la parte catódica se observó que a partir de 0 a -1000mV se lleva a cabo la reacción de reducción correspondiente a la parte catódica, para el estudio de la (RRO).

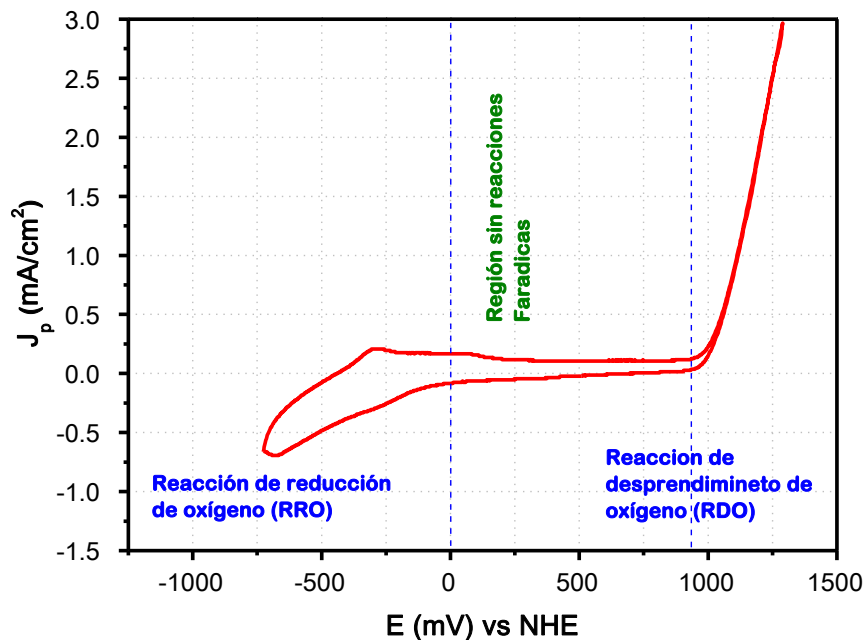


Figura 5.34. Parámetros de operación del electrodo de Co:TiO₂, para la región anódica y catódica determinado en KOH 0.5 M.

5.7-A.1 Capacitancia de la doble capa electroquímica

A partir de lo observado en la [Figura 5.34](#) se realizó el estudio de la región donde no ocurren reacciones Farádicas, con la finalidad de determinar la capacitancia de la doble capa electroquímica en las películas delgadas de Co:TiO₂, para ello se hicieron voltamogramas cíclicos entre 200 y 300 mV, obteniendo un voltamograma cíclico de forma simétrica, característico de un comportamiento capacitivo como se observa en la [Figura 5.35](#); la velocidad de barrido máxima utilizada para los electrodos fue de 90 mV/segundo, debido a que a velocidades de barrido mayores, el voltamperograma pierde su simetría y con ello su comportamiento capacitivo.

De la gráfica de carga-descarga ([Figura 5.35](#)) se construyó un gráfico de densidad de corriente obtenida a un potencial de 250 mV, como un función de la velocidad de barrido

empleada (ver Figura 5.36), posteriormente se hizo una regresión lineal de estos valores, para obtener la pendiente, que corresponde al valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica, logrando capacitancias del orden de $3 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$, de la literatura se sabe que las unidades de capacitancia son valores pequeños por lo que se reportan como microfaradios, los valores obtenidos para nuestro material se encuentran en el orden de los reportados para el óxido de titanio que corresponden a $60 \mu\text{F/cm}^2$ [121].

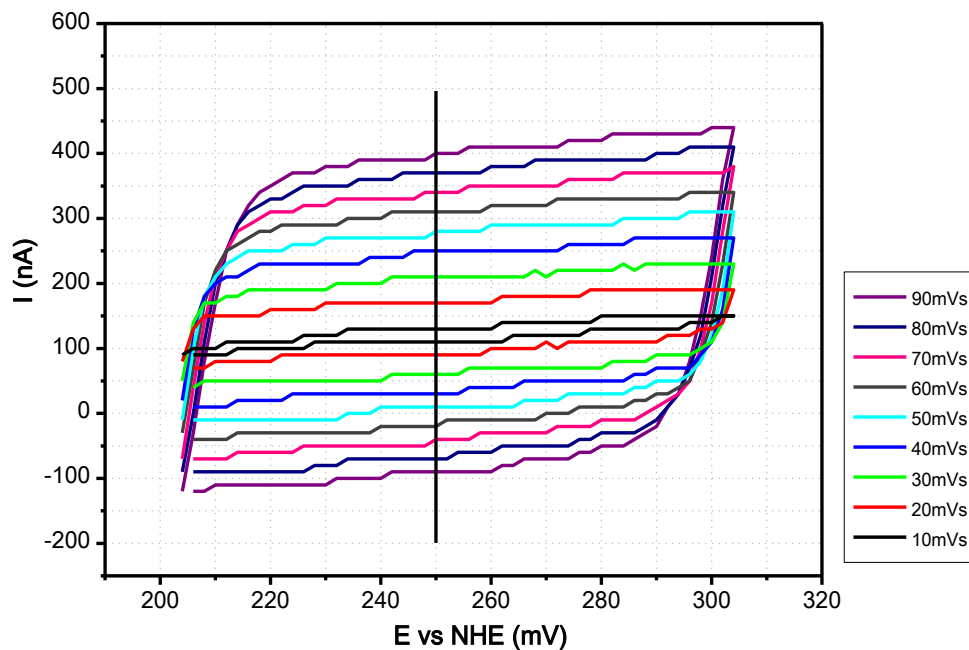


Figura 5.35. Gráfico de carga-descarga a diferentes velocidades de barrido para un electrodo de Co:TiO_2

Es importante destacar que la capacitancia de la doble capa electroquímica representa la energía que requiere un electrón para pasar del electrodo al electrolito y producir una reacción. Siendo el objetivo de un electrocatalizador emplear la menor cantidad de energía, es deseable que la capacitancia sea lo más pequeño posible.

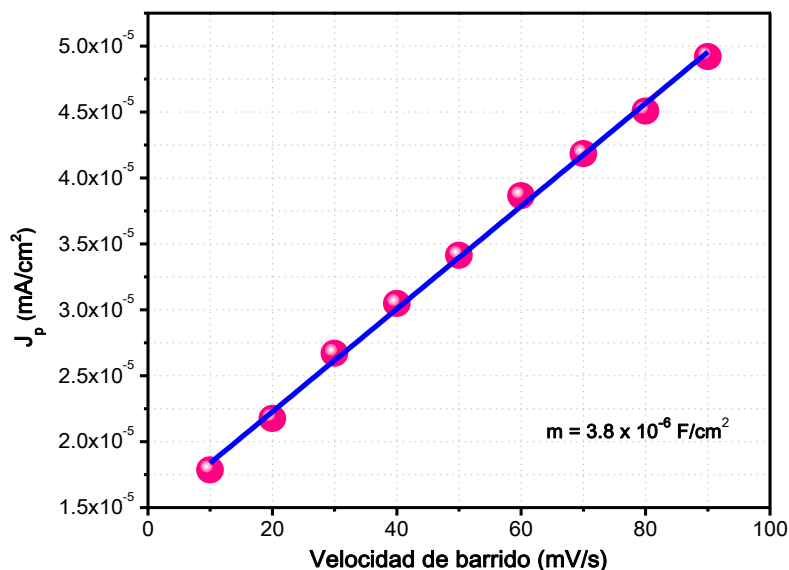


Figura 5.36. Densidades de corriente en función de la velocidad de barrido para un electrodo de $\text{Co}:\text{TiO}_2$

En la [Figura 5.37](#), se muestra el efecto del contenido de cobalto sobre la capacitancia obtenida para este material, donde se puede apreciar que mientras se incrementa el contenido de cobalto la capacitancia alcanza un valor mínimo de $3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ requiriendo menor energía para transferir electrones hacia el electrodo en comparación con el valor correspondiente al TiO_2 que es de $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Siendo evidente que la interacción entre el cobalto y el titanio permite mejorar las propiedades eléctricas del TiO_2 .

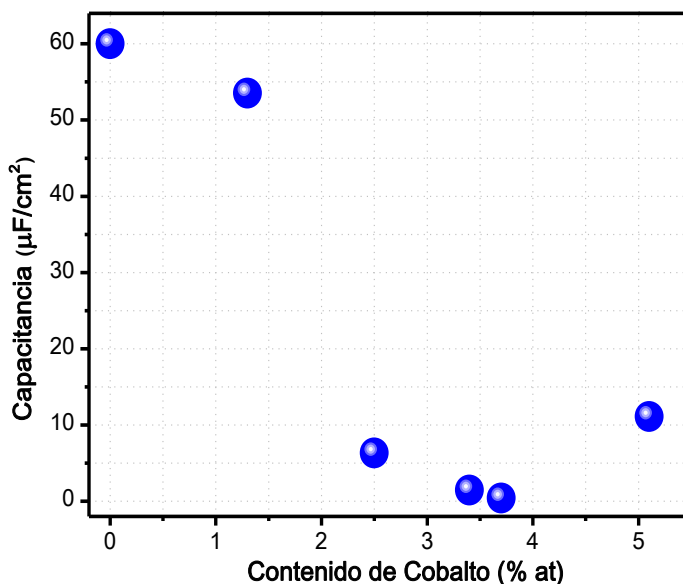


Figura 5.37. Efecto del contenido de cobalto en la capacitancia de los electrodos de $\text{Co}:\text{TiO}_2$

5.7-B. Reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO)

La parte anódica del proceso electroquímico se estudió en el rango de 0 a 1300 mV, la RDO inicia a 1000 mV, al desprender oxígeno en el ánodo se produce el ion hidrógeno en el cátodo. La producción del oxígeno está en función de la densidad de corriente generada por el electrodo en el ánodo. Por lo tanto en esta parte se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica para cuantificar la densidad de corriente generada por los electrodos de Co:TiO₂ al aplicarles una diferencia de potencial (E vs NHE) medida respecto a un electrodo de calomel usado como referencia.

5.7-B.1 Desempeño electrocatalítico para la RDO

En la [Figura 5.38](#) se muestran los voltamogramas en la parte anódica correspondiente a la reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO), empleando las películas de Co:TiO₂ como electrodo y de un electrodo de TiO₂/SnO₂ usado para comparar el efecto de incorporar cobalto en el TiO₂. En este gráfico se aprecia que al incorporar cobalto en el óxido de titanio se disminuye el potencial de inicio de la RDO en electrodo de TiO₂ que requiriendo un potencial de 1100 mV para iniciar la reacción, mientras que el electrodo de Co:TiO₂ con 2.8 % atómico de cobalto requiere un potencial de 900 mV, reduciendo los requerimientos de energía para llevar a cabo la RDO (ver [figura 5.38](#)) lo cual es el objetivo primordial de emplear electrocatalizadores.

Considerando la densidad de corriente (J_p) producida por los electrodos a un potencial de 1400 mV, considerando el área geométrica, se observa que todos los electrodos de Co:TiO₂ presentan una actividad catalítica mayor a la del electrodo de TiO₂, destacando el que contiene 2.8 % atómico de Co que genera 8.3 mA/cm², que es 16 veces mayor a la densidad de corriente producida por un electrodo de TiO₂ sin dopar que es de 0.5 mA/cm².

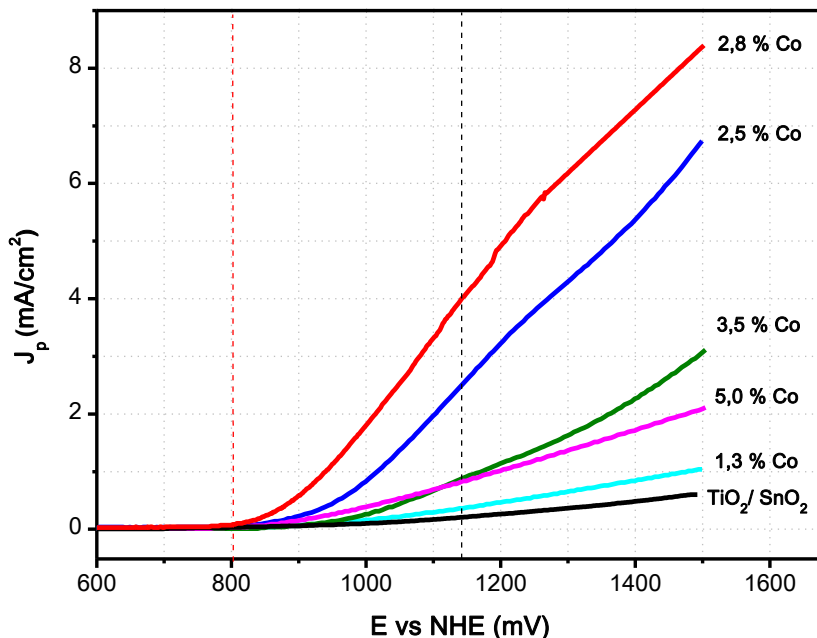


Figura 5.38. Desempeño electroquímico para la RDO en medio alcalino en los electrodos de Co:TiO₂

Para entender este comportamiento y relacionarlo con la estructura cristalina del material que es fundamental en los procesos catalíticos. En la [Figura 5.39](#), se muestra que a ciertos contenidos de cobalto, se logra una relación máxima entre la fase rutilo TiO₂ y el CoTiO₃. La fracción de CoTiO₃/TiO₂ incrementa el desempeño electrocatalítico, debido a dos factores importantes, el primero de ellos provocado por la interacción Co-Ti que aumenta la formación de vacancias de oxígeno en el rutilo TiO₂, las cuales actúan como sitios activos en la reacción, incrementando la transferencia electrónica y con ello su desempeño electrocatalítico; por otra parte la formación de CoTiO₃ que presenta una estructura tipo perovskita, se caracterizan por tener propiedades eléctricas interesantes, mejorando la transferencia de electrones, por lo tanto la proporción de ambas fases cristalinas permite mejorar el desempeño electrocatalítico de las películas de Co:TiO₂.

