

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
DEPARTAMENTO DE FISICA



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) PREPARADAS MEDIANTE COPRECIPITACIÓN QUÍMICA

JUAN GABRIEL ARANEDA MEDINA

Profesor Guía: Daniel Serafini

Trabajo de tesis presentado en conformidad
a los requisitos para obtener el grado de
Ingeniero Físico

SANTIAGO - CHILE

2018

© Juan Gabriel Araneda Medina, 2018. Se autoriza la reproducción parcial o total de esta obra, con fines académicos, por cualquier forma, medio o procedimiento, siempre y cuando se incluya la cita bibliográfica del documento.

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (X=0, 0.25, 0.5, 0.75,
1) PREPARADAS MEDIANTE COPRECIPITACIÓN QUÍMICA”

JUAN GABRIEL ARANEDA MEDINA

Este trabajo de Titulación fue elaborado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Daniel Serafini, del Departamento de Física y ha sido aprobado por los miembros de la Comisión Calificadora.

.....
Dr. Dinesh Singh

.....
Dr. Álvaro San Martín

.....
Dr. Raúl Cordero

.....
Profesor Guía: Dr. Daniel Serafini

.....
DIRECTOR: Roberto Bernal

Dedicado a toda mi familia, en especial mis amados padres Juan y Olga.

Agradecimientos

En el presente trabajo de titulación, quiero agradecer a mi familia por todo el amor y apoyo que me brindaron durante todo este proceso. A mi madre Olga Medina, mi padre Juan Araneda, mi hermano Ivo Araneda, a Francisca y a mis dos sobrinos Isidora y Gabriel.

Quisiera agradecer al Dr. Daniel Serafini por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio, por su paciencia en este largo proceso. A Carolina Manquian por enseñarme a usar el difractor de rayos X y los equipos DSC y TGA. Al Dr. Dinesh Pratab y toda la gente del laboratorio de nanomateriales por permitir usar sus instalaciones e instrumentos, además de todo el tiempo que me brindaron cuando tenía dudas. Al Dr. Raúl Cordero por permitir realizar las medidas de reflectancia en su laboratorio y Edgardo Sepúlveda por llevarlas a cabo. Al Dr. Juliano Denardin por facilitarme los reactivos para realizar las síntesis.

Finalmente quiero agradecer a todas las personas que compartieron tiempo conmigo durante todos estos años de universidad: Felipe Lagos, Cesar Aravena, Daniela Acuña, Jorge Sandoval, Sergio Manzano, Cristian Ayala, Carlos Riquelme, Natalia Salazar, Francisco Marín, Carlos Mariño, Alberto Navarrete, Christian Manriquez, Camilo Flores, Sebastian Morgado, Salvador Tamayo, Claudio Ortiz, Nicolas Bravo y mucho otros.

Resumen

Mediante el método de coprecipitación química, se realiza la síntesis de partículas de $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). El material se analiza bajo dos condiciones, la primera antes de realizar un tratamiento térmico y la segunda habiendo realizado un tratamiento térmico a $800^\circ C$ (temperatura en la cual se muestra un patrón de difracción).

Las muestras que no fueron sometidas a tratamiento térmico no mostraron un patrón de difracción cristalino, lo que sugiere un tamaño menor a 10 nm. Mientras que las muestras sometidas a tratamiento térmico hasta $800^\circ C$ mostraron un patrón de difracción típico de la estructura tipo espinela, lo que permitió estimar sus tamaños utilizando el método de Debye-Scherrer en un rango de 36.5 a 41.5 nm.

Las curvas DSC-TG muestran un peak endotérmico junto a una caída abrupta de masa, lo cual se asocia a la evaporación del agua presente en la síntesis. Luego se observa un peak exotérmico en conjunto con una segunda caída de masa, lo que se atribuye a la liberación de OH^- . Finalmente se observan dos peak exotérmicos cerca de 350 y $500^\circ C$, a su vez la masa se mantiene constante, lo que se atribuye al inicio del proceso de cristalización que termina de completarse a $800^\circ C$.

Del análisis mediante espectroscopia de reflectancia difusa fue posible estimar la brecha de energía prohibida. Estas se sitúan entre 1.52 y 1.8 eV para el caso de partículas sometidas a tratamiento térmico y entre 1.59 y 1.88 eV para el caso de partículas que no fueron sometidas a tratamiento térmico. Se determino que la adición de níquel en reemplazo de cobalto tiene el efecto de aumentar el valor de esta brecha de energía. Además, fue posible observar efectos de confinamiento cuántico relacionados con el tamaño de las partículas.

Finalmente, se realizó una evaluación fotoelectroquímica a dos muestras sometidas a tratamiento térmico y se determino que existe actividad fotocatalítica tanto para el proceso de oxidación como reducción de la interface fotoelectrodo-electrolito.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Contexto medioambiental de la investigación	1
1.2. Semiconductores	6
1.2.1. Estructura electrónica	6
1.2.2. Propiedades ópticas de los semiconductores	8
1.2.3. Semiconductores nanoestructurados	10
1.3. Producción de hidrógeno por la vía fotocatalítica	12
1.3.1. Mecanismo de fotocatalisis	13
1.3.2. Requerimientos para la actividad fotocatalítica	14
1.4. Celda fotoelectroquímica (PEC)	16
1.4.1. Eficiencia	19
1.5. Materiales semiconductores para fotoelectrodos	20
1.5.1. Óxido de titanio (TiO_2)	20
1.5.2. Óxidos de hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4)	24
1.6. Objetivos	27
2. Instrumentación y descripción de las técnicas utilizadas	28
2.1. Preparación de la muestra	29
2.1.1. Método de Coprecipitación Química	29
2.1.2. Composición de la muestra	29
2.2. Construcción del fotoelectrodo de trabajo	32
2.2.1. Preparación de la pasta	32

2.2.2.	Deposición de nanopartículas en sustrato	33
2.3.	Análisis por difracción de rayos X	35
2.3.1.	Difractómetro de rayos X	36
2.3.2.	Condiciones de medición	38
2.3.3.	Metodo de Debye-Scherrer para determinar el tamaño medio del grano	39
2.4.	Caracterización mediante analisis termogravimétrico y calorimetría diferen-	
	cial de barrido	40
2.4.1.	Condiciones de medición	43
2.5.	Caracterización mediante espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)	44
2.5.1.	Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible	45
2.5.2.	Principio físico de la espectroscopia de reflectancia difusa	46
2.5.3.	Espectrofotómetro de reflectancia difusa	47
2.5.4.	Limitaciones de la espectroscopia de reflectancia difusa UV-VIS	49
2.5.5.	Teoría de Kubelka-Munk	51
2.5.6.	Método de Tauc para determinar la brecha de energía prohibida	52
2.5.7.	Condiciones de la medición	54
2.6.	Evaluación fotoelectroquímica	56
2.6.1.	Voltamperometría de barrido lineal	56
2.6.2.	Condiciones de la medición	57
3.	Resultados y discusión	59
3.1.	Análisis estructural	60
3.1.1.	X=0, correspondiente a NiFe₂O₄	60
3.1.2.	X=0.25, correspondiente a Co_{0.25}Ni_{0.75}Fe₂O₄	62
3.1.3.	X=0.5, correspondiente a Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄	63
3.1.4.	X=0.75, correspondiente a Co_{0.75}Ni_{0.25}Fe₂O₄	65
3.1.5.	X=1, correspondiente a CoFe₂O₄	66
3.1.6.	Estimación del tamaño de las partículas	70
3.2.	Análisis mediante reflectancia difusa para determinar el band gap	71
3.2.1.	X=0, correspondiente a NiFe₂O₄	72

3.2.2.	X=0.25, correspondiente a $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	72
3.2.3.	X=0.5, correspondiente a $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	73
3.2.4.	X=0.75, correspondiente a $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	73
3.2.5.	X=1, correspondiente a CoFe_2O_4	74
3.3.	Evaluación fotoelectroquímica	77
3.4.	Conclusiones	79
	Bibliografía	82

Índice de Ilustraciones

1.1. Consumo de energía primaria global en 2015.	2
1.2. Fuentes de energía renovables.	3
1.3. Posible futuro triángulo de energía.	5
1.4. Comparación de la brecha de energía prohibida para un conductor, semiconductor y aislante.	7
1.5. Transiciones ópticas de los semiconductores	8
1.6. Área superficial en función del tamaño de una partícula	10
1.7. Representación de las dimensiones (0D-3D) de materiales nanoestructurados	11
1.8. Esquema de los procesos que tienen lugar en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz de una longitud de onda superior a su brecha de energía prohibida, dando lugar a la generación de un par electrón- hueco. (1) Migración del electrón a la superficie y reducción del aceptor de electrones; (2) Migración del hueco a la superficie y oxidación del dador de electrones, D; (3) y (4) Procesos de recombinación	13
1.9. Estructura de bandas semiconductores.	15
1.10. Esquema de una celda fotoelectroquímica.	17
1.11. Configuraciones para una celda fotoelectroquímica con un electrodo fotosen- sible	18
1.12. Estructura tridimensional TiO_2	21
1.13. Estructura de bandas de anatasa y rutilo.	22
1.14. Espectro solar aprovechado por el TiO_2	23
1.15. Celda unidad de la espinela vista desde el plano (001)	25

2.1. Solución nitrato de hierro, cloruro de cobalto y sulfato de níquel antes de añadir amoniaco	31
2.2. Precipitado de nanopartículas	31
2.3. Precipitado de nanopartículas	34
2.4. fenomeno de difracción	36
2.5. Diagrama de un difractómetro de rayos X	37
2.6. Difractómetro de rayos X	38
2.7. Comparación de las curvas Gaussiana, Lorentziana y Pseudo Voight	40
2.8. Esquema calorímetro diferencial de barrido	41
2.9. Termograma de un material polimérico	42
2.10. SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA	43
2.11. Espectro electromagnético de la luz	44
2.12. Reflexión para distintos tipos de muestra	46
2.13. Espectrofotometro de reflectancia difusa	48
2.14. Esfera de integración	50
2.15. Coeficiente de absorción en funcion de la energía para diferentes transiciones	53
2.16. Double monochromator Bentham DMc150	55
2.17. Barrido de voltaje con velocidad constante	56
2.18. Montaje para evaluación fotoelectroquímica	57
2.19. Montaje para evaluación fotoelectroquímica	58
3.1. Curva DSC-TG para $NiFe_2O_4$	60
3.2. Difractograma de la muestra de $NiFe_2O_4$	61
3.3. Curva DSC-TG para $Co_{0.25}Ni_{0.75}Fe_2O_4$	62
3.4. Difractograma de la muestra de $Co_{0.25}Ni_{0.75}Fe_2O_4$	62
3.5. Curva DSC-TG para $Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$	63
3.6. Difractograma de la muestra de $Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$	64
3.7. Curva DSC-TG para $Co_{0.75}Ni_{0.25}Fe_2O_4$	65
3.8. Difractograma de la muestra de $Co_{0.75}Ni_{0.25}Fe_2O_4$	65
3.9. Curva DSC-TG para $CoFe_2O_4$	66

3.10. Difractograma de la muestra de $COFe_2O_4$	67
3.11. Estimación de la brecha de energía prohibida del tipo indirecta permitida para nanopartículas de $NiFe_2O_4$. (a) Brecha de energía de 1.88eV para nanopartículas previo al tratamiento térmico. (b) Brecha de energía de 1.80eV para nanopartículas luego de tratamiento térmico a $800^\circ C$	72
3.12. Estimación de la brecha de energía prohibida del tipo indirecta permitida para nanopartículas de $Co_{0.25}Ni_{0.75}Fe_2O_4$. (a) Brecha de energía de 1.81eV para nanopartículas previo al tratamiento térmico. (b) Brecha de energía de 1.77eV para nanopartículas luego de tratamiento térmico a $800^\circ C$	72
3.13. Estimación de la brecha de energía prohibida del tipo indirecta permitida para nanopartículas de $Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$. (a) Brecha de energía de 1.76eV para nanopartículas previo al tratamiento térmico. (b) Brecha de energía de 1.69eV para nanopartículas luego de tratamiento térmico a $800^\circ C$	73
3.14. Estimación de la brecha de energía prohibida del tipo indirecta permitida para nanopartículas de $Co_{0.75}Ni_{0.25}Fe_2O_4$. (a) Brecha de energía de 1.64eV para nanopartículas previo al tratamiento térmico. (b) Brecha de energía de 1.56eV para nanopartículas luego de tratamiento térmico a $800^\circ C$	73
3.15. Estimación de la brecha de energía prohibida del tipo indirecta permitida para nanopartículas de $CoFe_2O_4$. (a) Brecha de energía de 1.59eV para nanopartículas previo al tratamiento térmico. (b) Brecha de energía de 1.52eV para nanopartículas luego de tratamiento térmico a $800^\circ C$	74
3.16. Comparación de la brecha de energía medida para las nanopartículas sintetizadas.	75
3.17. Separación y discretización de las bandas de energía	76
3.18. Densidad de Corriente versus potencial en una solución de 1M de KOH iluminada a AM 1.5 (1000 W/m ²) utilizando como foto-electrodo de $CoFe_2O_4$	77
3.19. Densidad de Corriente versus potencial en una solución de 1M de KOH iluminada a AM 1.5 (1000 W/m ²) utilizando como foto-electrodo de $CoFe_2O_4$	77

Capítulo 1

Introducción

1.1. Contexto medioambiental de la investigación

Antes de la revolución industrial, la población mundial era relativamente pequeña y la tecnología, tal como la conocemos, prácticamente inexistente. Debido a esto, el abastecimiento energético de la humanidad estaba a cargo de energías renovables y cualquier alteración al medio ambiente se producía en pequeñas proporciones. Sin embargo, aquello cambió producto de la industrialización y crecimiento explosivo de la población mundial. Con la aparición de la industria, los requerimientos energéticos aumentaron y las energías renovables no fueron capaces de satisfacer la demanda energética mundial, por lo que fueron sustituidas por combustibles fósiles, que ofrecen un mayor rendimiento, además de ser de fácil extracción y almacenamiento. A finales del siglo XX el 85 % de toda la energía se producía a partir de combustibles fósiles, distribuida de la siguiente forma: petróleo 40 %, gas natural 23 %, carbón 21 % y 1 % de otros combustibles. [FJF]

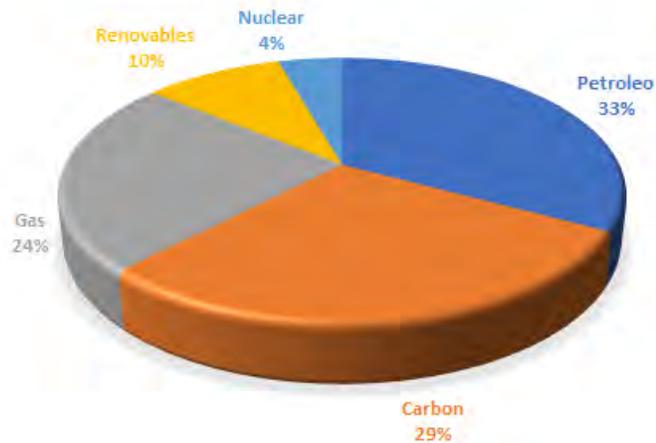


Figura 1.1: Consumo de energía primaria global en 2015.

La dependencia global al uso de combustibles fósiles no renovables para producir energía tiene a la sociedad actual sumergida en un gran problema, principalmente producto del agotamiento inminente de estos, donde el caso más crítico es el petróleo, que se estima existen reservas para los próximos 80 años en el mejor de los casos. Sumado a esto, el aumento en la población mundial ha producido un aumento sostenido del consumo energético. Se espera que en 2050 el consumo energético ascienda a 30TW por año, casi el doble de lo consumido en la actualidad. [FJF] Pero quizás el problema más serio asociado al uso de combustibles fósiles es su impacto al medio ambiente, en particular su contribución al calentamiento global producto del CO_2 emitido durante el proceso de combustión. Desde comienzos de la revolución industrial, el nivel de CO_2 en la atmósfera ha aumentado de 280 a 394 ppm y actualmente aumenta 2 ppm/año. De acuerdo con el panel internacional del cambio climático (IPCC), un nivel de CO_2 superior a 450 ppm causaría un calentamiento global superior a 2 grados Celsius. [FJF] Tal aumento es probable que tenga un impacto adverso en los ecosistemas y la sociedad humana.

Es en este contexto en el que se han desarrollado fuentes de energía sostenibles como son la eólica, hidroeléctrica, geotérmica, biomasa, nuclear y solar. Pero el hecho de que una

fuente de energía sea renovable o sostenible no quiere decir que esta sea abundante, gratis o su explotación este exenta de un impacto al medio ambiente. Por lo general, cada fuente de energía mencionada es mas abundante en ciertas zonas geográficas específicas, siendo casi inexistente o poco rentable su explotación fuera de estas zonas. Además, el factor geográfico hace susceptible la explotación a las políticas medioambientales locales, ya que a pesar de ser tecnologías poco contaminantes, estas pueden alterar el ecosistema local como es el caso de las presas hidroeléctricas. Por otra parte, constantemente se revisan los conocimientos tecnológicos en relación con los diferentes procedimientos para captar y transformar estas fuentes en energía util al mínimo costo posible.

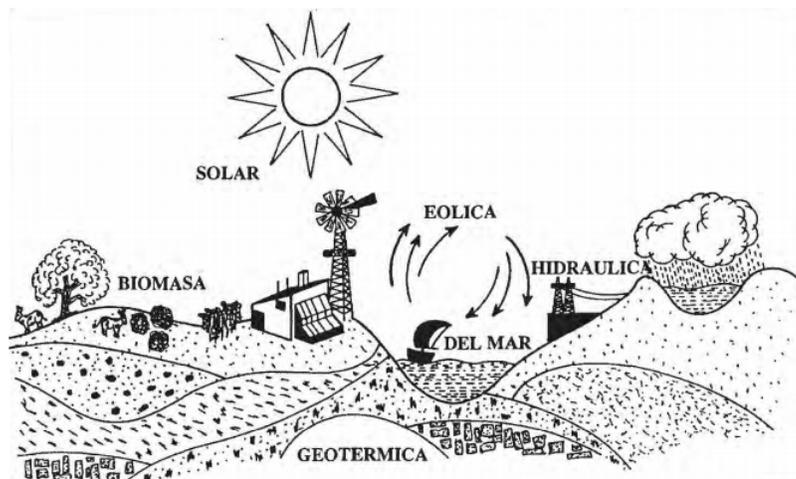


Figura 1.2: Fuentes de energía renovables. (Fuente: Libro de las energías renovables)

Dentro de las energías mencionadas, la energía solar destaca del resto debido a que es la única que por sí sola tiene el potencial de satisfacer las demandas energéticas de toda la humanidad. Cada 30 minutos la tierra recibe del sol una energía equivalente a la consumida por la humanidad en todo un año.

Debido a que la energía solar tiene una naturaleza intermitente (ciclos de día y noche, días nublados, etc.) y a que, en ciertos momentos la capacidad de almacenamiento de energía se verá rebasada, es crucial implementar soluciones que cubran las necesidades

futuras de almacenamiento. Es aquí donde surge el hidrógeno como vector energético, permitiendo el almacenamiento de energía solar en forma de combustible que, a diferencia de las baterías y los sistemas de almacenamiento mecánicos, sea no solo de fácil transporte, sino también de alta densidad de almacenamiento de energía.

Combustible	Densidad de energía	
	Gravimétrica [MJ/kg]	Volumétrica [MJ/L]
Carbón	24	–
Madera	16	–
Gasolina	44	35
Diésel	46	37
Metanol	20	18
Gas Natural	54	0.036
Hidrógeno	143	0.011

Cuadro 1.1: Descripción de la capacidad energética para diferentes fuentes de energía a presión de 1[bar].

EL hidrógeno puede ser sintetizado por electrolisis y transformado posteriormente con facilidad en electricidad con celdas de combustibles, con lo que la nueva infraestructura energética se traducirá en un futuro próximo en luz solar, hidrógeno y electricidad, tal como se ilustra en la figura 1.3.

Para obtener hidrógeno, la fuente más abundante y conveniente en la tierra es el agua. De acuerdo a la ecuación 1.1, la reacción general para disociar el agua es:



De esta manera, se estarían utilizando para generar hidrógeno dos de nuestros recursos

más abundantes en la tierra: agua y luz solar.

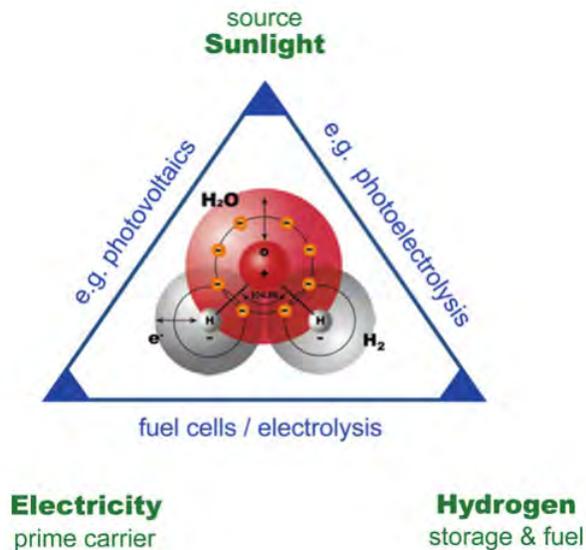


Figura 1.3: Posible futuro triángulo de energía.