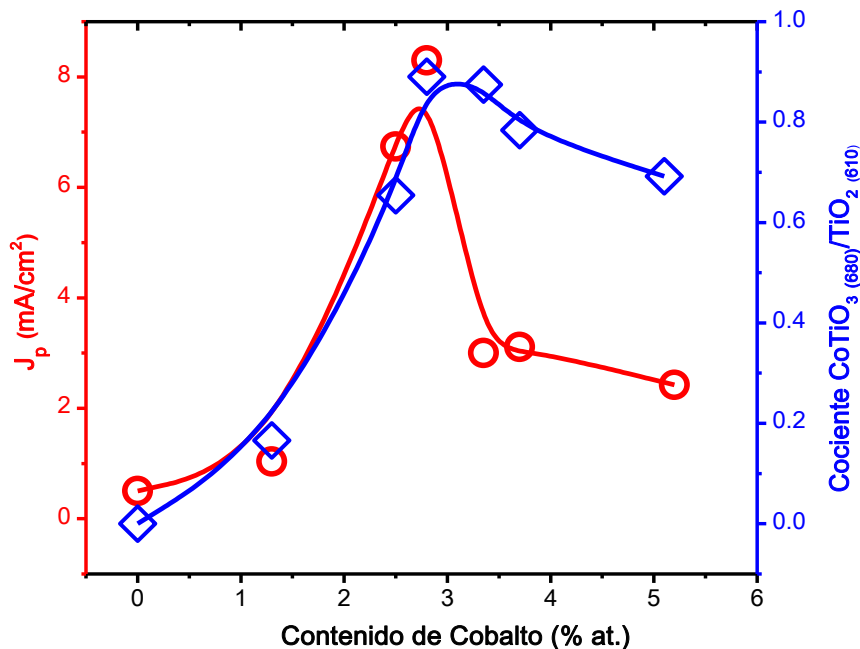


Figura 5.39. Efecto del contenido de Co en el desempeño electro-catalítico para la RDO y en la relación $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ en los electrodos de Co: TiO_2

5.7-B.2 Parámetros cinéticos para la RDO

Una vez evaluado el desempeño electro-catalítico de los electrodos para la reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO) se determinaron los parámetros cinéticos por medio de la pendiente de Tafel descrita en el [capítulo 3](#), a partir de los voltamogramas obtenidos para cada uno de los electrodos se realizó la representación semi-logarítmica de los mismos como se puede observar en la [Figura 5.40](#), de este gráfico se tomó la parte lineal y se determinó la pendiente de Tafel a alto y bajo potencial, a partir del valor medido a alto potencial se determinaron los parámetros cinéticos.

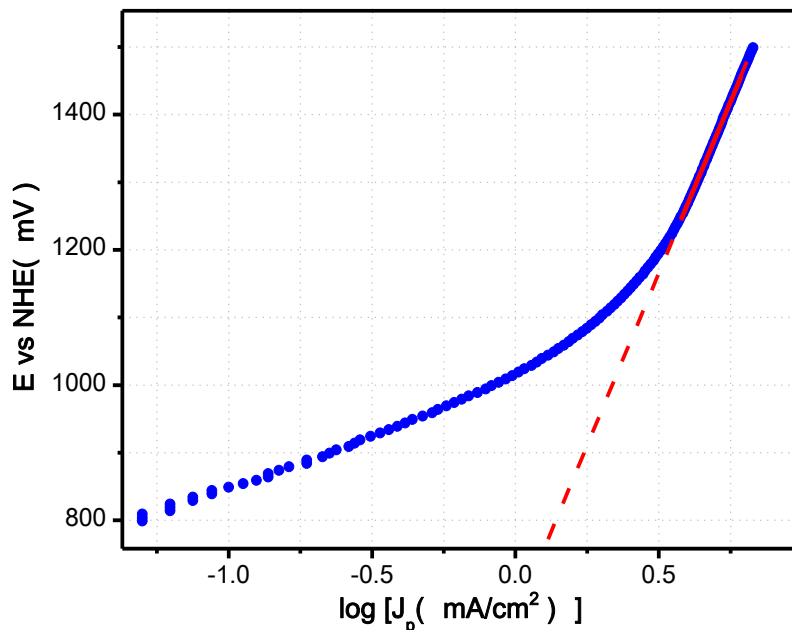


Figura 5.40. Gráfico de Tafel para la región anódica, donde se presenta la pendiente de Tafel para alto potencial (b) obtenido para los electrodos de Co: TiO₂

En la [Figura 5.41](#), se muestra el efecto del contenido de cobalto en los electrodos de Co:TiO₂ sobre el valor de la pendiente de Tafel, donde se puede observar que mientras se incorpora cobalto al óxido de titanio, el valor de la pendiente de Tafel disminuye hasta un valor mínimo cuando el contenido de cobalto se encuentra en 2.8 % atómico, esto es de esperarse debido a que al disminuir el valor de la pendiente de Tafel nos permite obtener una cinética más rápida para la RDO en comparación con los valores altos de la pendiente de Tafel mostrados para el TiO₂, además de que el valor de Tafel nos representa la facilidad que tienen los electrones para ser transferidos del electrodo a la solución (electrolito), para poder generar una reacción de oxidación o de reducción, un concepto muy similar utilizado para la capacitancia que presenta el mismo efecto de transferencia electrónica solo que en el equilibrio por lo que no se generan reacciones de oxidación o de reducción. Por lo tanto, al formar vacancias de oxígeno e interacciones entre el titanio y el cobalto, la transferencia de electrones entre el electrolito y la solución se vuelve más rápida mejorando el desempeño electrocatalítico del material. Retomando

las figuras: [Figura 5.8](#), [5.10](#) y [5.39](#), el desempeño electrocatalítico depende fuertemente de la estructura cristalina que se tenga, así como de la interacción entre los metales que forman el electrodo.

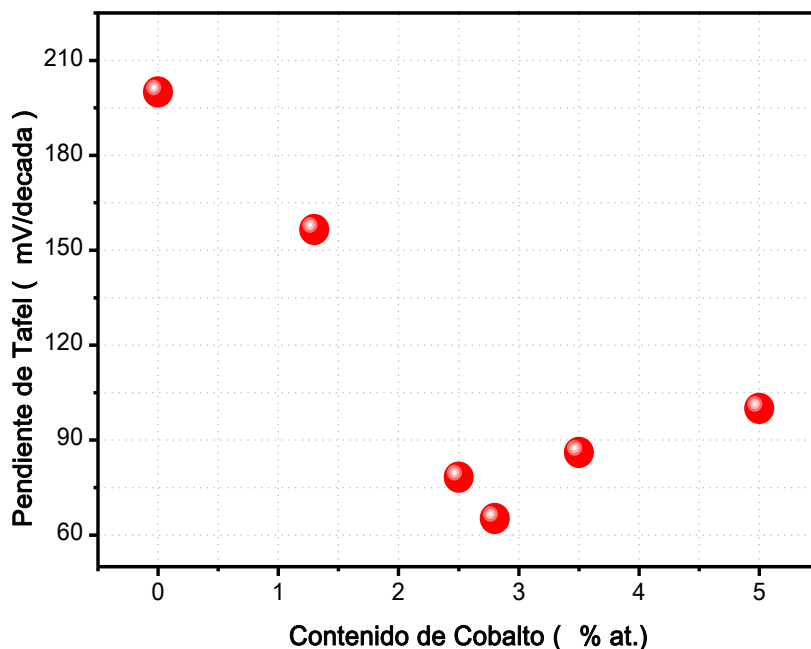


Figura 5.41. Efecto del contenido de cobalto sobre el valor de la pendiente de Tafel calculada para los electrodos de Co:TiO₂

Otro de los parámetros cinéticos de interés, es la corriente de intercambio (J_0), la cual se determinó a partir de los valores obtenidos para la pendiente de Tafel. En la [Figura 5.42](#), se muestra el efecto del contenido de cobalto sobre el valor de la densidad de corriente de intercambio (J_0) de los electrodos de Co:TiO₂, en este gráfico se puede apreciar que al introducir cobalto hasta un valor de 2.8 % atómico de Co, el valor de (J_0) aumenta hasta un valor máximo, requiriendo de una menor cantidad de energía para llevar a cabo la reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO), esto también se puede observar en la [Figura 5.39](#), donde al introducir más cobalto, la RDO inicia a potenciales (E vs NHE mV) menores, el electrodo que contiene 2.8 % atómico de cobalto exhibe el mejor desempeño electrocatalítico para la RDO, teniendo además un requerimiento de energía más bajo, lo cual es deseable en un electrodo. En la [Figura 5.42](#) se muestra el valor de la corriente de

intercambio para un electrodo de óxido de titanio ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$) [122] para tomarlo como referencia, observando que al introducir alrededor de 1.7 % atómico de cobalto en el material no se presenta un aumento apreciablemente en el valor de (J_0) en comparación con el electrodo de TiO_2 , sin embargo, es importante destacar que los electrodos de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ están soportados sobre vidrio y no tienen un sustrato conductor, como en el caso del electrodo de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ que puede alterar su respuesta electroquímica por efectos del sustrato. Por otra parte, los valores obtenidos de (J_0) para los electrodos de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ son muy similares a los que presentan algunos electrodos basados en carbón ($1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) [123] y metales como Co ($2 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) [124], cabe señalar que el valor de (J_0) reportado para electrodos metálicos sigue el siguiente orden, iniciando por Ru y en orden decreciente pasa por el Ir~Pt~Rh~Pd~Ni~Os>>Co>> hasta llegar al Fe [125], por lo cual se puede considerar que los electrodos de $\text{Co}:\text{TiO}_2$ exhiben un comportamiento metálico quizá no tan bueno como el que presentan electrodos basados en metales como el Ru y el Pt, pero si del orden del Ni y el Co.

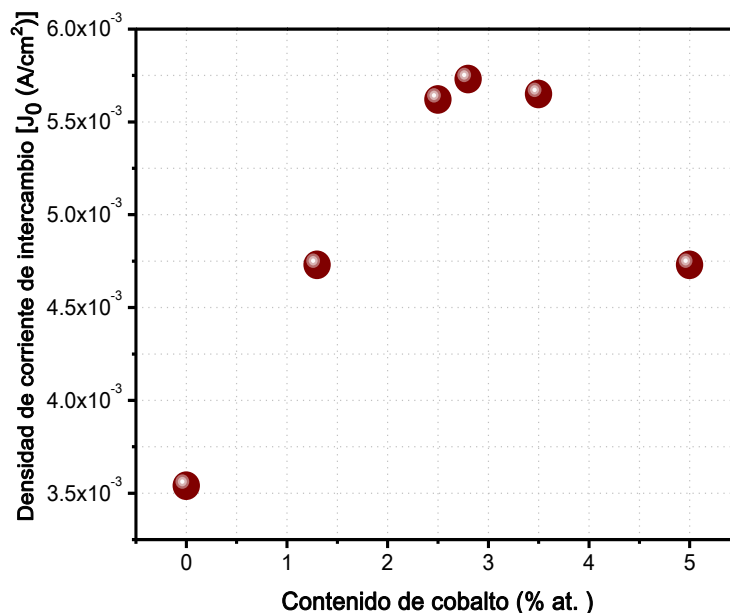


Figura 5.42. Efecto del contenido de cobalto en la densidad de corriente de intercambio de los electrodos de $\text{Co}:\text{TiO}_2$

5.7-C. Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

Una vez determinados los parámetros de operación para la reacción de reducción de oxígeno, se determinó el desempeño electroquímico para la RRO, mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio, en este caso se realizó en medio alcalino 0.5 M de KOH saturado con oxígeno.

5.7-C.1. Desempeño electrocatalítico para la (RRO)

En la [Figura 5.43](#), se muestran los gráficos obtenidos por medio de la técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR) para un electrodo de Co:TiO₂ que contiene 2.8 % atómico de cobalto, evaluado en la reacción de reducción de oxígeno empleando diferentes velocidades de rotación. En estas curvas de polarización ([Figura 5.43](#)) se identifican claramente tres zonas, una a bajos sobre potenciales entre -90 y 100 mV vs NHE, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante de la reacción ya que la densidad de corriente J_p , es independiente de la velocidad de rotación del electrodo (ω). La zona a altos sobre potenciales se extiende entre -200 y -400 mV vs NHE, aquí se tiene una variación de la densidad de corriente límite con la velocidad de rotación ya que el proceso está controlado por el transporte de masa. Finalmente se observa una zona de control mixto en un rango de potencial entre -600 y -800 mV vs NHE donde la transferencia de electrones y el transporte de masa contribuyen a la velocidad de la reacción.

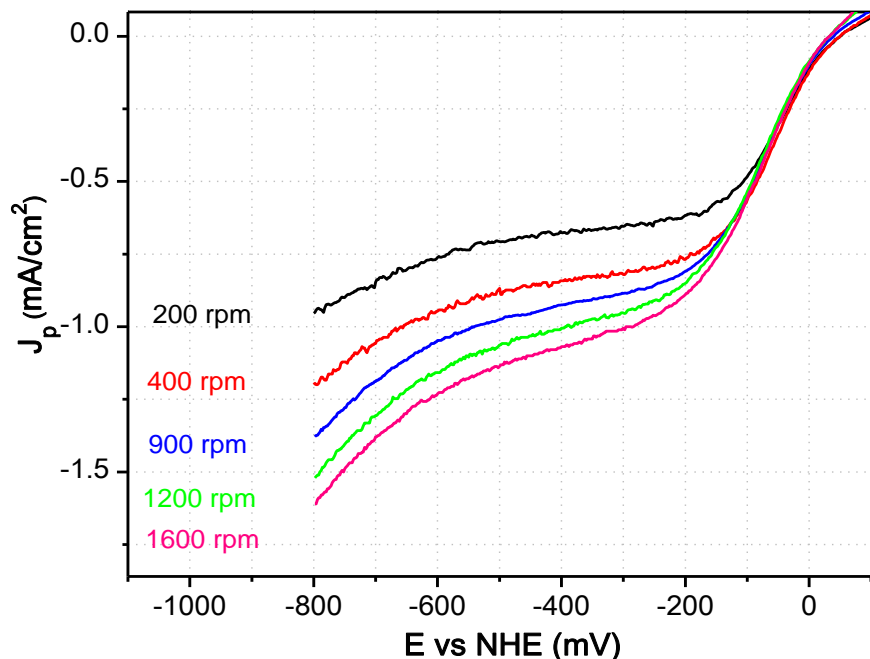


Figura 5.43 Curva de polarización obtenida a diferentes velocidades de rotación para un electrodo de Co:TiO₂ con 2.8 % at. de Co.

En la [Figura 5.44](#) se presenta el gráfico de Koutecky-Levich para un electrodo de Co:TiO₂, donde se observa el comportamiento electroquímico de la reacción de reducción de oxígeno a diferentes potenciales entre 0.2 y 0.14 V vs NHE. Se presentan además las rectas teóricas para la RRO con una transferencia global vía dos electrones y vía cuatro electrones, donde es evidente que los datos experimentales, presentan una inclinación similar a la pendiente de la recta teórica con una transferencia vía cuatro electrones, favoreciendo la formación de agua sin la presencia de intermediarios de reacción no deseables como el peróxido de hidrógeno, lo cual es deseable en el desarrollo de materiales que se emplean como electrodos en celdas de combustible.