Respecto a la transformación de luz solar y agua en hidrógeno, existen diferentes rutas: (1) la disociación del agua vía fotoelectroquímica, (2) la disociación del agua vía fotocatalítica, (3) la conversión termoquímica, (4) los métodos fotobiológicos, etc. [RVK]

Para reducir nuestra dependencia de los combustibles fósiles y disminuir las emisiones de CO_2 , se debe hacer una transición a gran escala hacia fuentes de energía nuevas y sostenibles. Si bien, la mayoría de los científicos y políticos coinciden en que esta transición es inevitable, existe mucha incertidumbre sobre la ruta a seguir y la velocidad a la que esto se puede y debe hacer. Si bien, existen diversas formas de aprovechar fuentes de energía alternativas, su viabilidad económica y tecnológica son factores claves a considerar antes de masificar estas tecnologías.

1.2. Semiconductores

1.2.1. Estructura electrónica

Las propiedades de los semiconductores pueden ser descritas en función de su estructura electrónica a partir de la teoría de bandas, que establece que el solapamiento de un gran número de orbitales atómicos en un sólido, conduce a un gran número de orbitales moleculares que, al estar estrechamente espaciados en energía, forman bandas de niveles de energía casi continuas. Las bandas están separadas por lo que se conoce como brecha de energía prohibida (band gap), que se extienden sobre valores de energía para los cuales no hay niveles electrónicos.

En los materiales conductores (generalmente metales), la banda de valencia y de conducción se encuentran muy próximas entre sí, al punto de que, en algunos casos, estas bandas se encuentran sobrepuestas. Como consecuencia, los electrones pueden moverse a través del cristal permitiendo la conductividad. En cambio en los materiales aislantes, el espacio energético entre la banda de valencia (llena) y la banda de conducción (vacía) están separadas por una distancia muy grande, por lo que los electrones son incapaces de migrar desde la banda de valencia a la de conducción y conducir la electricidad. Finalmente en los materiales semiconductores se tiene una situación intermedia entre los conductores y aislantes. El espacio energético entre la banda de valencia y la banda de conducción no es tan grande como en el caso del aislante por lo que, si se suministra una cantidad de energía mayor a la brecha de energía prohibida, es posible promover electrones de valencia a la banda de conducción. Se generan de esta manera portadores de carga móviles y, como resultado, en la banda de valencia se genera un agujero (hueco) con carga positiva h^+ y hacia la banda de conducción migra el electrón con carga negativa e^- . Como consecuencia, la conductividad está íntimamente ligada a la movilidad de los portadores de carga. En la figura 1.4 se hace una comparación de las distintas brechas de energía prohibida para un material conductor, semiconductor y aislante.

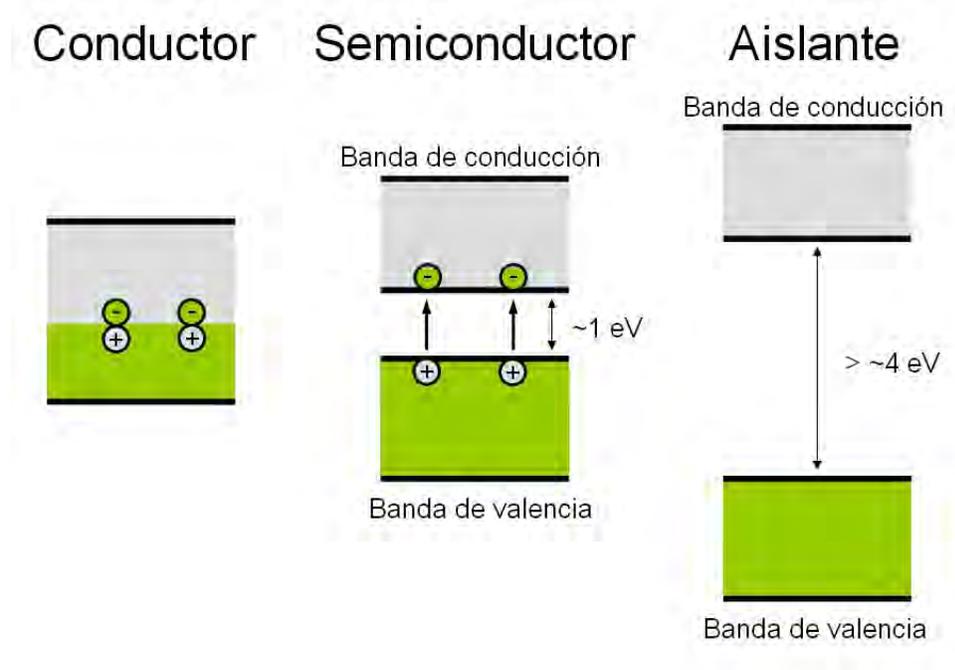


Figura 1.4: Comparación de la brecha de energía prohibida para un conductor, semiconductor y aislante.

Por otra parte, la conductividad de un semiconductor puede incrementarse a través del dopado, es decir, añadiendo pequeñas cantidades de ciertas impurezas. Existen dos tipos de semiconductores, los intrínsecos y extrínsecos. Los primeros son aquellos que no han sido dopados y, por ende, tienden a exhibir conductividad baja como consecuencia de su baja densidad de portadores. Los segundos han sido sometidos a la adición de impurezas. Si las impurezas con que se dopa el semiconductor son deficientes de electrones, se denominan impurezas aceptoras y los semiconductores reciben el nombre de semiconductores tipo p. Por el contrario, si las impurezas con que se dopa el semiconductor aportan electrones de conducción, se denominan impurezas donadoras y los semiconductores reciben el nombre de semiconductores tipo n.

1.2.2. Propiedades ópticas de los semiconductores

Las propiedades ópticas de los semiconductores están estrechamente ligadas con sus propiedades electrónicas. Al estudiar como interactúa la radiación electromagnética con el semiconductor es posible obtener importante información a cerca de su estructura electrónica como por ejemplo determinar su brecha de energía prohibida.

Cuando la energía del fotón incidente es lo suficientemente grande como para exceder la brecha de energía prohibida, el fotón sera absorbido por el semiconductor promoviendo un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, en lo que se conoce como transición óptica. Esta transición puede ser directa o indirecta como se ve en la figura 1.5.

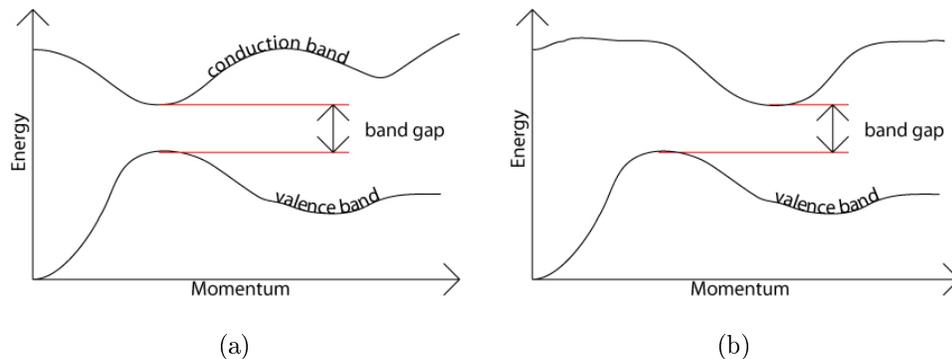


Figura 1.5: Transiciones ópticas de los semiconductores para una brecha de energía prohibida (a) Directa, (b) Indirecta.

En una transición directa el borde superior de la banda de valencia y el borde inferior de la banda de conducción están localizados en el mismo vector de onda 'k' donde la energía que separa a estos bordes corresponde a la brecha de energía prohibida y, la promoción de electrones desde la banda de valencia hacia la de conducción se logra producto de la excitación con fotones que tengan una energía superior o igual a la brecha de energía prohibida. Por otra parte, en una transición indirecta el borde superior de la banda de valencia y el borde inferior de la banda de conducción no están localizados en el mismo

vector de onda 'k', por lo que la promoción de electrones desde la banda de valencia hacia la de conducción se logra producto de fotones con energía mayor o igual a la brecha de energía prohibida más vibraciones en la red cristalina, es decir, fonones.

Al asumir las bandas como parabólicas, el coeficiente de absorción del semiconductor puede modelarse en función de la brecha de energía prohibida y el tipo de transición predominante según la ecuación 1.2:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (1.2)$$

Donde A es una constante, $h\nu$ es la energía que incide sobre el semiconductor, E_g es la brecha de energía prohibida del semiconductor y n depende de la naturaleza de la transición: $n = 1/2$ si la transición es directa y $n = 2$ si la transición es indirecta.

La ecuación 1.2 es de gran importancia, ya que permite estimar el valor de la brecha de energía prohibida de un semiconductor utilizando técnicas de espectroscopia ultravioleta visible.

1.2.3. Semiconductores nanoestructurados

Por definición se habla de materiales nanoestructurados cuando sus dimensiones son menores a $1\mu m$, pero por convención este termino es mayormente usado cuando las dimensiones del material se encuentra en el rango de 1 a 100 [nm].[NBL]

Al reducir el tamaño de un solido a unos pocos nanómetros, su área superficial aumenta enormemente, como ejemplo se puede considerar un solido volumétrico donde la mayor parte de sus átomos quedan encapsulados y no tienen contacto con el exterior del solido, al dividir el solido en trozos mas pequeños una mayor parte queda expuesto al exterior, lo que favorece su uso en aplicaciones donde la superficie del solido debe estar en contacto con alguna especie.

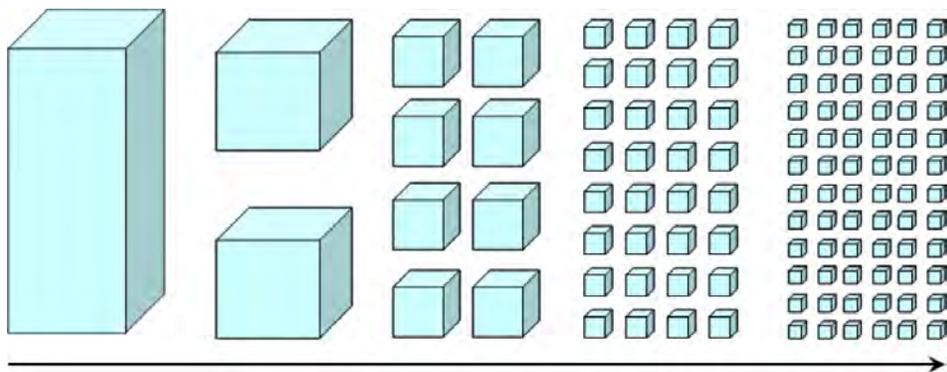


Figura 1.6: Área superficial en función del tamaño de una partícula.

En general, los sólidos con tamaño nanométrico suelen clasificarse en 4 tipos de estructuras (3D, 2D, 1D, 0D), según la cantidad de dimensiones no reducidas. Los sólidos con estructura 3D no presentan alteración en el comportamiento de los electrones producto de sus pequeñas dimensiones, se les conoce comúnmente como materiales volumétricos o bulk y por convención se dice que no cuentan con dimensiones reducidas; aquellos con estructura 2D presentan una de sus dimensiones reducidas y se les conoce como películas o laminas delgadas; aquellas con estructura 1D tienen dos de sus dimensiones reducidas

y se les conoce como nanotubos, nanobloques, nanocables o nanovarillas; Finalmente las estructuras 0D presentan todas sus dimensiones reducidas y se les conoce como puntos cuánticos o esferoides. Tanto las estructuras 2D como 1D y 0D presentan alteraciones en el comportamiento de los electrones, lo que permite obtener efectos novedosos comparados con las estructuras en 3D.

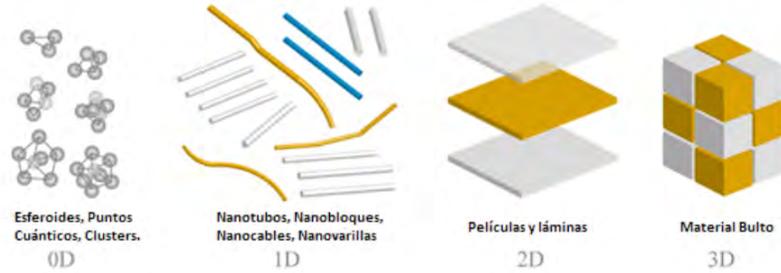


Figura 1.7: Representación de las dimensiones (0D-3D) de materiales nanoestructurados.

La importancia de los nanomateriales radica en que algunas de sus propiedades físico-químicas se ven alteradas al reducir su tamaño. Como resultado de la reducción en algunas de sus dimensiones, los átomos y moléculas de una partícula pueden enlazarse de forma diferente.

De acuerdo al modelo teórico propuesto por Brus, se puede estimar el valor de la brecha de energía prohibida (E_g) según la ecuación 1.3.

$$E_g = E_g(bulk) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right) - \frac{1.8e^2}{r\epsilon} \quad (1.3)$$

El primer término corresponde a la brecha de energía prohibida cuando el cristal es lo suficientemente grande (bulk) y es característico de cada material; el segundo término de carácter aditivo representa la energía adicional debido al confinamiento cuántico de la energía y tiene una dependencia de r^{-2} , por lo que para tamaños de cristal grandes este

término es despreciable, mientras que para tamaños de cristal pequeños este término cobra importancia aumentando el valor de la brecha de energía prohibida; el tercer término de carácter sustractivo representa la interacción de coulomb y tiene una dependencia de r^{-1} (a menudo este término se desprecia debido al alto valor de la constante dieléctrica).

En la actualidad las nanopartículas son particularmente atractivas debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas, muchas de las cuales pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma, o la funcionalización de la superficie de esta, sin cambiar la composición del material.

1.3. Producción de hidrógeno por la vía fotocatalítica

En 1972, Fujishima y Honda publicaron el primer estudio de la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno utilizando radiación solar. El experimento consistió en un electrodo semiconductor compuesto por óxido de titanio y un contraelectrodo de platino sumergidos en un electrolito acuoso, al iluminar el semiconductor con radiación electromagnética proveniente de una lámpara de xenón encontraron que el agua se disociaba en sus componentes hidrógeno (H_2) y oxígeno ($\frac{1}{2}O_2$). Desde entonces, han aparecido numerosas publicaciones, las cuales se centran principalmente en probar nuevos semiconductores o mejorar los existentes, ya se dopando con otros elementos, controlando morfología, utilizando nuevos métodos de síntesis e incluso combinando diferentes semiconductores. Sin embargo, a pesar de los grandes esfuerzos por mejorar la respuesta de los fotoelectrodos, sigue siendo necesaria la aplicación de un voltaje externo para completar la foto-disociación del agua.

1.3.1. Mecanismo de fotocatalisis

El mecanismo de fotocatalisis heterogénea consiste en irradiar la superficie de un semiconductor sumergido en una fase líquida o gaseosa con radiación electromagnética que tenga una longitud de onda adecuada para promover electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando así pares electrón–hueco (ver figura 1.8).

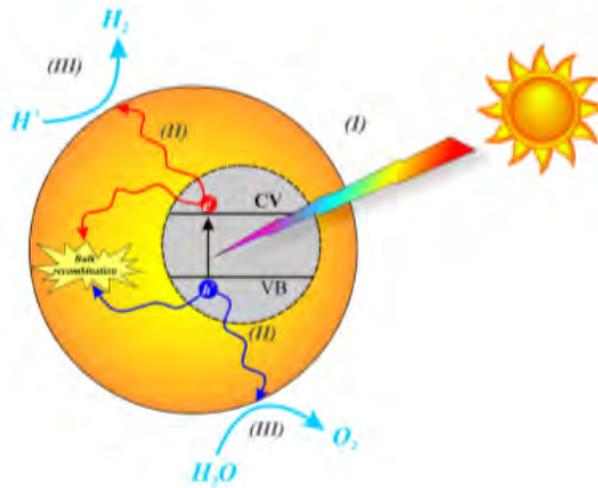


Figura 1.8: Esquema de los procesos que tienen lugar en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz de una longitud de onda superior a su brecha de energía prohibida, dando lugar a la generación de un par electrón–hueco. (1) Migración del electrón a la superficie y reducción del aceptor de electrones; (2) Migración del hueco a la superficie y oxidación del dador de electrones, D; (3) y (4) Procesos de recombinación [MF].

Se produce entonces un exceso de carga negativa (electrón: e^-) en la banda de conducción y un exceso de carga positiva (hueco: h^+) en la banda de valencia. Las cargas foto-generadas migran por separado a la superficie catalítica del material. Las cargas positivas que logran migrar a la superficie reaccionan con las moléculas de agua, separándola en átomos individuales de hidrógeno (H) y oxígeno molecular (O_2), según la ecuación 1.5 en un proceso llamado oxidación. Por otra parte, las cargas negativas que logran migrar a la superficie reaccionan con los átomos de hidrógeno formando hidrógeno molecular (H_2),

según la ecuación 1.6 en un proceso llamado reducción.

La reacción química completa se aprecia en las siguientes ecuaciones:

Generación de Pares electrón–hueco fotoinducidos:



Oxidación:



Reducción:



Reacción general



1.3.2. Requerimientos para la actividad fotocatalítica

El componente crítico para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis que hace posible la recolección de luz solar, la generación de portadores de carga (par electrón-hueco) y sirve de interfaz entre las cargas generadas y el electrolito es el semiconductor. Para realizar la separación fotocatalítica del agua, un semiconductor debe cumplir con dos requisitos electrónicos obligatorios:

1. El espacio de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción debe ser mayor a la entalpía de la reacción. Este espacio conocido como brecha de energía prohibida o band-gap decide la capacidad del semiconductor para capturar fotones de luz y debe ser mayor a 1.23[eV].

2. La posición del borde de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial necesario para reducir los protones del agua a hidrógeno (0[V] vs NHE). A su vez la banda de valencia debe ser lo suficientemente positiva para oxidar el agua (1.23[eV] vs NHE).

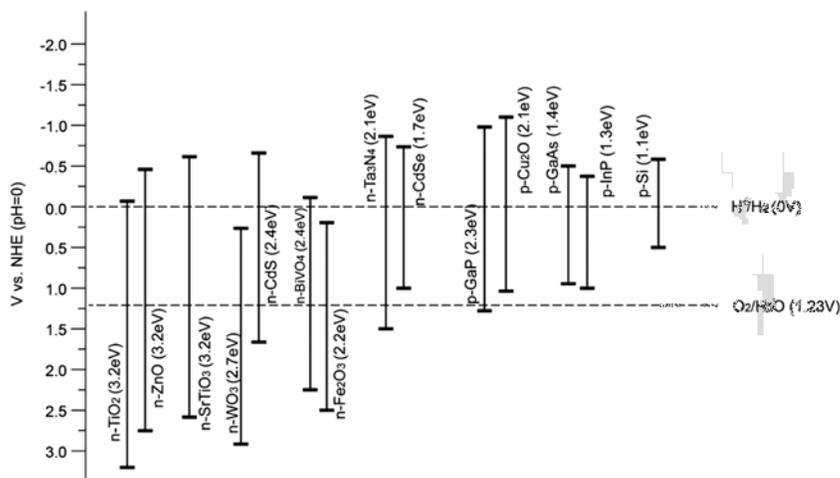


Figura 1.9: Estructura de bandas para diferentes semiconductores.

El band gap es el parámetro que decide la capacidad de captura de luz en un semiconductor, absorbiendo solo fotones con una energía igual o superior a este valor. El exceso de energía, que es la diferencia en la energía del fotón absorbido y el band gap ($E_{foton} - E_g$), se pierde como calor durante la relajación de la absorción hasta el nivel E_g . Por otra parte, el valor del band gap no puede ser muy grande, ya que existe una relación inversa entre este valor y la capacidad del semiconductor para recolectar los fotones del espectro solar.

En un sistema fotocatalítico para la producción de hidrógeno real, el semiconductor generalmente se fabrica como un nanopolvo, dado que se puede producir en grandes cantidades utilizando procesos de síntesis húmedos donde los reactivos generan la mayor cantidad de gasto monetario. Los nanopolvos luego se dispersa en la solución electrolítica, por lo que no hay necesidad de utilizar infraestructuras específicas para soportar el sistema,

ya que solo necesita irradiación solar. Sin embargo, dado que la producción de hidrógeno y oxígeno ocurre en la misma superficie del material, no hay una forma simple de aislar ambos gases que no sea un dispositivo separador de gases. Si bien, existe la posibilidad de llevar a cabo solo el proceso de evolución de hidrógeno, generando así un solo gas, la otra mitad de la reacción necesaria para equilibrar el intercambio de carga en alternativa a la evolución del oxígeno sería una reacción de oxidación que implica un agente de sacrificio para ser agregado en el electrolito, lo que daría como resultado la producción solamente de hidrógeno, a expensas de un sistema más complejo y químicamente inestable.

1.4. Celda fotoelectroquímica (PEC)

Existen diferentes configuraciones para una celda fotoelectroquímica, donde la configuración mas simple consiste en un electrodo semiconductor comúnmente llamado electrodo de trabajo (WE) y un contraelectrodo de metal (CE), generalmente de platino. En general, especialmente cuando se trabaja en laboratorio, el sistema también contiene un electrodo de referencia (RE) que se utiliza para obtener un potencial de referencia sobre el cual medir el potencial del electrodo de trabajo. Este sistema de electrodos esta principalmente sumergido sobre un electrolito acuoso.