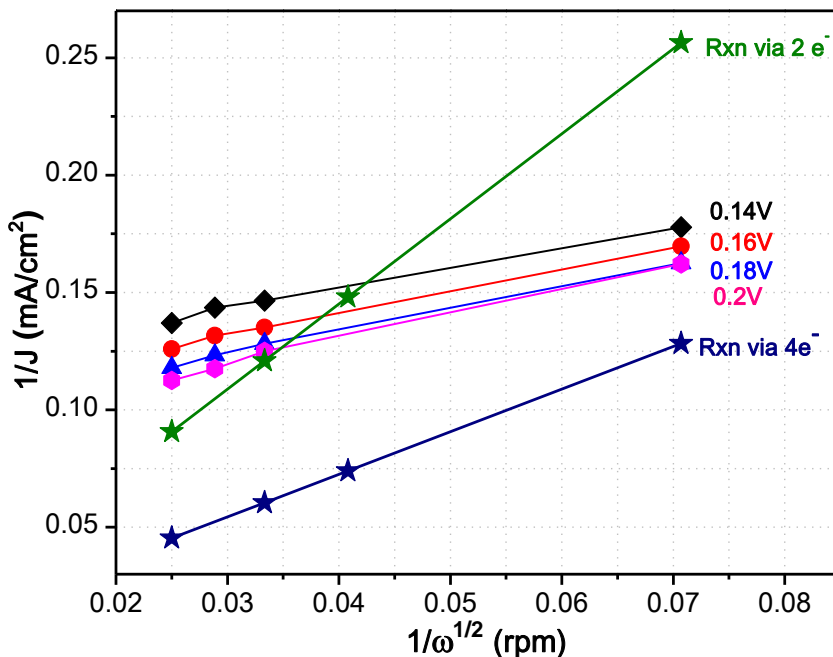


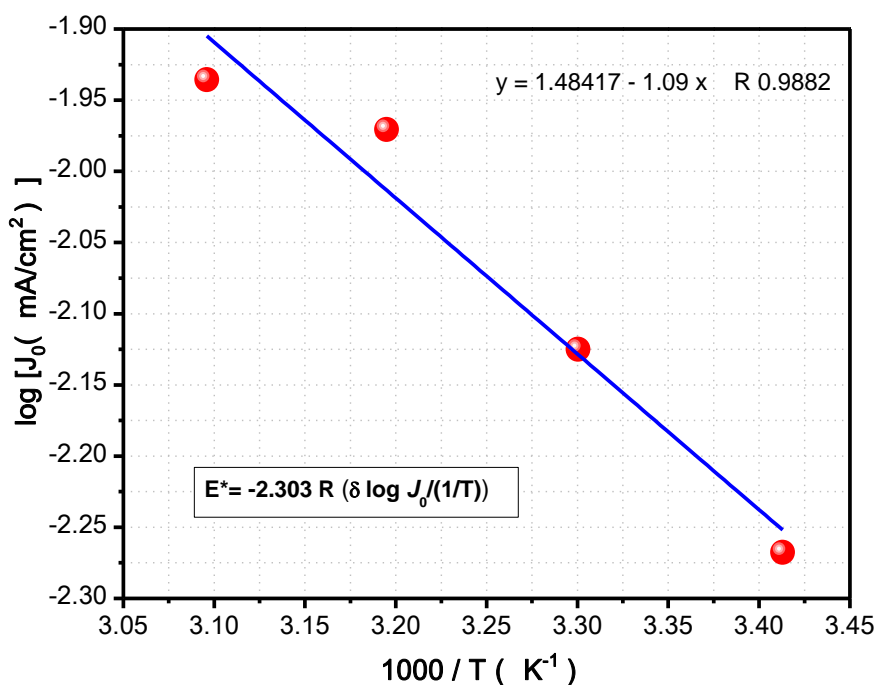
Figura 5.44 Gráfico de Koutecky- Levich para un electrodo de Co:TiO₂ con 2.8 % at. de Co soportado en carbón vítreo.

5.7-C.2. Parámetros cinéticos para la (RRO)

La energía por activación obtenida para el electrodo de Co:TiO₂ con el contenido óptimo de cobalto de 2.8 % atómico, fue de 20.87 kJ/mol, este cálculo se determinó a partir de la gráfica de Arrhenius ver [Figura 5.45](#). El valor de la energía por activación obtenido para el electrodo de Co:TiO₂ con 2.8 % at. de Co es prácticamente el 50 % del valor reportado para un electrodo de TiO₂ en medio alcalino que es de 40.8 kJ/mol [126], por lo tanto modificar el TiO₂ con cobalto permite reducir la energía necesaria para llevar a cabo la RRO en un 50%, mejorando con ello las propiedades electrocatalíticas del TiO₂ para la RRO.

Tabla 5.2 Densidad de corriente de intercambio (J_0) obtenida a diferentes temperaturas.

T [K]	100/T [K ⁻¹]	Log [(J_0 (mA/cm ²))]	J_0 [mA/cm ²]
293	3.41297	-2.26761	0.0054
303	3.30033	-2.12494	0.0075
313	3.19489	-1.97062	0.0107
323	3.09598	-1.93554	0.0116


Figura 5.45 Grafica de Arrhenius para un electrodo de Co:TiO₂ soportado en carbón vítreo, en medio alcalino KOH 0.5 M

Con los resultados obtenidos para la RRO y la RDO, se puede considerar que los electrodos de Co:TiO₂ pueden ser empleadas como electrodo bifuncional tanto en una reacción anódica (RDO) como en una reacción catódica (RRO), debido a que los electrodos están formados principalmente por óxido de titanio (TiO₂) con estados de oxidación Ti⁴⁺ y Ti³⁺, así como CoTiO₃ (Ti⁴⁺), con algunas trazas de Co₃O₄ (Co³⁺ y Co²⁺) teniendo un material que puede modificar su estado de oxidación al aplicarles una diferencia de potencial ya sea positivo o negativo.

5.8 CONCLUSIONES

La configuración de CBPLD, nos permite controlar eficientemente las propiedades de los plasmas generados, para obtener películas de Co:TiO_2 de composición variable, logrando incorporar diferentes cantidades de cobalto en el óxido de titanio, afectando de manera directa las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas obtenidas.

Los análisis realizados por XPS a distintas profundidades reflejaron diferencias poco significativas en el contenido de cobalto y titanio a través del espesor del material, contando con películas bastante homogéneas en profundidad, siendo necesario bombardear la superficie de las películas de Co:TiO_2 con iones de Ar^+ por lo menos 2 minutos para eliminar el C adventicio y el H_2O procedente de la quimisorción disociativa del agua en el TiO_2 .

Las películas presentan estados de oxidación mixta tanto para el Ti como para el Co, debido a la interacción entre los plasmas de Co y TiO_2 que favorecen la formación del TiO_2 (Ti^{4+}) y del CoTiO_3 (Ti^{4+}), así como de algunas trazas de Co_3O_4 (Co^{2+} y Co^{3+}) resultado de la interacción del Co con el oxígeno remanente en la cámara de ablación. Obteniendo un material útil como electrodo y que al aplicarle cierto potencial para promover reacciones de óxido-reducción, funciona ya sea como ánodo o como cátodo.

La estructura cristalina de las películas obtenidas corresponde a la fase rutilo del TiO_2 y al compuesto ternario CoTiO_3 , así como la posible formación del Co_3O_4 . Teniendo que a un contenido de cobalto de 2.8 % atómico, la proporción de CoTiO_3 respecto al TiO_2 rutilo es cercana a uno.

La proporción de CoTiO_3 en las películas depende de la energía cinética del plasma de cobalto (E_{Co}) empleada durante la síntesis, en la cual para valores de E_{Co} por debajo de

350 eV se favorece la interacción entre el Ti y Co permitiendo la formación del compuesto ternario y del óxido de titanio, mientras que a energías por encima de los 350 eV se ve limitada la interacción entre los plasmas de Co y TiO₂, contribuyendo a la formación de óxidos de cobalto.

La actividad fotocatalítica de las películas de Co:TiO₂ en la degradación de diferentes moléculas orgánicas, mostró que al irradiar los catalizadores con luz ultravioleta (254 nm) el desempeño fotocatalítico se ve influenciado por el contenido de cobalto, generando porcentajes de conversión diferentes entre cada uno de los catalizadores, como resultado de la presencia de una carga permanente en la banda de conducción del TiO₂ por parte del cobalto que inhibe la recombinación del par electrón-hueco. Mientras que al irradiar los catalizadores con luz visible (404 nm) el desempeño fotocatalítico se ve afectado por la fracción de CoTiO₃ en las películas, por lo tanto el comportamiento entre cada uno de los catalizadores es similar a excepción del que contiene 2.8 % atómico de cobalto, que presenta una fracción mayor de CoTiO₃, promoviendo un efecto sinérgico entre los anchos de banda para aprovechar longitudes de onda mayores, logrando un desempeño fotocatalítico mayor en comparación con los demás catalizadores empleados.

Con los resultados experimentales obtenidos en esta tesis, se pone en evidencia la gran variedad de contaminantes orgánicos que pueden ser eliminados con éxito, mediante fotocátalisis heterogénea empleando como fotocatalizadores películas de óxido de titanio modificado con cobalto, logrando una mineralización del compuesto obteniendo agua y CO₂, considerando que los espectros de absorbancia de las diferentes soluciones empleadas no presentan la formación de bandas adicionales durante el transcurso de la reacción, que sugieran la presencia de compuestos intermediarios.

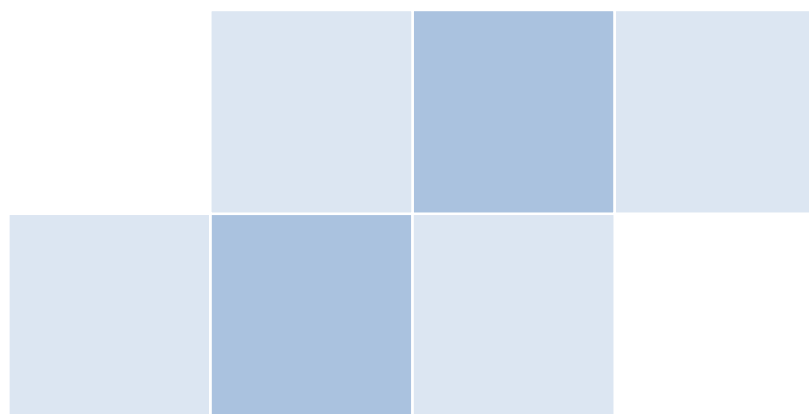
El desempeño electroquímico observado en las películas de Co:TiO₂ para la RDO, muestra que la densidad de corriente generada depende fuertemente de la fracción de

CoTiO₃ en las películas, logrando densidades de corriente 16 de veces mayores respecto al electrodo de TiO₂ para la muestra que contiene 2.8 % atómico de cobalto. Estos valores se encuentran por debajo de los valores reportados para electrodos basados en Ru o Pt que exhiben densidades de corriente aún mayores, sin embargo, la estabilidad de los electrodos de Co:TiO₂ y la utilización para la producción de oxígeno a partir de la electrolisis del agua hacen factibles su utilización.

Los parámetros cinéticos obtenidos para los electrodos de Co:TiO₂ en la parte anódica (RDO), muestran que la incorporación de cobalto permite reducir el potencial (voltaje) requerido por estos materiales para llevar a cabo la RDO, debido a que fue posible disminuir el valor de la pendiente de Tafel (de 220 a 60 mV /década) e incrementar el valor de la densidad de corriente de intercambio (J_0), contando con un material con mejores propiedades electrocatalíticas para la RDO en comparación con electrodos de TiO₂.

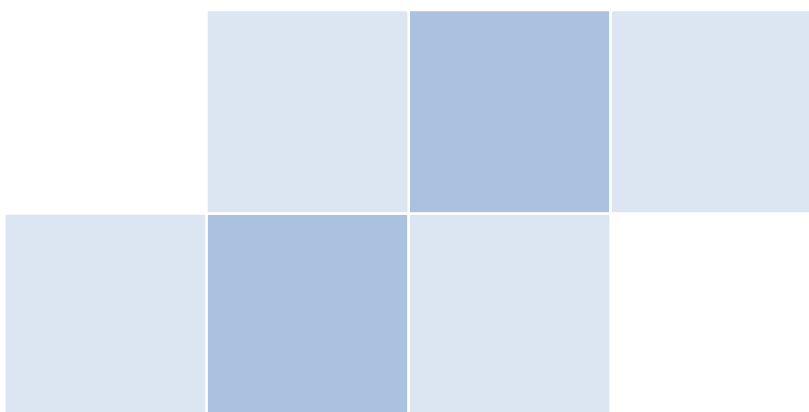
La caracterización electroquímica demuestra que los electrodos de Co:TiO₂ al emplearse como cátodo en la RRO, llevan a cabo la reacción vía 4 electrones con un orden de reacción de 1, sin la formación de peróxido de hidrógeno como intermediario de reacción, reduciendo además la energía de activación en un 50 % respecto al valor reportado para electrodos de TiO₂, mejorando las propiedades catalíticas del óxido de titanio al incorporar cobalto.

Los materiales obtenidos, pueden ser empleados como electrodo bifuncional en celdas de combustible regenerativas (URFC), debido a que presenta un buen desempeño electroquímico para la RDO con una buena resistencia a la corrosión anódica, y pueden comportarse como celda de combustible al cambiar su polaridad, llevando a cabo la RRO de manera directa sin la presencia de intermediarios de reacción.



Capítulo 6

Contribuciones



El desarrollo de este trabajo de tesis, permitió la publicación de diferentes artículos científicos y de un capítulo en un libro, así como la presentación en diferentes congresos nacionales e internacionales.

6.1-. Artículos

J. Pérez-Alvarez, D. A. Solís-Casados, S. Romero, L. Escobar-Alarcón. Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dye and Pharmaceuticals Using Co:TiO₂ Thin Films. **Advanced Material Research** (aceptado, 2014)

L. Escobar-Alarcón, J. Pérez- Alvarez, D. A. Solís-Casados, E. Camps, S. Romero, J. Jiménez-Becerril; Preparation of Co:TiO₂ thin films by Crossed Beam Pulsed Laser Deposition. **Applied Physics: A** 110 (4), 909-913 (2013)

Durante el desarrollo de la tesis, fue posible colaborar en otros proyectos que se publicaron en artículos científicos tales como:

L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, S. Romero, M. Fernández, J. Pérez-Álvarez, E. Haro-Poniatowski. Effect of aluminum plasma parameters on the physical properties of Ti-Al-N thin films deposited by RCBPLD. **Applied Surface Science**, 283, 808-812 (2013)

L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, J. Perez-Alvarez, S. Romero, J. G. Morales-Mendez, E. Haro-Poniatowski. Preparation of Bi:TiO₂ Thin Films by an Hybrid Deposition Configuration: Pulsed Laser Deposition and Thermal Evaporation. **Applied Physics: A** (en prensa, 2014)

6.2 Capítulo de Libro

Luis Escobar Alarcón, Dora Alicia Solís Casados, Jonatan Pérez Álvarez. Temas selectos en ciencia de materiales, Capitulo 11: Materiales fotocatalíticos basados en TiO₂ para la degradación de compuestos orgánicos en solución acuosa. UAEMex, ISBN en trámite, (2014)

6.3 Congresos

IV Simposio Interno Centro Conjunto de Química Sustentable CCIQS UAEM-UNAM

Ponencia: Materiales multifuncionales basados en Co y TiO₂ obtenidos mediante plasmas producidos por laser

J. Pérez-Alvarez, L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, S.M. Fernández Valverde, S. Romero. 20 al 21 de febrero del 2014. **Estado de México, México.**

XXIII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN

Poster: Degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas presentes en aguas residuales empleando películas basadas en TiO₂

J. Pérez Alvarez, L. Escobar Alarcón, D.A. Solís Casados, S.M. Fernández Valverde, S. Romero, M. Fernández. **D.F., México**

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno

Ponencia: Co:TiO₂ films obtained by CBPLD for the OER and ORR in alkaline media.