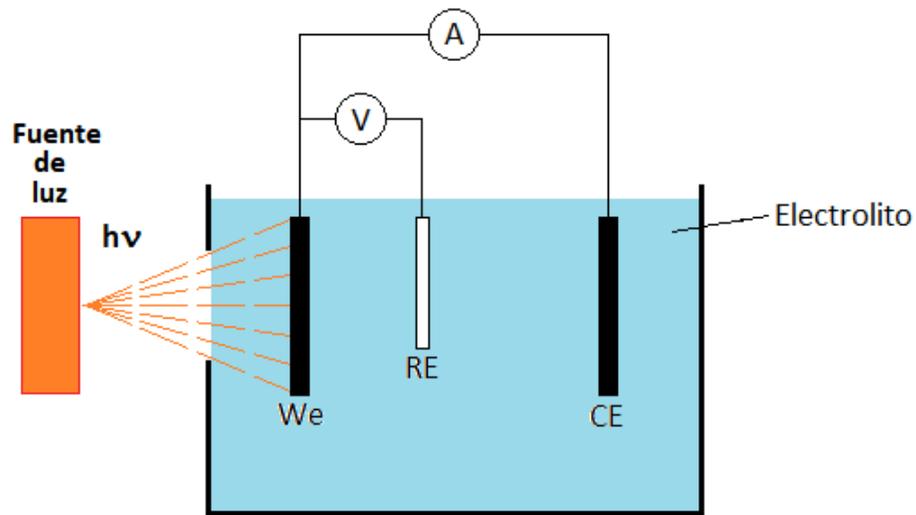
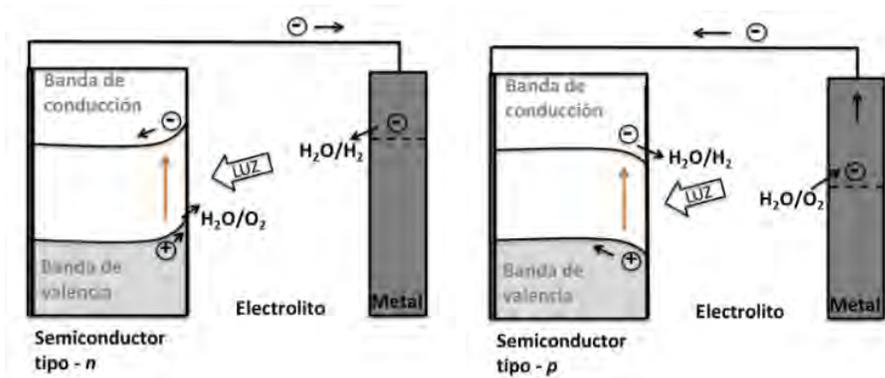


Figura 1.10: Esquema simplificado de una celda fotoelectroquímica. Compuesta por electrodo de trabajo (WE), electrodo de referencia (RE) y contraelectrodo (CE).

El electrodo de trabajo (WE) consiste en un semiconductor tipo n o p que es usado generalmente en conjunto con un contraelectrodo de platino (CE). Si el semiconductor es tipo n, entonces el electrodo de trabajo será un fotoánodo como se observa en la figura 1.11(a). Por el contrario, si el semiconductor es tipo p, entonces el electrodo de trabajo será un fotocátodo como se observa en la figura 1.11(b).



(a) Fotoanodo

(b) Fotocatodo

Figura 1.11: Configuraciones para una celda fotoelectroquímica con un electrodo fotosensible.

Si se utiliza un semiconductor tipo n como electrodo de trabajo, los electrones fotogenerados se recogen en el semiconductor y son transportados al contraelectrodo a través de un alambre. Como resultado los electrones se consumen en el contraelectrodo para reducir el h^+ en H_2 , mientras que los agujeros fotogenerados son transportados a la interface electrolito-semiconductor y toman parte en la oxidación del agua en O_2 y H^+ . Por el contrario, si se utiliza un semiconductor tipo p como electrodo de trabajo, serán los huecos fotogenerados los que se recogen en el semiconductor y son transportados al contraelectrodo a través de un alambre. Como resultado los huecos fotogenerados se consumen en el contraelectrodo para oxidar el agua en O_2 y H^+ , mientras que en la interface electrolito-semiconductor los electrones se consumen para reducir el h^+ en H_2 .

En resumen, los semiconductores tipo n producen una fotocorriente anódica en la que los orificios se transfieren hacia el electrolito, mientras que los semiconductores tipo p generan una fotocorriente catódica transfiriendo electrones hacia el electrolito.

1.4.1. Eficiencia

La eficiencia de conversión de energía solar a hidrógeno (STH, por sus siglas en ingles, Solar-to-Hydrogen Efficiency), es la más importante de todas las medidas que caracterizan el funcionamiento de la celda fotoelectroquímica debido a que describe la eficiencia total del sistema expuesta a iluminación solar AM1.5G bajo la condición de no aplicar un potencial externo entre los electrodos.

De este modo la eficiencia STH se define como la cantidad de energía química producida dividida por la cantidad de energía solar incidente.

$$STH = \frac{1.23j_{sc}[mA/cm^2]\eta_F}{P[mW/cm^2]} \quad (1.8)$$

Donde j_{sc} es la densidad de fotocorriente a corto-circuito de la celda, η_F es la eficiencia fáradaica para la generación de hidrógeno y P es la potencia de iluminación incidente. Cabe destacar que la fuente de luz debe proporcionar una iluminación AM1.5G que es equivalente a $1000[W/m^2]$ y, que tanto el electrodo de trabajo como el contraelectrodo deben estar sumergidos en un electrolito del mismo pH.

En el caso que se desee medir la eficiencia aplicando un voltaje externo entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, la eficiencia STH ya no será útil y sera necesario calcular lo que se conoce como eficiencia ABPE (ABPE, por sus siglas en ingles, Applied Bias Photon-to-Current Efficiency).

$$ABPE = \frac{j_{ph}[mA/cm^2](1.23 - |V_b|)[V]}{P[mW/cm^2]} \quad (1.9)$$

Donde j_{ph} es la densidad de fotocorriente obtenida con la aplicación del voltaje externo (V_b) entre los electrodos. Sin embargo, dado que la eficiencia ABPE no es una medida

real de la conversión directa de energía solar a hidrógeno, simplemente funciona como una medida auxiliar en el desarrollo de materiales.

1.5. Materiales semiconductores para fotoelectrodos

Como pieza fundamental de un sistema fotoelectroquímico, el semiconductor debe satisfacer ciertos requisitos para lograr un funcionamiento óptimo. Sin embargo, hasta el día de hoy no se han encontrado semiconductores que cumplan con todos los requisitos, que fueron comentados en la sección 1.3.2.

1.5.1. Óxido de titanio (TiO_2)

EL óxido de titanio es uno de los fotocatalizadores más estudiados debido a algunas de sus propiedades tales como: ser insoluble, no tóxico, estabilidad frente a la corrosión, abundante en la tierra (0.44% de la corteza terrestre)[XC] lo que lo hace relativamente barato, fácil de producir y presenta una alta eficiencia en un gran número de procesos fotocatalíticos[AF]. Debido a esto, el TiO_2 es utilizado en una gran cantidad de productos tales como pigmentos para pinturas, plásticos, cosméticos, papel, protectores solares, etc. Además, sus propiedades fotocatalíticas permiten utilizarlo para la degradación de contaminantes en el agua y la separación del agua en hidrógeno y oxígeno, aunque esto último se encuentra aún en estudio.

El óxido de titanio se presenta normalmente en tres tipos de estructuras cristalinas distinguibles mediante difracción de rayos x (ver figura 1.12): brookita (ortorrómbica), anatasa (octaédrica) y rutilo (tetragonal).

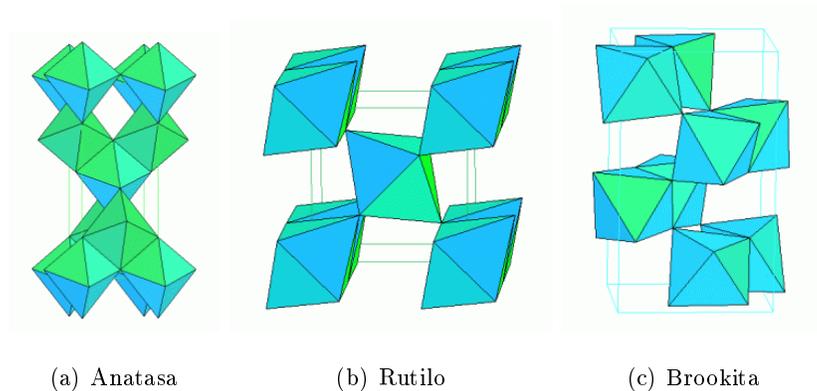


Figura 1.12: Estructura atómica tridimensional del dióxido de titanio en sus tres formas.

De las tres configuraciones posibles, son la anatasa y el rutilo las que presentan mayor actividad fotocatalítica. En su forma anatasa, el óxido de titanio presenta una brecha de energía prohibida de 3.2[eV], mientras que en su forma rutilo presenta una brecha de energía prohibida de 3.0[eV]. Si bien, ambas estructuras del TiO_2 presentan una brecha de energía prohibida similar, la fase anatasa presenta una mayor eficiencia en la producción de hidrógeno [JZ]. Esta diferencia puede ser explicada teniendo en cuenta la estructura de bandas de cada material (véase figura 1.13). Si bien ambas fases tienen la banda de valencia al mismo nivel, la fase anatasa tiene su banda de conducción 0.2[v] por encima de la banda de conducción del rutilo lo que implica una mayor facilidad para la reducción de los protones del agua a hidrógeno.

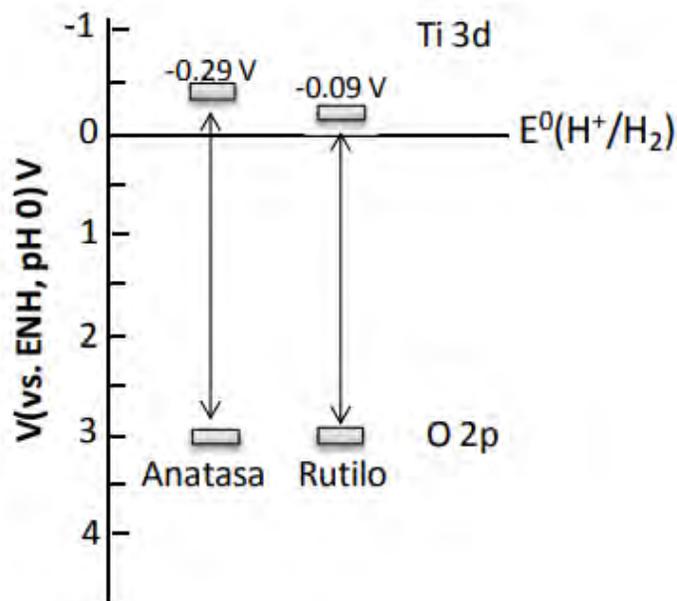


Figura 1.13: Estructura de bandas de anatasa y rutilo.

A pesar de ser uno de los materiales que ha recibido mayor atención para la producción de hidrógeno, el óxido de titanio presenta una gran desventaja para su uso fotocatalítico, ya que presenta una brecha de energía muy grande ($E_g \geq 3.0[eV]$) por lo que solo puede ser excitado por radiación con una longitud de onda igual o inferior al ultravioleta cercano (menores que 410[nm]), permitiendo aprovechar aproximadamente solo el 5 % del espectro solar (ver figura 1.14).

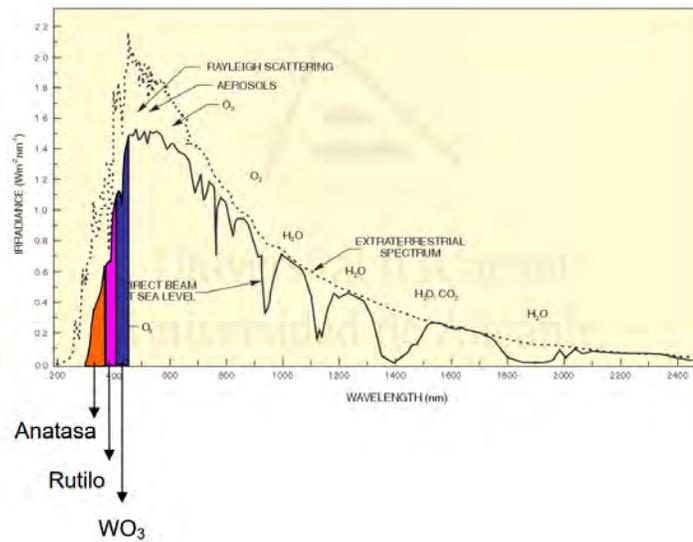


Figura 1.14: Espectro solar, obtenido a nivel del mar. Las zonas coloreadas se refieren a la parte del espectro absorbido por algunos óxidos semiconductores

Muchas de las investigaciones actuales del óxido de titanio consisten en modificar la superficie del semiconductor o añadir como dopantes distintos elementos tales como cobalto, níquel, manganeso, etc [LS, MP]. Esto permite promover la absorción hacia la región del espectro visible y así emplear un mayor porcentaje de los fotones provenientes del sol, lo que aumenta la eficiencia del proceso de fotocatalisis y por consiguiente la producción de hidrógeno.

Además de la gran brecha de energía prohibida, otro inconveniente del TiO_2 es la recombinación rápida de los portadores de carga. Los electrones foto-generados regresan a la banda de valencia de forma radiativa y no radiativa durante los procesos de recombinación. Estos efectos son inducidos principalmente por defectos, impurezas y otras imperfecciones superficiales en el cristal. Por ejemplo, se ha informado que la actividad fotocatalítica del TiO_2 en fase amorfa es despreciable en comparación con la actividad del mismo en fase cristalina definida, ya que la estructura cristalina minimiza la recombinación de pares electrón-hueco fotoexcitados[VE].

1.5.2. Óxidos de hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4)

El hierro es un elemento común en la corteza terrestre (6.3% en peso), hay muchas formas de óxido de hierro que se encuentran en la naturaleza y se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio. Es un material que se oxida fácilmente, por lo que iones de hierro pueden existir en diferentes estados de carga (principalmente +2 y +3) separados por diferencias de energía relativamente pequeñas. Sus características cromáticas que le permiten absorber radiación solar, junto a su abundancia y no toxicidad, hacen que el óxido de hierro sea un material particularmente atractivo para su uso en la conversión de energía solar.

Dentro de las formas cristalinas que puede tomar el óxidos de hierro, las mas comunes son la hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) y la magnetita (Fe_3O_4).

La hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) debido a su dureza, estabilidad química y termal (temperatura de descomposición de $1566^\circ C$) ha encontrado uso como polvo de pulido en el mercado de la joyería. Además, su capacidad para absorber luz la ha convertido en una opción atractiva para pigmentos en pinturas e incluso cosméticos. Dependiendo del método de preparación de la hematita, por lo general se informan valores de band gap entre 1.9 y 2.2 [eV]. El análisis de Tauc para estimar el valor del band gap, que supone que las bandas de estado de energía son parabólicas con respecto al momento del cristal, con mayor frecuencia indica que la hematita presenta una brecha de energía prohibida indirecta. Sin embargo, existen informes que indican la presencia de una brecha de energía prohibida directa, la cual se relaciona con los efectos de confinamiento cuántico. Finalmente, se ha puesto mucho esfuerzo en la hematita dopada con varios elementos para aumentar la conducción del portador de carga. Estos elementos están típicamente presentes en 1 *tomo*% o menos, y aunque se ha predicho que las impurezas de metal de transición introductorias introducen estados de energía de brecha entre bandas, no se ha informado que los mismos dopantes cambien significativamente la energía de absorción de banda prohibida o el coeficiente de absorción.

La maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se puede considerar como una forma de magnetita (Fe_3O_4), un óxido de hierro (II-III) tipo espinela ferrimagnético, con vacantes de cationes. De hecho, la maghemita natural proviene de la oxidación de magnetita y conserva propiedades magnéticas fuertes (ferri). Si bien esta forma de óxido de hierro encontró una amplia utilización como medio de grabación magnética (dando a los disquetes y cintas de cassette su color marrón), las propiedades físicas no se han encontrado adecuadas para uso en fotoelectroquímica.

La magnetita (Fe_3O_4) está compuesta de átomos divalentes y trivalentes de hierro. Su fórmula puede ser escrita como $Y[\text{XY}]_2\text{O}_4$, donde $X = \text{Fe}^{2+}$, $Y = \text{Fe}^{3+}$ y los paréntesis denotan los sitios octaédricos. Esta estructura se denomina espinela inversa, debido a que 8 cationes divalentes (Fe^{2+}) se sitúan en sitios octaédricos y de 16 cationes trivalentes, 8 se sitúan en sitios octaédricos y 8 en sitios tetraédricos. A diferencia de esta, en la espinela normal los 8 cationes divalentes se sitúan en sitios tetraédricos de la celda unidad y los 16 cationes trivalentes se posicionan en sitios octaédricos.

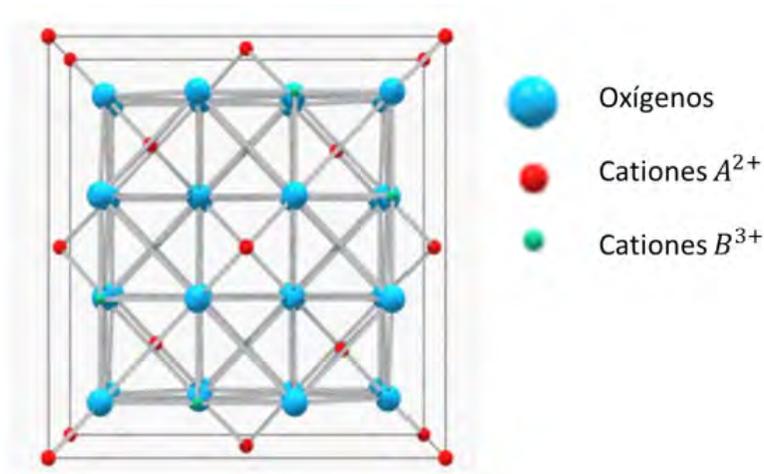


Figura 1.15: Celda unidad de la espinela vista desde el plano (001)

Uno de los factores que puede influenciar la distribución de los iones en los sitios octaédricos o tetraédricos es el radio iónico, ya que como el sitio tetraédrico es el más

pequeño, se espera que los iones de menor tamaño ocupen estos sitios. Los iones trivalentes son en general más pequeños que los divalentes y eso tiende a favorecer la estructura inversa.

Al sustituir el Fe^{+2} por cationes divalentes de algunos metales de transición la estructura espinela se mantendrá intacta, pero dependiendo del dopante se podrá obtener espinela normal o inversa. En este trabajo se utilizan cationes divalentes de cobalto y níquel, por lo que la estructura atómica resultante será espinela inversa.

1.6. Objetivos

El objetivo general de esta tesis es la síntesis y caracterización de ferritas mixtas de cobalto y níquel $Co_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$ ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) nanoparticuladas, preparadas por el método de coprecipitación química, considerado como el paso previo para su futura evaluación como fotocatalizador en la producción de hidrógeno.

Objetivo específicos:

- Síntesis de ferritas mixtas de cobalto y níquel mediante el método de coprecipitación química.
- Caracterización de las muestras sintetizadas, utilizando técnicas de difracción de rayos X, análisis térmico DSC-TG y espectroscopia de reflectancia difusa UV-VIS, tanto a las partículas que fueron sometidas a tratamiento térmico a $800^{\circ}C$ como aquellas que no lo fueron.
- Estimar el valor de la brecha de energía prohibida (Band Gap) y determinar si existe dependencia entre este valor y la concentración de cobalto y níquel en las muestras.
- Estimar el tamaño de las partículas y determinar si existe dependencia entre este valor y la brecha de energía prohibida (Band Gap).

Capítulo 2

Instrumentación y descripción de las técnicas utilizadas

El trabajo realizado abarca cuatro áreas generales en cuanto a las técnicas utilizadas, en primer lugar se encuentra la preparación de las muestras por el método de coprecipitación química que será detallado a continuación; en segundo lugar la preparación del fotoelectrodo de trabajo; en tercer lugar se contemplan las técnicas de caracterización de las muestras, que incluyen caracterización térmica, morfológica y fotofísica; En cuarto lugar se contempla la evaluación fotoelectroquímica de las muestras.

2.1. Preparación de la muestra

2.1.1. Método de Coprecipitación Química

El proceso de síntesis de las ferritas de níquel y cobalto se realizó utilizando el método de Coprecipitación Química, que permite la elaboración de nanopartículas con forma casi esférica de un tamaño medio inferior a 100[nm].

Esta técnica química consiste en la disolución de sales que contengan los iones de interés sobre un medio acuoso con un pH básico en exceso. Los iones se separan de las sales e interactúan entre sí para formar nanopartículas amorfas que se acumulan al fondo de la solución como un precipitado. [NPF]

Las ventajas de este método son su simplicidad y bajo costo. La desventaja es el gran número de variables no controladas y la ancha distribución de tamaños de las partículas [JB].