J. Pérez-Alvarez, S.M. Fernández Valverde, L. Escobar-Alarcón, S. Romero, D. A. Solís-Casados. 29 de Julio al 2 de Agosto del 2013. **Aguascalientes, México**

14 Feria de posgrados de Calidad CONACYT 2013.

Poster: Películas delgadas de TiO₂ modificado con Co para su aplicación en sistemas fotocatalíticos y electro-catalíticos.

J. Pérez-Alvarez, D. A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, S. M. Fernández-Valverde

IV Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales

Poster: Degradación fotocatalítica del colorante verde de malaquita y farmacéuticos mediante películas delgadas Co:TiO₂ preparadas por CBPLD.

J. Pérez-Álvarez, D. A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, S. Romero. 18-22 de Febrero del 2013. **Pachuca, Hidalgo, México.**

III Simposio Interno 2012, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM

Ponencia: Degradación de verde de malaquita empleando películas delgadas de Co: TiO₂ obtenidas por CBPLD.

J. Pérez Álvarez, L. Escobar Alarcón, S. Romero, S. M. Fernández Valverde, D. A. Solís Casados. 7-8 de Noviembre del 2012. **Estado de México, México.**

III Simposio Interno 2012, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM

Poster: Determinación de la energía de banda prohibida a partir de espectroscopia UV-Vis empleando diferentes modelos empíricos.

J. Pérez Álvarez, L. Escobar Alarcón, J. Jiménez Becerril, S. M. Fernández Valverde, D. A. Solís Casados. 7-8 de Noviembre del 2012. **Estado de México, México.**

V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum

Poster: Electrocatalytic properties of Co:TiO₂ films for the oxygen evolution reaction in alkaline media

J. Pérez-Alvarez, S.M. Fernández Valverde, L. Escobar-Alarcón, Saúl Romero, D. Solís. 24 al 28 de Septiembre del 2012. **Chiapas, México.**

11th International Conference on Laser Ablation.

Poster: Preparation of Co:TiO₂ thin films by Crossed Beam Pulsed Laser Deposition

L. Escobar-Alarcón, J. Pérez- Álvarez, D. A. Solís Casados, E. Camps, S. Romero, J. Jiménez Becerril. 13-19 de Noviembre del 2012, **Quintana Roo, México**

IV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum.

Poster: CoTiO₃-TiO₂ thin films prepared by Crossed Beam Pulsed Laser Deposition for hydrogen production by electrolysis

J. Pérez-Alvarez, L Escobar-Alarcón, S.M. Fernández Valverde, E. Camps Carvajal, S. Romero, D. A. Solís-Casados. 26 al 30 de Septiembre del 2011. **Jalisco, Mexico.**

3th International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum.

Poster: Preparation and characterization of TiO₂-Co₃O₄ thin films grown by CBPLD.

J. Pérez-Alvarez, L Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Romero, D. A. Solís-Casados. 27 de Septiembre al 1 de Octubre del 2010. **Quintana Roo, México.**

Bibliografía

- [1] G. Cheng, D. A. De la Fuente, S. Sarangapani, T. E. Mallouk; Combinatorial Discovery of Bifunctional Oxygen Reduction Water Oxidation Electro catalysts for Regenerative Fuel Cells; **Catalysis Today**; 67, 341-355 (2001).
- [2] J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison; A Review of the Latest Developments in Electrodes for Unitized Regenerative Polymer Electrolyte Fuel Cells; **Journal of Power Sources**; 157 28–34 (2006).
- [3] W. Sun, Andrew Hsu, Ron Grong Chen; Palladium-coated manganese dioxide catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media; **Journal of Power Sources**; 196 ,4491–4498 (2011).
- [4] V. Baglio, A. Di Blasi, T. Denaro, V. Antonucci, A. S. Aricò, R. Ornelas, F. Matteucci, G. Alonso, L. Morales, G. Orozco, L. G. Arriaga; Synthesis, Characterization and Evaluation of IrO₂-RuO₂ Electro catalytic Powders for Oxygen Evolution Reaction;**Journal of New Materials for Electrochemical Systems**; 11, 105-108 (2008).
- [5] M. Hamdani, R.N. Singh, P. Chartier; Co₃O₄ and Co- Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes; **International Journal of Electrochemical Science**; 5, 556 - 577 (2010)
- [6] A. S. Adekunle, Enneth I. Ozoemena; Comparative Surface Electrochemistry of Co and Co₃O₄ Nanoparticles: Nitrite as an Analytical Probe; **International Journal of Electrochemical Science**; 5, 1972–1983 (2010).
- [7] P. Morales Gil; Síntesis y Caracterización de Óxidos de Cobalto-Níquel para la Reacción de Formación de Oxígeno; **Tesis de licenciatura**; Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, México; Cap1. (2001).
- [8] S. M. Fernández, J. Pérez Alvarez, J. Jimenéz, L. Escobar Alarcón; TiO₂/Co₃O₄ Films Obtained by Pulsed Laser Deposition and sol-gel for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media; **Proceedings of the 17th World Hydrogen Energy Conference**; 601-604, (2008).
- [9] J. Pérez Alvarez, L. Escobar Alarcón, E. Camps, S. Romero, S.M. Fernández Valverde, J. Jiménez Becerril; Caracterización de Bicapas TiO₂/SnO₂ Depositadas por Ablación Láser para Fotocatálisis; **Superficies y Vacío**; 20, 2 12-16(2007).
- [10] R. Pärna, U Joost, E Nõmmiste, T Käämbre, A Kikas, I Kuusik, M Hirsimäki, I Kink, V Kisand; Effect of cobalt doping and annealing on properties of titania thin films prepared by sol-gel process; **Applied Surface Science**; 257, 6897-6907 (2011).
- [11] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima; TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects; **Japanese Journal of Applied Physics**; 44, 12, 8269–8285 (2005).
- [12] K. Madhusudan Reddy, Sunkara V. Manorama, A. Ramachandra Reddy; Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles; **Materials Chemistry and Physics**; 78 ,239–245 (2002).

- [13] M. Gratzel; Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells; **Inorganic Chemistry**; 44, 6841-6851 (2005).
- [14] M. Gratzel; Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells; **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**; 164, 3–14 (2004).
- [15] K. Esquivel, Ma. G. García J., F. J. Rodríguez ,M. Vega González , L. Escobar-Alarcón, L. Ortiz-Frade, L. A. Godínez; Titanium dioxide doped with transition metals ($M_xTi_{1-x}O_2$, M: Ni, Co): synthesis and characterization for its potential application as photoanode; **Journal of Nanoparticle Research**; 13, 3313–3325 (2011).
- [16] K. Madhusudan Reddy, Babita Baruwati, M. Jayalakshmi, M. Mohan Rao, Sunkara V Manorama; S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: Synthesis, characterization and redox charge transfer study; **Journal of Solid State Chemistry**; 178, 3362–3368 (2005).
- [17] D. Jiang, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun; Visible-light responsive dye-modified TiO_2 photocatalyst; **Journal of Solid State Chemistry**; 181, 593–602 (2008).
- [18] S. Lei, W. Duan; Highly active mixed-phase TiO_2 photocatalysts fabricated at low temperature and the correlation between phase composition and photocatalytic activity; **Journal of Environmental Sciences**; 20, 1263–1267 (2008).
- [19] H. Kikuchi, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, and P.V. Kamat; Extending the Photoresponse of TiO_2 to the Visible Light Region: Photoelectrochemical Behavior of TiO_2 Thin Films Prepared by the Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition Method; **Journal of Physical Chemistry B**; 110, 5537-5541 (2006).
- [20] L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski , M.A. Camacho-López, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez-Jarquín, A. Sánchez-Pineda; Structural characterization of TiO_2 thin films obtained by pulsed laser Deposition; **Applied Surface Science**; 37, 38–44 (1999).
- [21] H. Ito, N. Takada, K. Sasaki; Synthesis of anatase-type TiO_2 films by reactive laser ablation of a metallic Ti target in ambient O_2 gas; **Applied Physics A: Materials Science & Processing**; 79, 1327–1329 (2004).
- [22] R. S. Sonawane, S.G. Hegde, M.K. Dongare; Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol–gel dip coating; **Materials Chemistry and Physics**; 77, 744–750(2002).
- [23] M. Landmann, E Rauls and W G Schmidt; The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 ; **Journal of Physics: Condensed Matter**; 24 2-6 (2012).
- [24] U. Diebold; The surface science of titanium dioxide; **Surface Science Reports**; 48, 53-229 (2003).
- [25] A. Black Serra; Síntesis, caracterización y ensayos cinéticos del nanocomposite $RuO_2/TiO_2/MWCNT/Pt$ en la producción fotocatalítica de combustibles solares bajo iluminación UV y vis; **Tesis de Maestría**; Universidad Autónoma de Barcelona UAB, España. Cap.1 (2011).

- [26] W. Choi, A. S Termin, and M. R. Hoffmann; The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics; **The Journal of Physical Chemistry**; 98, 13669-13679, (1994).
- [27] S. Müller; Synchrotron radiation spectroscopy studies of the initial interaction of Chromium and Cobalt with the surface of Titanium Dioxide; **Tesis de doctorado**; Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, Alemania, capítulo 1 (2010).
- [28] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, Parhat Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma; Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide; **Science**; 291,854-856 (2001).
- [29] L. Fa-Min, D. Peng, S. Wei-Mei, W. Tian-Min; Magnetic and Optical Properties of the TiO₂-Co-TiO₂ Composite Films Grown by Magnetron Sputtering; **Chinese Journal of Aeronautics**; 20, 162-167 (2007).
- [30] E. D. Wachsman and M. C. Williams; Hydrogen Production from Fossil Fuels with High Temperature Ion Conducting Ceramics; **Interface**; 13, 3, 27-32, (2004).
- [31] M. Ni, M. K.H. Leung, D. Y.C. Leung, K. Sumathy; A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production; **Renewable and Sustainable Energy Reviews**; 11, 401–425, (2007)
- [32] I. L. Escalante-García, S.M. Duron-Torres, J.C. Cruz and L.G. Arriaga-Hurtado; Electrochemical Characterization of IrO₂-Pt and RuO₂-Pt Mixtures as Bifunctional Electrodes for Unitized Regenerative Fuel Cells; **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**; 13, 227-233 (2010).
- [33] M. Anbia, A. Ghaffari; Removal of Malachite Green from Dye Wastewater Using Mesoporous Carbon Adsorbent, **Journal of the Iranian Chemical Society**; 8, S67-S76 (2011).
- [34] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy; Toxicological effects of malachite Green; **Aquatic Toxicology**; 66, 319–329 (2004).
- [35] M. Cleuvers; Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid; **Ecotoxicology and Environmental Safety**; 59, 309–315, (2004).
- [36] M. Gros, M. Petrović, A. Ginebreda, D. Barceló; Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes; **Environment International**; 36, 15–26, (2010).
- [37] I. S. Mejía Torres; Obtención de sistemas multicapa de alta dureza por ablación láser; **Tesis de Maestría**; Universidad Autónoma del Estado de México UAEMex, México, Capítulo 1 (2007).
- [38] R. Diamant; Depósito de capas delgadas por ablación con láser pulsado; **Tesis de Maestría**; Universidad Autónoma Metropolitana UAM, México, Capítulo 1 (1998).

- [39] D. B. Chrisey and G. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, **John Wiley and Sons**; 3 (1994).
- [40] L. Escobar- Alarcón, E. Camps, M.A. Castro, S. Muhl, J.A. Mejia- Hernandez; Effect of the plasma parameters on the properties of titanium nitride thin films grown by laser ablation; **Applied Physics A: Materials Science & Processing**; 81, 1221–1226 (2005).
- [41] A. Gupta and B. W. Hussey; Laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films using a pulsed oxygen source; **Applied Physics Letters**; 58, 1211-1213 (1991).
- [42] M. Montenegro Urtasun; Perovskite Thin Films Deposited by Pulsed Reactive Crossed Beam Laser Ablation as Model Systems for Electrochemical Applications; **Tesis de doctorado**; Universität Zürich, Suiza, Capitulo 3 (2005).
- [43] A. A. Gorbunov, A.E. Tselev, D. Elefant, H. Geisler, G. Henninger, A. Mensch, D.C. Meyer, B.Wolf, P. Paufler, W. Pompe, C.M. Schneider, H. Worch; Thin film mixtures synthesized by cross-beam PLD; **Applied Physics A: Materials Science & Processing**; 69, S463–S466 (1999).
- [44] L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, S. Romero, M. Fernández, J. Pérez-Álvarez, E. Haro-Poniatowski; Effect of aluminum plasma parameters on the physical properties of Ti-Al-N thin films deposited by RCBPLD; **Applied Surface Science**; 283, 808-812 (2013).
- [45] V. Medina García; Síntesis y caracterización de películas delgadas de TiSiN preparadas por depósito reactivo de plasmas cruzados de ablación láser; **Tesis de Licenciatura**; Instituto Tecnológico de Toluca, México (2012).
- [46] T. N. Hansen, B. Toftman, J. Schou, J.G. Lunney; Langmuir probe study of plasma expansion in pulsed laser ablation; **Applied Physics A: Materials & Processing**; 69, 601, (1999).
- [47] Bulgakova, A.V. Bulgakov, O.G. Bobrenok N.M; Double layer effects in laser-ablation plasma plumes, **Physical Review**, 62,5624-5635, (2000).
- [48] R.H. Huddleston, S.L. Leonard; Plasma diagnostic techniques, **Academic Press**; USA (1965)
- [49] E. Camps, R. Ondarza, G. Anguiano; Programa de cómputo para el diagnóstico de plasmas con sondas electrostáticas, **Revista Mexicana de Física**; 38, 5, 825-835(1992).
- [50] S. Jiménez Sandoval, L. Escobar Alarcón, M.A. Camacho López; Aplicaciones de la espectroscopia Raman en la caracterización de materiales; **Innovación editorial lagares**; Capítulo 5, México (2011).
- [51] F. Ferrara; New materials for eco-sustainable electrochemical processes: oxygen evolution reaction at different electrode materials; **Tesis de doctorado**; Università Degli Studi di Cagliari, Italia, Capítulo 2 (2000).
- [52] A. J. Bard, L. R. Faulkner; Electrochemical methods fundamentals and applications; **John Wiley & Sons**; Second edition, chapter 3, United States of America (2001).

- [53] M. Alcaniz Fillol; Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario; **Tesis de doctorado**; Universidad Politécnica de Valencia UPV, España, Capítulo 3 (2011).
- [54] J. Vargas Hernández; Estudio electroquímico y termodinámico para la reducción de Cr VI a Cr III; **Tesis de licenciatura**; Instituto Politécnico Nacional IPN, México, Capítulo 3 (2008).
- [55] B. Ruiz Camacho; Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores de Pt/semiconductor/C para la reacción de reducción de oxígeno; **Tesis de doctorado**; Instituto Politécnico Nacional IPN, México, Capítulo 1 (2011).
- [56] R. Quiroz Martínez; Determinación electroquímica del coeficiente de difusión para Gd (III); **Tesis de licenciatura**; Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo UAEH, México, Capítulo 2 (2006).
- [57] A. Castro Beltrán; Modificación de electrodos de platino-polipirrol mediante el uso de promotores de adhesión para mejorar su desempeño en la Electrocatálisis; **Tesis de Maestría**; Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada CICESE, México, Capítulo 2 (2009).
- [58] N. Arconada Gómez-Jareño; Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂ anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos; **Tesis de doctorado**; Universidad Autónoma de Madrid UAM, España, Capítulo 1 (2012).
- [59] J. M. Herrmann; Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants; **Catalysis Today**; 53, 115–129 (1999).
- [60] P. Pizarro de Oro; Desarrollo de materiales basados en TiO₂ mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas; **Tesis de doctorado**; Universidad Rey Juan Carlos, Capítulo 1 España, (2005)
- [61] S. A. Cabello Berdun; Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato; **Tesis de doctorado**; Universidad de Málaga UMA, España, (2000).
- [62] P. Pizarro de Oro; Desarrollo de materiales basados en TiO₂ mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas; **Tesis de doctorado**; Universidad Rey Juan Carlos, capítulo 2, España, (2005).
- [63] M. A. Lazar, S. Varghese, S. S. Nair; Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates; **Catalysts**; 2, 572-601, (2012).
- [64] M. A. Henderson; A Surface Science perspective on TiO₂ photocatalysis, **Surface Science Reports**; 66, 185-267 (2011).
- [65] A. Linsebigier, G. Lu and J.T. Yates; Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, **Chemical reviews**; 95, 735-758 (1995).

- [66] J. F. Watts, J. Wolstenholme; An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES; **John Wiley & Sons**; Chapter 1, England (2002).
- [67] J. F. Watts, J. Wolstenholme; An introduction to surface analysis by XPS and AES; **John Wiley and Sons**; Inglaterra, capítulo 1-2 (2003).
- [68] H.R. Verma; Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques; **Springer**; Chapter 2, Germany, (2007).
- [69] J. F. Almagro Bello; Nuevo microanálisis cuantitativo de metales empleando microscopia electrónica de barrido con dispersión de energías de rayos X; **Tesis de doctorado**; Universidad Complutense de Madrid, España, Capítulo 1 (1999).
- [70] E. del Puerto Nevado; Detección y caracterización de quinacridonas de altas prestaciones mediante espectroscopias moleculares (raman y fluorescencia) intensificadas por nanopartículas metálicas; **Tesis de doctorado**; Universidad de Valladolid, España, Capítulo 1 (2012).
- [71] S.J. Sandoval, L. Escobar Alarcón, M.A. Camacho López; Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la caracterización de materiales; **Innovación editorial lagares**; México, capítulo 1 (2011).
- [72] A. M. Goodman; Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer; **Applied Optics**; 17, 2779-2787 (1978).
- [73] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu; Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium; **Physica status solidi**; 15,627-637 (1966)
- [74] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, T.D. Moustakas, B. Brooks, Y. Goldstein; Disorder and the optical absorption edge of hydrogenated amorphous silicon; **Journal de physique**; 10, 42, 301-304, (1981).
- [75] A. P. Sokolov, A. P. Shebanin, A. Golikova, M. M. Mezdrogina; Structural disorder and optical gap fluctuations in amorphous silicon; **Journal of Physics: Condensed Matter**; 3, 9887-9894, (1991).
- [76] N. F. Mott and E.A. Davis; Electronic processes in non-crystalline materials; **Oxford: Clarendon Press**; Inglaterra, Capítulo 1 (1971).
- [77] A.B.Murphy; Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photo-electrochemical water-splitting; **Solar Energy Materials & Solar Cells**; 91, 1326–1337(2007).
- [78] C. I. Zúñiga Romero; Obtención de películas delgadas de $(\text{CdO})_x (\text{ZnO})_{1-x}$ por la técnica de sol-gel y su caracterización; **Tesis de maestría**; Instituto Politécnico Nacional IPN, México, (2011).
- [79] S. Kasap, P. Capper; Handbook of Electronic and Photonic Materials; **Springer**; USA, (2006).
- [80] A. E. Aparicio Guzmán; Propiedades mecánicas e influencia de la temperatura de deposición sobre la morfología en mono-cristales de Cu_3BiS_3 usados como capa absorbente en celdas solares; **Tesis de maestría**; Universidad Nacional de Colombia, Colombia, capítulo 1 (2011).

- [81] A. J. Bard, L. R. Faulkner; Electrochemical methods; second edition, **John Wiley and Sons**; capítulo 1 (2001).
- [82] M.A. García Contreras; Electrolizadores a base de platino, cobalto y níquel preparados por aleado mecánico y CVD para la reacción de reducción de oxígeno; **Tesis de doctorado**; Instituto Politécnico Nacional IPN, México Capitulo 3 (2007).
- [83] A. Ezeta Mejía; Estudio de la cinética de la reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos bi y trimetálicos sintetizados por aleado mecánico; **Tesis de doctorado**; Institutito Politécnico nacional IPN, México , Capítulo 1 (2011).
- [84] J. Hernández Ferrer; Caracterización electroquímica de nano partículas de oro. Relación entre la forma tridimensional de la partícula y su orientación superficial; **Tesis de doctorado**; Universidad de Alicante UA, España, Capítulo 1 (2008).
- [85] V.G. Levich; Physicochemical hydrodynamics; **Prentice-Hall International**; Chapter 2 (1962).
- [86] J. Pérez Alvarez; TiO₂ obtenido por ablación láser, modificado con Co₃O₄ y sus propiedades como fotoánodo; **Tesis de licenciatura**; Universidad Autónoma del Estado de México UAEMex, capítulo 4 (2008).
- [87] L. Escobar Alarcón, E. Haro Poniatowski, M.A. Camacho López, M. Fernández Gausti, J. Jiménez Jarquín, A. Sánchez Pineda; Growth of Rutile TiO₂ thin films by laser ablation; **Surface Engineering**; 15,5, 411-414 (1999).
- [88] E. Camps, R. Ondarza, G. Anguiano; Programa de cómputo para el diagnóstico de plasmas con sondas electrostáticas; **Revista Mexicana de Física**; 38, 5, 825-835(1992).
- [89] J. V. Caballero Müller; Películas delgadas de titanato de bario amorfo depositadas sobre silicio oxidado; **Tesis de doctorado**; Universidad de Chile, Chile, Capítulo 2 (2002).
- [90] J. Davenas , R. Mlika, H. Baouab , A. Touhami, M. Gamoudi; Rutherford backscattering spectrometry investigations of chemical sensors for the detection of metals: application to calixarene and functionalized cottons; **Sensors and Actuators B**; 59 , 220-224 (1999).
- [91] M. Gonzales Alcludia; Crecimiento y caracterización de películas delgadas de CdTe:Al; **Tesis de maestría**; Instituto Politécnico Nacional IPN, México, Capitulo 3 (2005).
- [92] J. Wang; Analytical electrochemistry; **John Wiley and Sons**; Third edition, chapter 1, United States of America (2006).
- [93] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias; The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions; **Electrochimica Acta**; 12, 13, 287-297. (1967).
- [94] Y. Jua, J. Qiao, X. Penga, Z. Xu, J. Fang Shaogui Yang, C. Sun; Photodegradation of malachite green using UV-vis light from two microwave-powered electrodeless discharge lamps (MPEDL-2):

Further investigation on products, dominant routes and mechanism; **Chemical Engineering Journal**; 221, 353–362, (2013).

[95] L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, V. Belgiorno; Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays; **Water research**; 43, 979–988 (2009).

[96] R. Marotta, D. Spasiano, I. D. Somma, R. Andreozzi; Photodegradation of naproxen and its photoproducts in aqueous solution at 254 nm: A kinetic investigation; **Water research**; 47, 373-383 (2013).

[97] S. Kasap, P. Capper; Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials; **Springer**; Chapter 17 part B, 345-348, (2006).

[98] G. Amsel, Ch. Heitz, M. Menu; MeV ion beam techniques: an outline; **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**; B14,30-37, (1986)

[99] R. Parna, U. Joost, E. Nommiste, T. Kaambre, A. Kikas, I. Kuusik, M. Hirsimaki, I. Kink, V. Kisand; Effect of cobalt doping and annealing on properties of titania thin films prepared by sol-gel process; **Applied Surface Science**; 257, 6897-6907 (2011).

[100] W.Ho Yang, M. Hyeon Kim, S. Won Ham; Effect of calcination temperature on the low temperature oxidation of CO over CoOx/TiO₂ catalysts; **Catalysis Today**; 123, 94–103(2007)

[101] W. Huang, Z. Zuo, P. Han, Z.Li, T. Zhao; XPS and XRD investigation of Co/Pd/TiO₂ catalysts by different preparation methods; **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**; 173, 88–95 (2009).

[102] L. Escobar- Alarcón, E. Haro Poniatowski, M. A. Camacho-López, M. Fernández-Gausti, J. Jiménez-Jarquín, A. Sánchez-Pineda; Growth of rutile TiO₂ thin films by laser ablation; **Surface Engineering**; 15, 5, 411-414 (1999).

[103] M. I. Baraton, G. Busca, M.C. Prieto, G. Ricchiardi, V. Sanchez Escribano; On the vibrational spectra and structure of FeCrO₃ and of the ilmenite-type compounds CoTiO₃ and NiTiO₃; **Journal of solid state chemistry**; 112, 9-14 (1994).

[104] S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro, R. Rodriguez; Effects of cationic dopants on the phase transition temperature of titania prepared by the sol-gel method; **Journal of materials research**; 14, 3932-3937(1999).

[105] M. J. Weber; Handbook of optical materials; **CRC Press**; United States of America, (2003)

[106] K. Narasimha Rao; Influence of deposition parameters on optical properties of TiO₂ films; **Optical Engineering**; 41, 9, 2357–2364 (2002).

[107] A. Ávila García; La densidad de estados y el coeficiente de absorción en películas de silicio amorfo hidrogenado intrínseco; **Revista Mexicana de Física**; 42, 5, 757-775 (1996).

- [108] R. Lakshmi Narayana, M. Matheswaran, A. Abd Aziz , P. Saravanan; Photocatalytic decolourization of basic green dye by pure and Fe, Co doped TiO₂ under daylight illumination; **Desalination**; 269, 249–253(2011)
- [109] U. Diebold; The surface of titanium dioxide; **Surface Science Reports**; 48, 53-229 (2003).
- [110] Y. Lee; The origin of magnetism in anatase Co-doped TiO₂ magnetic semiconductors; **Tesis de doctorado**; University of Twente, Korea del sur, Capítulo 2 (2010).
- [111] Y.Xu and M. A. A Schoonen; The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals; **American Mineralogist**; 85, 543-556 (2000).
- [112] I. Tatlıdil, E. Bacaksız, C Kurtulus Buruk, C. Breen, M. Sökmen; A short literature survey on iron and cobalt ion doped TiO₂ thin films and photocatalytic activity of these films against fungi; **Journal of Alloys and Compounds**; 517, 80–86, (2012).
- [113] P. Mongkolserm, S. Pabchanda; Influence of Tin Doping on the Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Thin Films under UV Light; **Journal of Chemistry and Chemical Engineering**; 6, 631-637, (2012).
- [114] S. Nihalani, A. Vijay, N. Tripathi, S. Bhardwaj; Photo Catalytic water treatment by an ecofriendly process BaO₃TiO.SrO₃TiO used in degradation of Malachite green and Crystal violet in aqueous suspensión; **Journal of Applied Chemistry**; 2, 5,20-26, (2012).
- [115] M. M. Rahman, M. A. Hasnat, K. Sawada; Degradation of commercial textile dye by fenton's reagent under xenon beam irradiation in aqueous médium; **Journal of scientific research**; 1, 1, 108-120 (2009).
- [116] G. Jácome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. López-González, C. García-Mendoza, J.M. Alvaro, R. Gómez; Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracyclinehydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites; **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**; 277, 82–89 (2014).
- [117] L. Araujo, N. Villa, N. Camargo, M. Bustos, T. García, A. de Jesús Prieto; Persistence of gemfibrozil, naproxen and mefenamic acid in natural waters; **Environmental Chemistry Letters**; 9, 13-18, (2011).
- [118] P. Grenni, L. Patrolecco, N. Ademollo, A. Tolomei, A. Barra Caracciolo; Degradation of Gemfibrozil and Naproxen in a river water ecosystem; **Microchemical Journal**; 107, 158-164, (2013).
- [119] A. Aguinaco, F. J. Beltrán, J. F. G. Araya, A. Oropesa; Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables; **Chemical Engineering Journal**; 189, 190 275–282, (2012).