2.1.2. Composición de la muestra

En la elaboración de la muestra se usaron como reactivos nitrato de hierro nonahidratado $Fe(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$ para obtener iones Fe^{3+} , cloruro de cobalto hexahidratado $CoCl_2 \cdot 6(H_2O)$ para obtener los iones de Co^{2+} y sulfato de níquel $NiSO_4 \cdot 6(H_2O)$ para obtener los iones de Ni^{2+} , todos de pureza analítica, estos reactivos fueron disueltos en agua destilada en concentración 0.4M para facilitar su uso posterior. Adicionalmente se utilizó amoníaco al 25% para análisis y agua destilada para el proceso de síntesis. Las cantidades estequiométricas para la preparación de 1gr de cada ferrita se especifican en la tabla 2.1.2.

Nanopartículas	Nitrato de hierro en solución 0.4M	Sulfato de níquel en solución 0.4M	Cloruro de cobalto en solución 0.4M
	- Volumen en [ml]	- Volumen en [ml]	- Volumen en [ml]
$NiFe_2O_4$	20.0	10.0	0.0
$Co_{0.25}Ni_{0.75}Fe_2O_4$	20.0	7.5	2.5
$Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$	20.0	5.0	5.0
$Co_{0.75}Ni_{0.25}Fe_2O_4$	20.0	2.5	7.5
$CoFe_2O_4$	20.0	0.0	10.0

Cuadro 2.1: Reactivos utilizados en el proceso de síntesis

A continuación se detallan los pasos a seguir durante el proceso de síntesis.

1. Se mezclan cantidades estequiométricas de precursores según la tabla 2.1.2.
2. La solución se agita de forma constante y se lleva a $60^{\circ}C$ (este paso se mantiene durante todo el proceso de síntesis).
3. Se vierten 20[ml] de amoníaco al 25 % gota a gota sobre la solución, a una tasa de 40[gotas/minuto], la solución alcanza un pH cercano a 10.
4. Luego de alcanzar el pH deseado se mantiene la temperatura y agitación magnética durante 20 minutos más.
5. Se deja descansar el precipitado a temperatura ambiente durante 24 horas.
6. Se elimina el exceso de líquido teniendo cuidado de no eliminar el precipitado.
7. El precipitado se deja filtrar en papel filtro durante 24 horas a temperatura ambiente para luego ser lavado en agua destilada (este proceso se repite 2 veces).
8. El polvo resultante se muele en un mortero hasta obtener partículas finas.

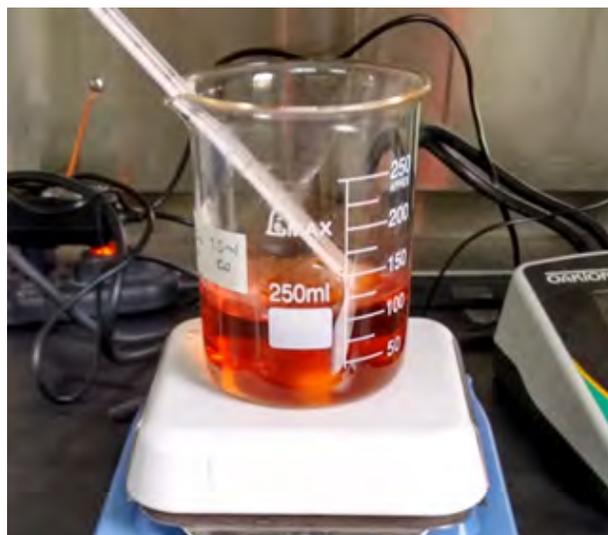


Figura 2.1: Solución nitrato de hierro, cloruro de cobalto y sulfato de níquel antes de añadir amoníaco.



Figura 2.2: Precipitado de nanopartículas antes de ser filtradas.

Para su posterior análisis, el polvo resultante se divide en dos partes iguales, una parte se guarda en un contenedor hermético para su análisis en bruto; la otra parte del material se somete a un tratamiento térmico con un aumento de temperatura de $3^{\circ}C/\text{min}$, hasta alcanzar los $800^{\circ}C$, manteniendo una isoterma de 2 horas a dicha temperatura. El contenido igualmente se guarda en un contenedor hermético para su posterior análisis.

2.2. Construcción del fotoelectrodo de trabajo

La construcción del fotoelectrodo de trabajo se divide en dos partes. La primera parte consiste en la elaboración de una pasta constituida de nanopartículas de interés y otras sustancias que permitan una deposición homogénea y fácil adhesión sobre un sustrato; la segunda parte consiste en la deposición de la pasta sobre un vidrio conductor de óxido de indio y estaño (ITO).

2.2.1. Preparación de la pasta

A continuación se detalla el procedimiento seguido en la elaboración de la pasta, considerando que las cantidades utilizadas son en base a 1[gr] de ferritas:

1. Las ferritas son depositadas en un mortero, se agrega 1[ml] de agua destilada y se procede a moler durante 1 minuto (este procedimiento se repite 2 veces).
2. Se agrega 1[ml] de etanol y se muele durante 1 minuto.
3. Se agrega 2[ml] de etanol y se muele durante 1 minuto.
4. La solución se traspasa a un vaso precipitado y se deja bajo agitación magnética constante durante 5 minutos a temperatura ambiente.
5. Se agrega 13[ml] de etanol.

6. La solución se mantiene bajo agitación magnética constante durante 5 minutos y luego se cambia a ultrasonificación durante 5 minutos (este procedimiento se repite 3 veces).
7. Se agrega 4[ml] de terpineol en dosis de 200 μ l mientras se mantiene la solución bajo agitación magnética constante, la cual se mantiene durante 5 minutos luego de verter la última dosis.
8. Se agrega 0.4[gr] de etil celulosa previamente disuelta en 11[ml] de etanol y se mantiene bajo agitación magnética durante 5 minutos.
9. Se divide la solución en dos partes: la primera se guarda en un frasco cerrado con parafilm y la segunda parte que será usada en la preparación del electrodo se deja bajo agitación magnética constante a 70°C hasta que se haya evaporado el 70% de la solución.

2.2.2. Deposición de nanopartículas en sustrato

La deposición de nanopartículas se realiza utilizando el método llamado Doctor Blade sobre un vidrio conductor de óxido de indio y estaño (ITO). El vidrio cuenta solamente con una cara conductora, por lo que antes de realizar cualquier procedimiento, esta debe ser medida con un multitester en modo continuidad.

Antes de realizar la deposición sobre el sustrato, este es cortado en trozos con el fin de maximizar su utilidad. El ITO es cortado en trozos de 1.5 [cm] de alto y 1.3 [cm] de ancho utilizando un corta-vidrios de punta de diamante y luego es limpiado con etanol y acetona. En los bordes de la cara conductora del vidrio se le adhiere una capa de cinta adhesiva dejando libre una zona de 1 [cm²] donde irá depositado el material activo. La cara no conductora se fija a alguna superficie con cinta adhesiva de doble cara para evitar el movimiento de esta.

Finalmente se vierten con un gotero cuatro gotas de material activo sobre la superficie libre del vidrio conductor e inmediatamente el material es dispersado utilizando un portaobjeto de microscopio en un ángulo de 30° . El proceso de deposición sobre el sustrato se resume en la figura 2.3.

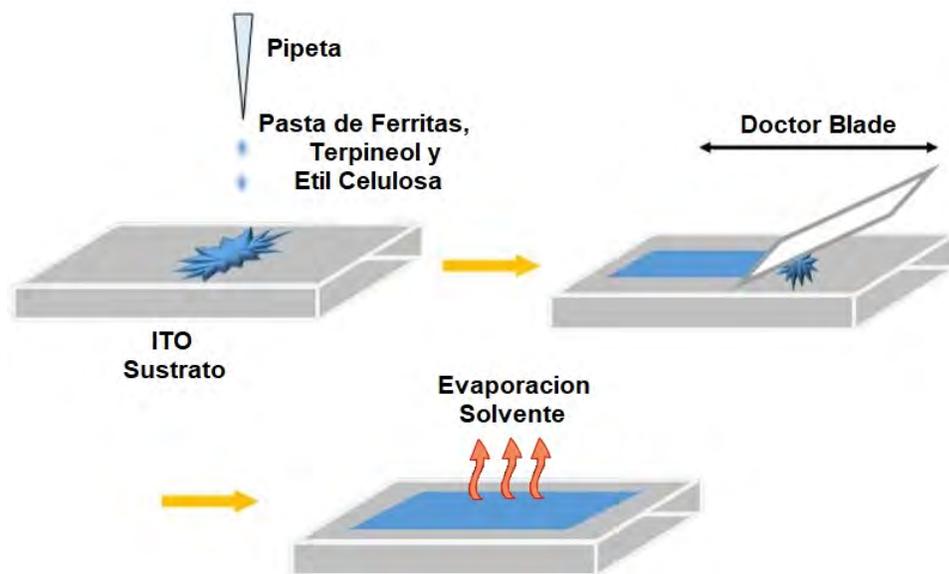


Figura 2.3: Proceso de deposición mediante Doctor Blade.

La solución depositada en el sustrato se deja descansar durante 24 horas para luego ser sometida a un tratamiento térmico a 350° durante una hora sobre un hot plate con el fin de eliminar restos de solvente.

Finalmente un cable es soldado en un extremo del vidrio con pintura de plata conductora, esta se deja reposar durante 24 horas antes de realizar la evaluación fotoelectroquímica.

2.3. Análisis por difracción de rayos X

La difracción de rayos X (X-Ray diffraction o XRD) es un fenómeno físico que se produce por la interacción entre un haz de rayos x de alta energía y una estructura cristalina.

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado, los átomos que están a mitad de la distancia entre planos causan interferencia destructiva máxima, y los que están en posiciones intermedias causarían interferencia constructiva o destructiva dependiendo de su posición. Por lo que cada estructura cristalina poseerá un patrón de difracción característico.

La Ley de Bragg es la encargada de expresar las condiciones que deben cumplirse para que se produzca la difracción en los cristales. Así la Ley de Bragg se expresa como:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \tag{2.1}$$

Donde, n es un número entero que representa el orden de difracción, λ representa la longitud de onda de los rayos utilizados, d representa la distancia entre los planos cristalinos adyacentes y θ representa el ángulo de difracción, que también es llamado ángulo de Bragg.

En la figura 2.4 se observa el diagrama del fenómeno de difracción de rayos X sobre un material con sus planos cristalinos ordenados.