- [120] X. Hu, J. Yang, J. Zhang; Magnetic loading of TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ nanoparticles on electrode surface for photoelectrocatalytic degradation of diclofenac; **Journal of Hazardous Materials**; 196, 220–227, (2011).
- [121] M.Salari, K. Konstantinov, H. Kun Liu; Enhancement of the capacitance in TiO₂ nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies; **Journal of Materials Chemistry**; 21, 5128–5133, (2011).
- [122] D. C. Cárdenas-Guerrero, P. Acevedo-Peña, E. M. Córdoba-Tuta; Síntesis y caracterización de compuestos hidroxiapatita/TiO₂ para aplicaciones biomédicas; **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**; 33, 2, 214-224 (2013)
- [123] P. J. Britto, K. S. V. Santhanam, A. Rubio, J. A. Alonso, and P. M. Ajayan; Improved Charge Transfer at Carbon Nanotube Electrodes; **Advanced Materials**; 11, 2, 154-157 (1999)
- [124] H. Willems, A. G .C. Kobussen, J. H. W. de Wit, G. H. J. Brers; The oxygen evolution reaction on cobalt. Part I Reaction order experiments and impedance measurements; **Journal of Electroanalytical Chemistry**; 170, 227-242, (1984).
- [125] M. E. G Lyons, M. P Brandon; The Oxygen evolution reaction on passive oxide covered transition metal electrodes in alkaline solution. Part III Iron; **International Journal of Electrochemical Science**; 3, 1463 – 1503, (2008).
- [126] T. Xue , L. Wang , T. Qi, J. Chu , J. Qu, C. Liu; Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system; **Hydrometallurgy**; 95, 22–27 (2009)

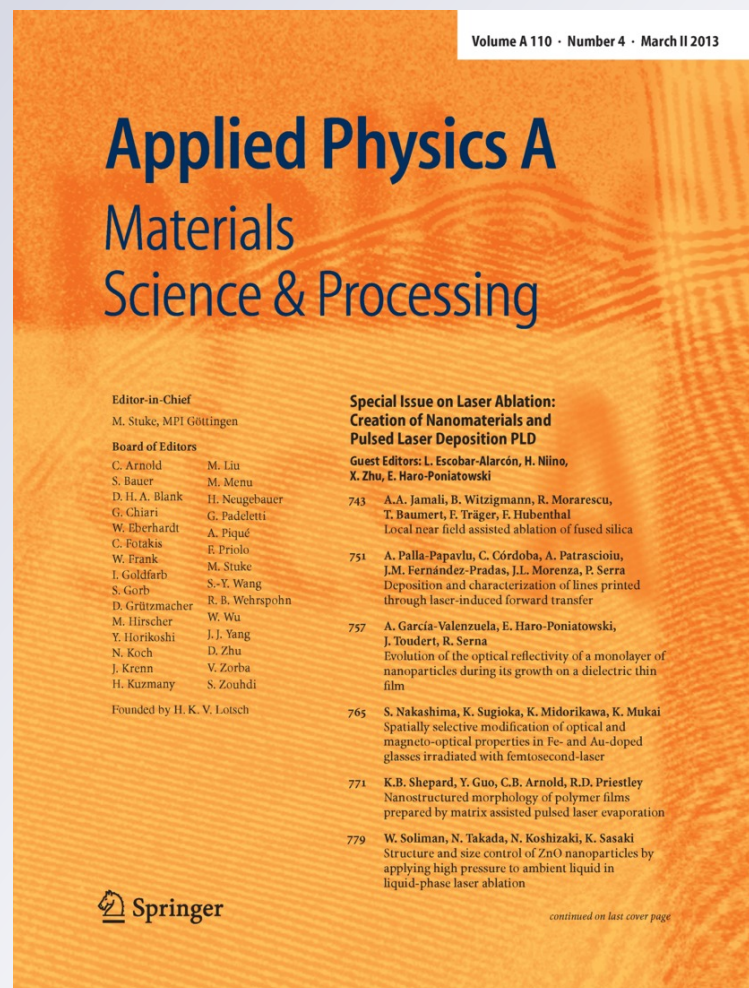
Preparation of Co:TiO₂ thin films by crossed-beam pulsed laser deposition

**L. Escobar-Alarcón, J. Pérez-Álvarez,
D. Solís-Casados, Enrique Camps,
S. Romero & J. Jiménez-Becerril**

Applied Physics A
Materials Science & Processing

ISSN 0947-8396
Volume 110
Number 4

Appl. Phys. A (2013) 110:909-913
DOI 10.1007/s00339-012-7195-9



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer-Verlag. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your work, please use the accepted author's version for posting to your own website or your institution's repository. You may further deposit the accepted author's version on a funder's repository at a funder's request, provided it is not made publicly available until 12 months after publication.

Preparation of Co:TiO₂ thin films by crossed-beam pulsed laser deposition

L. Escobar-Alarcón · J. Pérez-Álvarez ·
D. Solís-Casados · Enrique Camps · S. Romero ·
J. Jiménez-Becerril

Received: 20 September 2011 / Published online: 5 September 2012
© Springer-Verlag 2012

Abstract Co:TiO₂ thin films were deposited using two interacting plasmas produced from different targets, TiO₂ and cobalt. By keeping constant the laser ablation conditions on the TiO₂ target and changing them on the Co target, it was possible to vary in a controlled way the Co content in the films. The cobalt plasma parameters, such as the ion kinetic energy and plasma density, were determined for each deposition condition in an attempt to correlate them with the material's properties. The cobalt ion mean kinetic energy was varied from 36 to 789 eV, resulting in films with Co content from 1.2 up to 5.1 at.%, respectively, revealing that the cobalt content can be controlled by the Co⁺ kinetic energy. The study of the optical properties showed that the optical band gap decreased from 2.9 to 2.0 eV as the Co content

increased. Raman spectroscopy was used to characterize the microstructure of the deposits, and the obtained results suggest the formation of two coexisting phases: TiO₂ in its rutile phase and CoTiO₃. It was found that as the Co⁺ energy increases, the CoTiO₃ phase develops in a greater quantity. XPS measurements confirm the Raman spectroscopy results.

1 Introduction

For photocatalytic applications, TiO₂ has the advantage of good chemical stability and high catalytic activity; however, its band gap is so large ($E_g = 3.2$ eV for rutile) that it can only be excited by ultraviolet light which accounts for only 5 % of the incoming solar energy. Thus, it is important to develop a visible light driven photocatalyst with high photocatalytic activity. For this purpose, an initial approach to modify the optical properties of TiO₂ thin films by doping them with transition metals has been extensively investigated [1, 2]. It has been found that the photocatalytic and photoelectrochemical activities of TiO₂ films have been improved. Even though several dopants have been studied, the Co-doped TiO₂ films have gained much importance for the realization of photocatalytic properties in the visible region; but it is also clear that more work is needed in the deposition stage in order to control in a suitable way the amount of dopant. Different deposition techniques have been used to prepare cobalt-doped titanium dioxide (Co:TiO₂) thin films, such as oxygen-plasma assisted molecular beam epitaxy [3], sputtering [4], laser ablation [5], ion implantation [6] and sol-gel [7]. In this work, we report on the TiO₂ thin films doped with cobalt by means of an alternative PLD configuration, the so-called Crossed-Beam Pulsed

L. Escobar-Alarcón (✉) · J. Pérez-Álvarez · E. Camps ·
S. Romero

Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, México DF 11801, México
e-mail: luis.escobar@inin.gob.mx
Fax: +52-55-53297332

E. Camps
e-mail: enrique.camps@inin.gob.mx

S. Romero
e-mail: saul.romero@inin.gob.mx

J. Pérez-Álvarez · D. Solís-Casados
Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable
UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco Km 14.5, Unidad
San Cayetano, Toluca, Estado de México, 50200, México

D. Solís-Casados
e-mail: dasolisc@uaemex.mx

J. Jiménez-Becerril
Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, México DF 11801, México
e-mail: jaime.jimenez@inin.gob.mx

Laser Deposition (CBPLD) [8], taking advantage of its simplicity for controlling the cobalt content, a key issue in order to tailor the physical properties of the deposited materials. Additionally, a detailed compositional, structural, optical, and electrical characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, non-Rutherford backscattering spectroscopy, Raman spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy and the four-probe technique is discussed.

2 Experimental

2.1 Plasma characterization

Plasmas were produced using the following laser fluences: the Ti plasma was generated by a fluence of 30.0 J/cm^2 whilst the Co plasmas were produced varying the fluence from 9.2 to 18.3 J/cm^2 . The cobalt plasma parameters: ion mean kinetic energy and plasma density were calculated from the Time of Flight measurements carried out using a Langmuir planar probe (6-mm diameter). In all the experiments, the probe was biased at -40 V , where the ion current is saturated. Measurements were performed under the same experimental conditions used for the deposition of the different samples.

2.2 Thin-film preparation and characterization

The laser ablation system used in this work consisted of a vacuum chamber, evacuated by a diffusion pump to a base pressure of $9.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. For the deposition of Co:TiO₂, two targets (TiO₂ and Co) positioned perpendicularly to each other were simultaneously ablated. The substrate holder was placed in front of the TiO₂ target at a distance of 4.2 cm . Laser ablation was performed using a Nd:YAG laser with emission at the second harmonic (532 nm) and a 5-ns pulse duration. The films were deposited onto glass substrates ($\sim 6.2 \text{ cm}^2$) at room temperature. After deposition, the films were subjected to a thermal treatment at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ in air. The experiments were performed varying the laser fluence on the cobalt target from 9.2 to 18.3 J/cm^2 . In this way, it was possible to study the effect of the cobalt plasma, particularly, the effect of the cobalt content on the properties of the deposited Co:TiO₂ films. The elemental composition and the chemical state of the elements present in the films were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Jeol JPS 9200) with a standard Mg K_α excitation source (1253.6 eV). Binding energies were calibrated with respect to the carbon signal (285 eV). Additionally, film composition was determined from non-Rutherford backscattering spectroscopy (NRBS)

measurements, performed in a tandem Van de Graff accelerator using a proton beam of 2.8 MeV and a detection angle of 165° . Raman spectroscopy, using an HR LabRam 800 system equipped with an Olympus BX40 confocal microscope, was employed to study the microstructure of the films. A Nd:YAG laser beam (532 nm) was focused by an $100 \times$ microscope objective onto an $\approx 1\text{-}\mu\text{m}$ diameter on the sample surface. The laser power onto the sample was regulated by a neutral density filter ($\text{OD} = 1$) to prevent sample heating and structural changes induced in the sample. The backscattered radiation was collected by the same optics of the microscope and dispersed with a 1800-g/mm diffraction grating, which allows a spectral resolution of 1.0 cm^{-1} . A cooled CCD camera was used to record the spectra, usually averaged for 100 accumulations in order to improve the signal-to-noise ratio. All spectra were calibrated using the 521-cm^{-1} line of a silicon wafer. The transmittance and reflectance spectra of the samples were obtained using a UV-Vis spectrophotometer (Perkin Elmer LAMBDA 35) in the wavelength range from 200 to 1000 nm . For diffuse reflectance measurements, Spectralon was used as a reference; this material has a reflectance generally $>95 \%$ from 250 to 2500 nm .

3 Results and discussion

In general, thin films with a mean thickness of approximately $300 \pm 50 \text{ nm}$, determined by a profiler, were deposited. The mean Co ion kinetic energy was determined from the Langmuir probe curves following the procedure reported elsewhere [9]. As was mentioned in the previous section, the laser fluence on the cobalt target was varied in order to study the effect of the cobalt plasma on the characteristics of the Co:TiO₂ films. The mean Co⁺ kinetic energy was varied from 36 eV (9.2 J/cm^2) up to 789 eV (18.3 J/cm^2), and the corresponding plasma density was changed from 2.3×10^{13} up to $3.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. For the sake of simplicity, results will be discussed in terms of the Co ion kinetic energy.

XPS was used to determine the composition of the deposits and in order to verify these results, NRBS measurements were performed. It was found that the films contain titanium, oxygen and cobalt. Figure 1 shows the Co content as a function of the Co⁺ mean kinetic energy. It can be seen that the cobalt content varies from 1.2 up to $5.1 \text{ at.}\%$, depending on the Co⁺ mean kinetic energy. A similar tendency was found for the cobalt content as a function of the plasma density (inset in Fig. 1). This could be attributed to the fact that the ion energy and plasma density are related through a linear relation, under the experimental conditions used in this work. This behavior seems reasonable because a higher kinetic energy corresponds to a higher plasma density

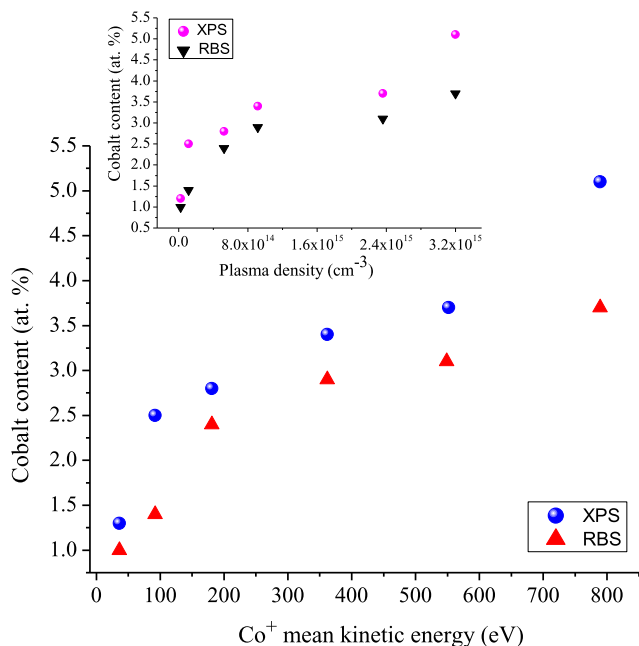


Fig. 1 The cobalt content of the films, determined by XPS and NRBS, as a function of the Co⁺ mean kinetic energy and plasma density

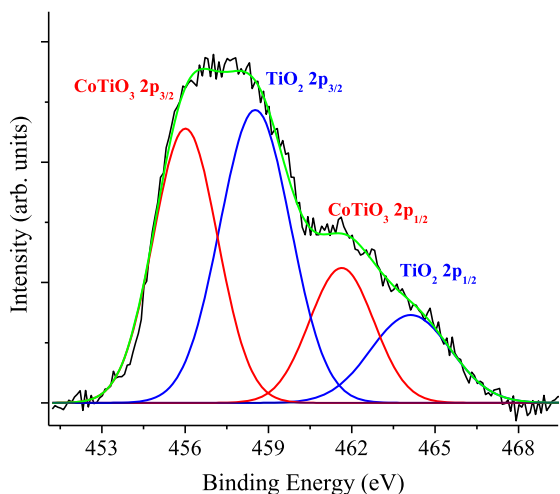


Fig. 2 High resolution XPS spectrum of the Ti 2p region corresponding to the film with 5.1 at.% of cobalt

and implies more Co species in the plasma available to be incorporated into the growing film. Additionally, this result suggests that the cobalt content in the film can be controlled by varying the Co⁺ mean kinetic energy in a suitable way. It is worth noting that the XPS and NRBS results follow the same tendency and the values for the Co content agree reasonably for the both techniques.

Figure 2 shows the Ti 2p photoelectron spectrum of the Co:TiO₂ film with 5.1 at.% of cobalt. The spectrum was deconvoluted using Gaussian functions in order to obtain information about the interaction of the Ti atoms with the Co and O atoms. The obtained results reveal the presence of

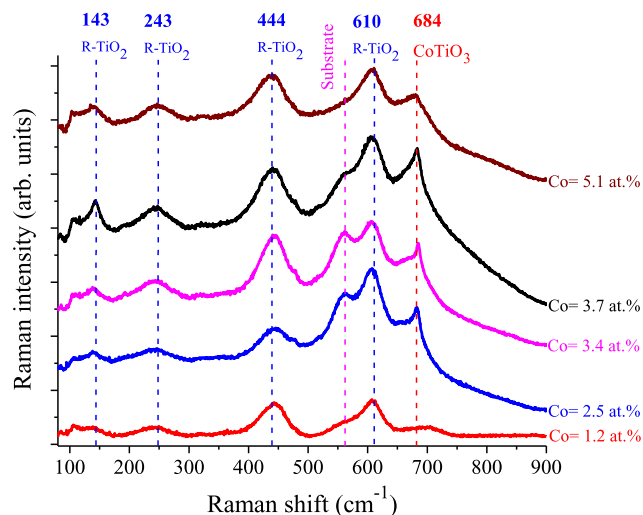


Fig. 3 Raman spectra for Co:TiO₂ films with different Co content

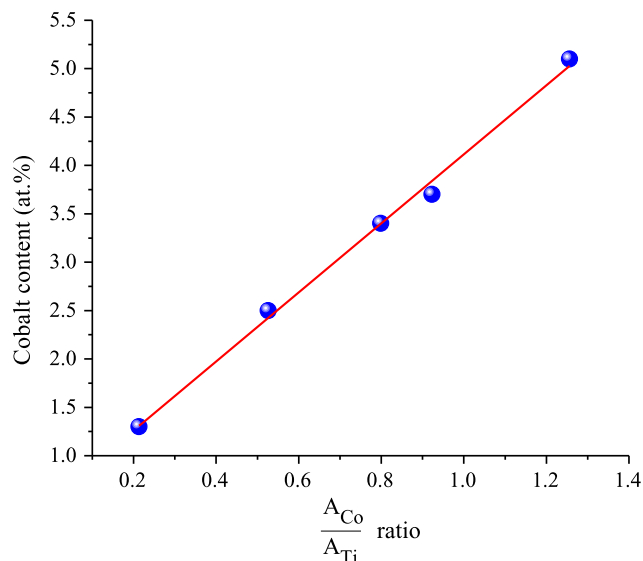


Fig. 4 The cobalt content as a function of the $\frac{A_{Co}}{A_{Ti}}$ ratio

Ti–Co–O bonds corresponding to CoTiO₃ and Ti–O bonds attributed to TiO₂ in its rutile phase [10]. These results suggest that the film is a composite formed by cobalt titanate and titanium oxide. Similar analyses of the Co 2p region (not shown) confirm these interpretations.

Figure 3 shows the Raman spectra of the Co:TiO₂ films with different atomic percentage of cobalt. All spectra exhibit Raman bands at 143, 243, 444 and 610 cm⁻¹ that agree well with the characteristic features of the rutile phase of TiO₂ [11]. Furthermore, in some samples appears a band at 555 cm⁻¹ corresponding to the glass substrate. An additional peak centered at around 684 cm⁻¹, attributed to CoTiO₃, is observed [12]. It is noticed that this last signal increases with increasing the Co content in the film. These results reveal that the films consist mainly of titanium dioxide

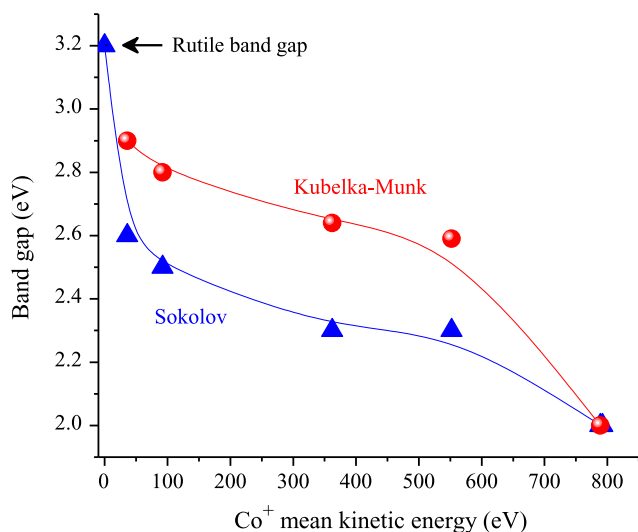


Fig. 5 The band gap as a function of the Co⁺ mean kinetic energy

in its rutile phase. The Raman results suggest that as more cobalt is incorporated into the deposited material, a mixture of cobalt titanate (CoTiO₃) and titanium oxide (TiO₂) compose the film. In order to perform a deeper analysis of the Raman results, the bands peaking at 444 cm⁻¹ (rutile) and 684 cm⁻¹ (titanate) were fitted using Gaussian functions in order to determine the peak position, FWHM, intensity and area under the band. In general, no tendency was found for the first three parameters as a function of the Co content. Nevertheless, the ratio of the area under the bands, $\frac{A_{\text{Co}}}{A_{\text{Ti}}}$, where A_{Co} and A_{Ti} are the areas under the bands at 684 and 444 cm⁻¹, respectively, follows a linear relation as a function of the atomic cobalt concentration (CoC) as it is clearly shown in Fig. 4. The data were then fitted using a linear regression and the following equation was found:

$$\text{CoC} = 3.56 \frac{A_{\text{Co}}}{A_{\text{Ti}}} + 0.55.$$

With this equation it is possible to determine the cobalt content in Co:TiO₂ thin films deposited by CBPLD only from the Raman spectra.

The band gap of the deposited films was determined from measurements of diffuse reflectance spectroscopy using the Kubelka–Munk model [13]. This was done by plotting $\sqrt{F(R)}E$ versus E , where $F(R) = (1 - R)/2R$ is the Kubelka–Munk function and E the photon energy. The intersection of the straight-line extrapolation to the photon energy axis determines the gap value. In general, good fits to the experimental curves were obtained for all the samples. Figure 5 shows the obtained values corresponding to samples deposited at different Co⁺ kinetic energy that implies different cobalt content. An important decrease is clearly observed in the band gap up to 2.0 eV. In order to corroborate these values, the band gap was obtained from transmittance measurements using the Sokolov empirical

method [14], which assumes cubic-root distributions of conduction and valence band states. The Sokolov gap was determined through the extrapolation of $\sqrt[3]{\alpha E}$ vs. E , where α , the absorption coefficient, was calculated from the transmittance spectra using the Lambert–Beer law. The results showed that the Sokolov band gaps are lower than the values obtained from the Kubelka–Munk calculations. However, the data follow the same tendency in both cases; as the Co⁺ kinetic energy increases, the gap decreases reaching a lowest value of 2.0 eV. It is worth noting that the Sokolov band gap value of a pure TiO₂ film in the rutile phase was 3.2 eV which was included as reference in Fig. 5. These results indicate that the Co incorporation modifies the distribution of the electronic states of the deposited material reducing its band gap up to 1.2 eV. These results suggest, as a first approximation, that the prepared material could be excited by visible light, even from the red region of the electromagnetic spectrum, making it a good candidate for photocatalytic applications using solar light. Experiments are underway in order to evaluate the photocatalytic performance of these thin films under visible illumination.

Characterization of the electrical properties of the deposited material was motivated due to its potential applications as photo-anode in an electrochemical cell. The resistivity was determined using the four-point probe technique. All the samples showed linear $V-I$ relations revealing an ohmic behavior. The resistance of the samples was determined from linear fittings of these $V-I$ plots and then, with the data of the film thickness measured by a profiler, the resistivity was calculated. The results showed that as the cobalt content increases in the film, the resistivity decreases from 7.0×10^{-1} to $1.7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ following an exponential decay of almost 3 orders of magnitude. It is worth noting that the resistivity of TiO₂ is close to $10^{12} \Omega \text{ cm}$ [15], therefore incorporation of cobalt into the TiO₂ diminishes drastically its resistivity. This result reveals that the electrical properties depend strongly on the cobalt content and that it is possible to control them by a suitable selection of the cobalt plasma characteristics.

4 Conclusions

Co:TiO₂ thin films with different cobalt content were successfully obtained using Crossed-Beam Pulsed Laser Deposition. The main advantage of this configuration is the possibility of controlling the cobalt content in an easy way to obtain a deposit with tailored properties. From the Raman and XPS results it was found that the deposited material consists of a mixture of titanium dioxide, in its rutile phase, and cobalt titanate (CoTiO₃). The band gap was reduced, from 2.9 to 2.0 eV, as more Co was incorporated into the film. This is a key issue in photocatalytic applications because

decreasing the band gap of a semiconductor is one strategy towards increasing the adsorbed fraction of solar radiation. Plasma diagnostics, particularly Co⁺ mean kinetic energy, was used to control the deposition conditions. Additionally, analysis of the Raman results reveals that the $\frac{A_{Co}}{A_{Ti}}$ ratio depends linearly on the amount of cobalt incorporated in the film, making possible to know the atomic percentage of Co incorporated in the film using the Raman data.

Acknowledgements The authors thank CONACYT–Mexico for the financial support through the Project 128732.

References

1. K. Esquivel, G. Ma, J. García, L. Ortiz-Frade, F.J. Rodríguez, L. Escobar-Alarcón, M. Vega González, L.A. Godínez, *J. Nanopart. Res.* **13**, 3313 (2011)
2. R. Khan, T.J. Kim, *J. Hazard. Mater.* **163**, 1179 (2009)
3. T. Yamasaki, T. Fukumura, M. Nakano, K. Ueno, M. Kawasaki, *Appl. Phys. Express* **1**, 111302 (2008)
4. K.A. Griffin, A.B. Pakhomov, C.M. Wang, S.M. Heald, K.M. Krishnan, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157204 (2005)
5. Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, *Science* **291**, 854 (2001)
6. Y.N. Shieh, Y.Y. Chang, *Thin Solid Films* **518**, 7464 (2010)
7. G. Glaspell, A. Manivannan, *J. Clust. Sci.* **16**, 501 (2005)
8. A. Gorbunoff, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, ed. by R. Eason (Wiley, Inc, New York, 2007), Chap. 6
9. N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov, O.F. Bobrenok, *Phys. Rev. E* **62**, 5264 (2000)
10. W. Huang, Z. Zuo, P. Han, Z. Li, T. Zhao, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **173**, 88 (2009)
11. L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski, M.A. Camacho-López, M. Fernández-Guasti, J. Jiménez-Jarquín, A. Sánchez-Pineda, *Appl. Surf. Sci.* **137**, 38 (1999)
12. M.I. Baraton, G. Busca, M.C. Prieto, G. Ricchiardi, V. Sanchez Escribano, *J. Solid State Chem.* **112**, 9 (1994)
13. A.B. Murphy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1326 (2007)
14. A.P. Sokolov, A.P. Shebanin, O.A. Golikova, M.M. Mezdrogina, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 9887 (1991)
15. A. Bernasik, M. Radecka, M. Rekas, M. Sloma, *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, 240 (1993)

Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dye and Pharmaceuticals Using Co:TiO₂ Thin Films

J. Pérez-Alvarez^{1,2,a}, D. A. Solís-Casados^{2,3,b*}, S. Romero¹,
L. Escobar-Alarcón^{1,c}

¹ Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares ININ, Apdo. Postal 18-1027, México D.F., México.

² Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química UAEMex, Toluca, Edo. de México, México

³ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México, 50200, México

^a jonatan3101@yahoo.com.mx, ^b dasolisc@uaemex.mx, ^c luis.escobar@inin.gob.mx

Keywords: Malachite green dye, photocatalysts, thin films, TiO₂, CBPLD

Abstract. The crossed beam pulsed laser deposition technique was successfully used to prepare Co:TiO₂ thin films with different cobalt concentrations and a band gap as low as 2.0 eV. The aim of this work is to report the application of TiO₂ thin films modified with different amounts of cobalt (Co:TiO₂) as catalysts in the degradation of a malachite green (MG) solution as well as in solutions containing pharmaceutical wastes such as the analgesics diclofenac (DFC) and naproxen (NP). For catalyst activation an UV lamp with emission at 254 and 404 nm was used as the energy source. The decrease in the characteristic absorption band of the different polluted solutions over the reaction time was followed. In general, the obtained results showed that samples containing cobalt exhibited better photocatalytic performance than the undoped TiO₂ films. The optimal cobalt content in the film was found, which provided the highest degradation for the different solutions. The reached degradation efficiencies after two hours of reaction were approximately 70 %, 35% and 15% for MG, DFC and NP respectively using visible illumination (404 nm).

Introduction

There are many types of wastewaters derived from different industries, so each sector produces its own particular pollution. The wastewaters from the textile and pharmaceutical industries, imposes major hazards to the environment, mainly due to the presence of a large number of organic compounds [1]. For example, in the textile manufacturing industry, malachite green (MG) is a widely used dye for dyeing silk, leather, cotton and wool. It is also extensively used as a bactericide and fungicide in aquaculture. However, MG is environmentally persistent and highly toxic, representing a serious public health risk, and a potential environmental problem [2]. On the other hand, pharmaceutical compounds present in wastewaters have been identified as very serious environmental problems that causes harm, mainly to wildlife. Pharmaceuticals such as naproxen (NP) and diclofenac (DFC) produce several effects in fish, birds, amphibians, plants and algae found in rivers and lakes contaminated with wastewater containing these kind of drugs. This, because they inhibit defense mechanisms. Furthermore, these compounds are highly persistent in the environment, causing long-term damage. It is worth mentioning that the presence of these compounds is additionally enhanced by wastewaters from homes [3]. Therefore, it is important to study materials and processes that allow the removal of these compounds from wastewaters. An approach that has been extensively studied to overcome these environmental problems is based on photocatalysis. It has been demonstrated that photocatalysis is a viable cleaning process. In recent

years, TiO₂ thin films have been successfully employed in photocatalysis to remove different organic compounds [4]. Titanium dioxide has strong oxidizing power, high chemical durability and stability in aqueous solutions, making it suitable for such applications. However, the major drawback of TiO₂ is its relatively high band gap energy. It impedes the absorption of wavelengths longer than 387 nm. This limits the use of visible light from the solar spectrum, which would be ideal, because solar radiation is a natural energy source. In order to improve the photocatalytic performance of TiO₂, the addition of transition metals on TiO₂ has been frequently employed to narrow the optical band gap and to enhance its quantum yield [5]. Particularly, cobalt doping in titanium dioxide can incorporate Co at Ti sites by substituting Ti⁴⁺ ions in the TiO₂ lattice because these elements have similar ionic radius (0.63 and 0.68 Å respectively). Therefore, Co-doping can favor the formation of the ternary compound CoTiO₃ as well as mixtures of Ti and Co oxides. This could produce a shift in the absorption band edge of titanium dioxide to visible region and consequently a band gap narrowing. In this work, we report the use of TiO₂ thin films, doped with different amounts of Co, as catalysts. These materials were employed in the degradation of a malachite green solution, as well as in solutions containing the analgesics diclofenac and naproxen

Experimental

Thin film preparation. Thin films with different cobalt contents were deposited onto glass substrates (~ 6.2 cm²), at room temperature, using the crossed beam pulsed laser deposition (CBPLD) technique. Briefly, two crossed plasmas were produced by simultaneously ablating TiO₂ and Co targets in vacuum. In order to vary the cobalt content in the films, the mean kinetic energy of cobalt ions (E_{Co}) was changed from 36 to 789 eV, keeping the same TiO₂ plasma conditions.

Thin films characterization. In order to determine the cobalt content and band gap energy, which are key properties related to catalytic performance, the films were characterized by X ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-Vis spectroscopy. The elemental composition and the chemical state of the elements present in the films were analyzed by XPS (Jeol JPS 9200) with a standard Mg K α excitation source (1253.6 eV). The band gap energy was determined using the Tauc model from the transmittance spectra of the samples, using an UV-Vis spectrophotometer (Perkin Elmer LAMBDA 35) in the wavelength range from 190 to 900 nm. Additionally, Raman spectroscopy was used to determine the fraction of the different phases that compose the films. In this case, Raman spectra were acquired using an HR LabRam 800 system equipped with an Olympus BX40 confocal microscope. A Nd:YAG laser beam ($\lambda = 532$ nm) was focused by an 100 X microscope objective onto a ≈ 1 μ m diameter on the sample surface.

Evaluation of photocatalytic performance. The catalytic performance of the Co:TiO₂ thin films was evaluated at room temperature by studying the degradation of two kinds of wastewaters: a) a 10 μ mol/l solution of malachite green dye (C₂₃H₂₅ClN₂) and b) wastewaters provided by a local pharmaceutical industry containing the analgesics diclofenac (C₁₄H₁₁Cl₂NO₂) and naproxen (C₁₄H₁₄O₃) which were diluted with distilled water to concentrations of 750 μ mol/l. The catalysts were activated by illumination with a UV lamp, with emissions at 254 and 404 nm, placed at a height of 40 cm from solution surface. In all cases the volume of treated solution was 25 ml and the geometrical area of the catalysts employed was 1cm² (film thickness \approx 300 nm) that corresponds approximately to 100 μ g of catalyst. A photolysis reaction was performed, as a reference; to compare the conversion percentage obtained using the photocatalytic systems. Degradation was followed by the decrease in the characteristic absorption bands of the MG, diclofenac and naproxen solutions, peaking at 619, 275 and 331 nm, respectively. This was done by taking an aliquot at intervals of 15 minutes during the reaction time.

Results and discussion

Thin film characterization. In general, thin films with thicknesses close to 300 nm determined by a profilometer and smooth surfaces with some scattered splashed droplets, as SEM images revealed, were obtained. The cobalt contents in the Co:TiO₂ samples, determined by XPS, were 1.7, 2.5, 3.7 and 5.2 at.%, as has been reported elsewhere[6]. It is important to remark that the band gap energy depends strongly on the Co content, as can be seen in Fig. 1(a). As the cobalt content increased from 1.7 to 5.2 at. %, the value of band gap energy decreased from 2.9 to 2.0 eV, revealing that it is possible to obtain materials with a variable band gap using the CBPLD technique. Fig. 1 (a) shows the band gap values corresponding to undoped-TiO₂ and CoTiO₃ as references. It was observed that, as the Co content increased the band gap narrowed to values close to those of cobalt titanate.

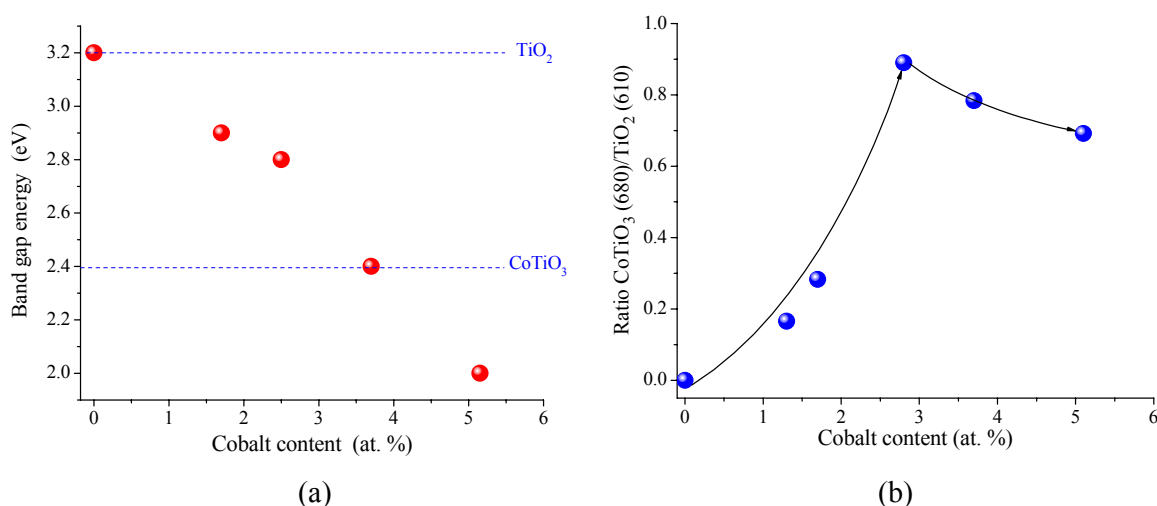


Fig.1, Effect of the cobalt content on: a) the band gap value, b) the proportion of crystalline CoTiO₃ and TiO₂ phases in the films.

Microstructural characterization performed by Raman spectroscopy suggested that, as more cobalt was incorporated into the deposited material, it is composed of a mixture of cobalt titanate (CoTiO₃) and titanium oxide (TiO₂) as rutile phase. In order to determine the relative content of each phase in the films, the areas under the peaks at 680 cm⁻¹ (titanate) and 610 cm⁻¹ (rutile) were calculated from the Raman spectra, which were reported in [6]. Fig. 1(b) shows the ratio of such areas, CoTiO₃ (680)/TiO₂ (610), as a function of the Co content. It was observed that, as the cobalt concentration increased, an increase in the proportion of the CoTiO₃ phase was obtained, reaching a maximum at approximately 2.8 at.%. For Co contents greater than this value, a slight decrease in the CoTiO₃ phase with respect to the TiO₂ phase was observed. These results indicate that the films produced in this work were composed of a mixture of CoTiO₃ and TiO₂ in different proportions.

Photocatalytic performance

Malachite green degradation. The MG dye degradation was followed through the decrease in its characteristic absorption band peaking at 619 nm. The intensity of this signal (absorbance) is directly related to the concentration of MG in the solution. It is worth noting that additional peaks were not observed in the UV-Vis spectra, indicating that there were not intermediary organic compounds, suggesting a good degree of mineralization of MG.

Fig. 2 shows the degree of degradation, as a function of the reaction time, using UV (Fig. 2 (a)) and visible light (Fig. 2 (b)) to activate the catalyst. In general terms, it was observed that samples containing cobalt exhibited better photocatalytic performance than undoped-TiO₂ films. It was found that after two hours of irradiation at 254 nm, the film with 2.8 at. % of Co reaches a MG degradation greater than 96 %, whilst undoped thin film attains the 66 %, Fig. 2(a). Fig. 2(b) shows

that excitation using visible radiation (404 nm) drastically diminished the catalytic activity of the Co:TiO₂ films. In this case, again the sample with 2.8 at. % of cobalt achieved the highest conversion degree: approximately 60 % after 2 hours. Additionally, for all the samples containing cobalt, degradation occurred faster than with the undoped TiO₂ catalyst. These results could be attributed to a synergistic combination of a lower band gap with a higher fraction of CoTiO₃ in the film. Further work is underway in order to prove that the catalytic response depends on the fraction of the CoTiO₃ phase.

Photodegradation of diclofenac (DFC) and naproxene (NP). In order to study the feasibility of the Co:TiO₂ films as photocatalysts, to degrade other organic molecules, the films were applied to treat solutions containing diclofenac and naproxene. A behavior similar to that observed for the degradation of MG solution was found. The Co:TiO₂ films showed a better response than the TiO₂ films. The sample containing 2.8 at. % Co, provided the greatest diclofenac degradation at almost 54 % after 3 hours of irradiation with the UV (254 nm) light source, Fig. 3(a). Also, a further increase in the cobalt content decreased the catalytic activity for the photodegradation of this analgesic compound. Irradiation with visible light, Fig. 3(b), resulted in a lower degree of degradation of DFC compared with the UV radiation. With exception of the film containing 2.8 at.% of cobalt, that reached a 40% of degradation, all the films showed a similar response, around 33%.

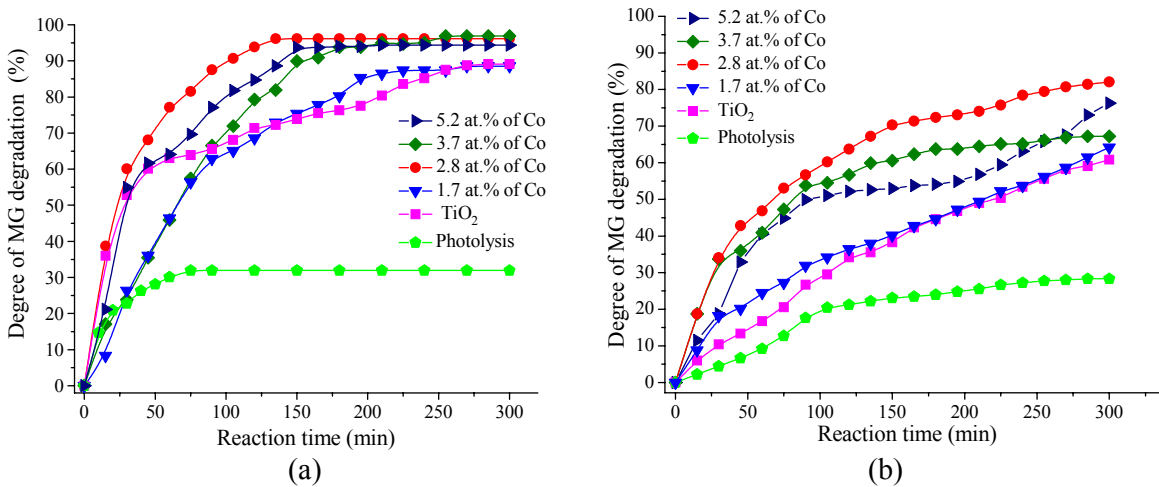


Fig.2, Photocatalytic degradation of MG dye. a) UV (254 nm) and b) visible radiation (404 nm).

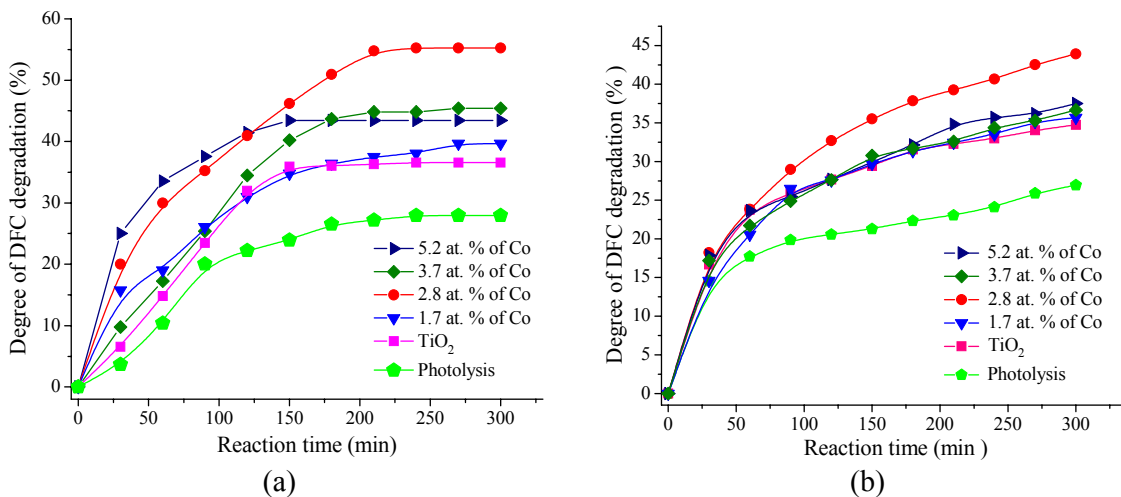


Fig.3, Photocatalytic degradation of diclofenac. a) UV (254 nm) and b) visible (404 nm) radiation.

Naproxen is another refractory and toxic pharmaceutical molecule, which was used in the evaluation of Co:TiO₂ catalytic performance. The photocatalytic response of the films when activated with UV radiation was very different that in the previous cases. As can be seen in Fig. 4 (a), naproxen was decomposed at a high degradation rate in the first 30 minutes; thereafter, the degradation rate decreased and finally reached a constant value after 90 min. On the other hand, it was clearly observed that the final degree of degradation strongly depended on the cobalt content in the film. The best degradation percent of naproxen found corresponded to the sample containing 2.8 at. % of Co. When visible light was used to activate the catalyst, the activity, compared to UV, was drastically reduced by almost 50%, as shown in Fig. 4 (b).

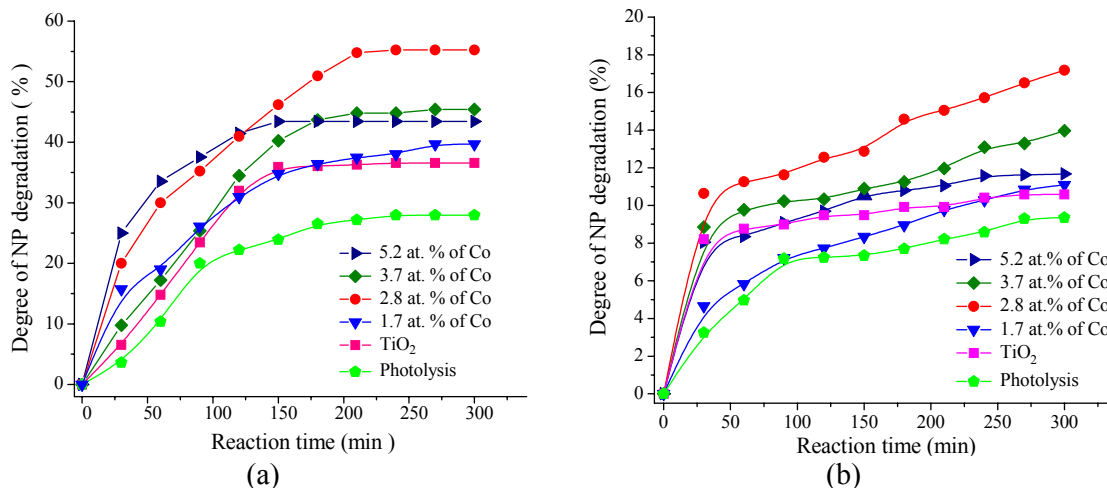


Fig. 4. Photocatalytic degradation of naproxen, (a) UV (254 nm) and (b) visible (404 nm) radiation.

Conclusions

The main conclusion of this work is that an increase in the cobalt content has two important effects on the investigated materials: first, a decrease the band gap energy, making the catalyst sensitive to visible light irradiation. Second, it drives the CoTiO₃ proportion in the films, parameter that defines the catalytic rate of the photocatalytic processes. It seems that the photocatalytic response of Co:TiO₂ films in the degradation of the organic compounds tested, could be attributed to a synergistic combination of a low band gap and a higher fraction of CoTiO₃ in the film.

References

- [1] M. Anbia, A. Ghaffar; J. Iran. Chem. Soc. 8 (2011) p. S67.
- [2] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy. Aquatic Toxicology. 66 (2004) p. 319.
- [3] M. Cleuvers. Ecotoxicology and Environmental Safety.59 (2004) p. 309.
- [4] K. Esquivel, F. Rodríguez, L. Arriaga, E. Camps, A. Durán-Moreno, L. Escobar-Alarcón, L. Godínez. J. Environ. Eng. 137 (2011) p. 355.
- [5] D. Solís Casados, L. Escobar-Alarcón, M. Fernández, F. Valencia. Fuel. 110 (2013) p.17.
- [6] L. Escobar-Alarcón, J. Pérez-Álvarez, D. Solís-Casados, E. Camps, S. Romero, J. Jiménez-Becerril, Applied Physics: A Materials Science & Processing.110 (2013) p. 909.