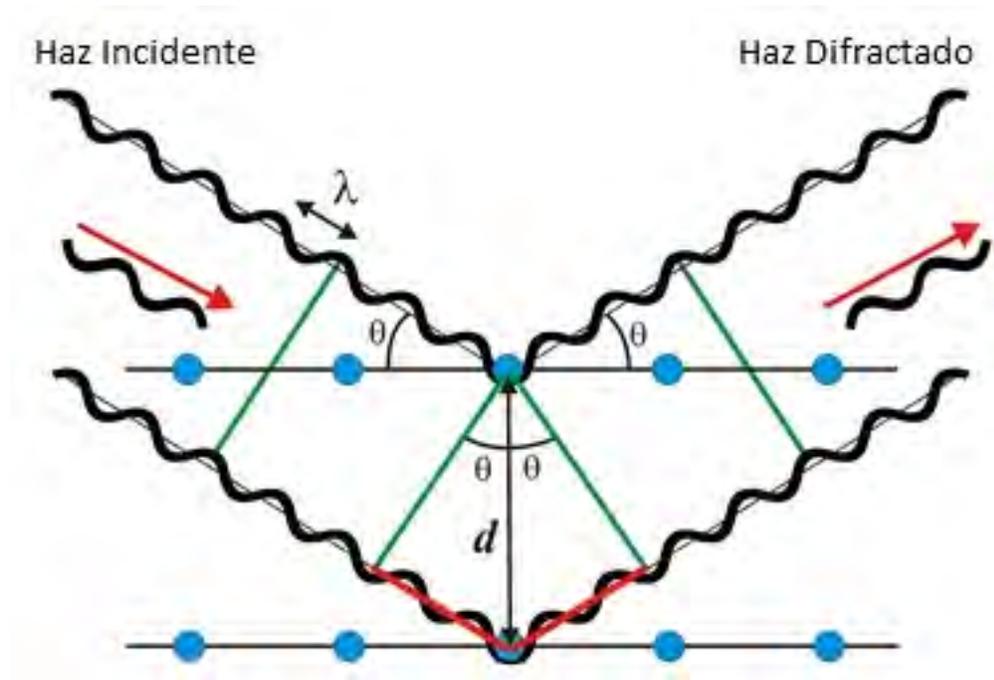


Figura 2.4: Fenómeno de difracción sobre un arreglo ordenado de planos cristalinos.

2.3.1. Difractómetro de rayos X

El difractómetro de rayos X es un instrumento que permite reconocer, con alta precisión, las posiciones e intensidades de los máximos de difracción. Está compuesto en esencia de una fuente de rayos x monocromática, un portamuestras y un contador de radiación x que se desplaza circularmente alrededor de la nuestra cristalina. La fuente de radiación es el ánodo de un tubo de rayos x. Existen diversos materiales utilizados como ánodos, los más comunes son: Cobre, Cromo, Hierro, etc. Cada uno emite radiación con una longitud de onda característica.

El círculo definido por la fuente, la muestra y el detector (foco) se denomina círculo de focalización y, en todo momento, la superficie de la muestra permanece tangente a dicho círculo. Los rayos x provenientes de la fuente monocromática emergen con un pequeño ángulo de divergencia, para cubrir totalmente la muestra.

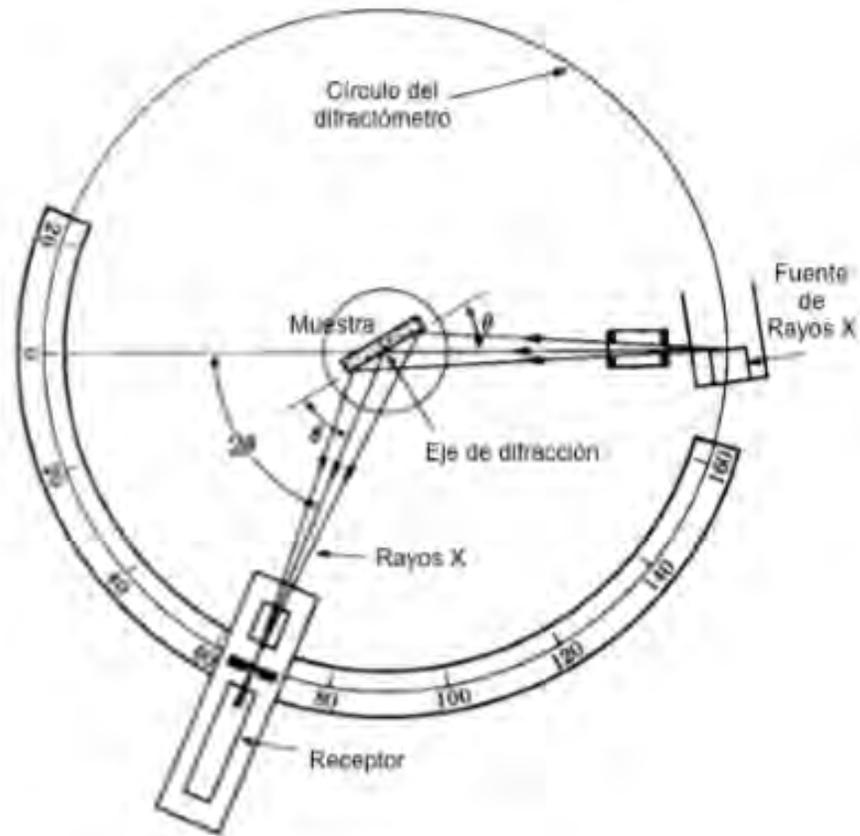


Figura 2.5: Diagrama de un difractor de rayos X

2.3.2. Condiciones de medición

El difractómetro utilizado en este trabajo es el Difractómetro Shimadzu XRD 6000 (ilustración 2.6) con tubo de rayos x de 2[KW], ánodo de cobre (Cu) y radiación de $\lambda = 1,5443[\text{Å}]$; de potencia 40[KV] y corriente 30[mA]. Cada medición se programo con las siguientes condiciones: el rango de medición es de 10° a 90° , con un paso de 0.02° y un tiempo de conteo fijo de 2 segundos por paso. La cantidad de muestra utilizada fue de alrededor de 10[mg] de material y se analizaron en total 10 muestras.



Figura 2.6: Difractómetro Shimadzu XRD 6000

El software utilizado entrega los resultados, denominados patrones de difracción, en gráficos donde se muestra el numero de cuentas registradas en función de la posición angular. La identificación de las fases cristalinas por este método se realiza mediante una comparación de los difractogramas con una base de datos PDF (Power Diffraction File).

2.3.3. Metodo de Debye-Scherrer para determinar el tamaño medio del grano

El tamaño de la partícula (t) se puede estimar mediante la fórmula de Scherrer (ecuación 2.2), la cual relaciona el ángulo de Bragg θ con el ancho a media altura del peak FWHT en radianes, abreviatura que viene del inglés: Full Width at Half Maximum, la longitud de onda de la radiación incidente λ y una constante (C) que depende del equipo de medición y de la muestra estudiada.

$$t = \frac{C\lambda}{FWHT \cos(\theta)} \quad (2.2)$$

El termino tamaño de la partícula aplicaría en este caso para tamaño de grano inferiores a $0.1\mu\text{m}$. En este orden de magnitud, sólo variaciones de tamaño de grano por debajo de $0.1\mu\text{m}$ podrían apreciarse como cambios en el ancho de los peak de difracción, fenómeno atribuido a tres factores principales: tamaño de la partícula (cristalina o mínima región cristalina), presencia de esfuerzos no uniformes y condiciones instrumentales. Por lo tanto, la ecuación de Scherrer resulta útil en la práctica para el análisis de polvos y procesos de recristalización, pero no para el estudio de las transformaciones de fase durante el revenido.

Para medir el ancho a media altura de los peak de difracción se modelan los perfiles de estos peak, utilizando principalmente las funciones: Gaussiana, Lorentziana y Pseudo-Voight (combinación lineal entre una función Gaussiana y Lorentziana).

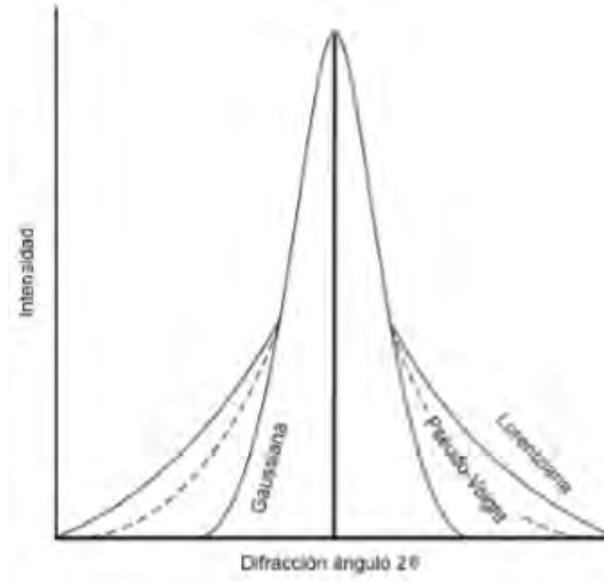


Figura 2.7: Comparación de las curvas Gaussiana, Lorentziana y Pseudo Voigt.

2.4. Caracterización mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios importantes, tales como fusión, cristalización, cambios de fase, expansión y compresión del volumen, etc. Una forma de determinar estos cambios es a través de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) la cual es una técnica termoanalítica donde la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra

experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

La calorimetría diferencial de barrido puede ser utilizada para medir varias propiedades características de una muestra. Usando esta técnica es posible caracterizar procesos como fusión y cristalización, así como temperaturas de transiciones vítreas (T_g). También es utilizada para estudiar oxidación, así como otras reacciones químicas.

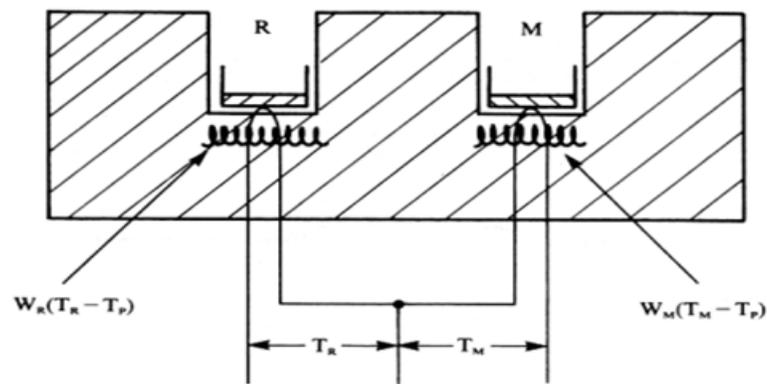


Figura 2.8: Esquema de un calorímetro diferencial de barrido

En la figura 2.8 se muestra un esquema típico de un instrumento DSC. Ambas células que contienen las muestras están equipadas con un sensor para la medida de temperatura y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas células mantienen ambas células a una temperatura programada T_p . Las temperaturas de la muestra T_m y de la referencia T_R se miden y comparan continuamente con el valor programado T_p . El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia de temperatura de la célula y la temperatura programada, es decir:

$$E_m = W_m(T_m - T_p) \quad (2.3)$$

$$E_R = W_R(T_R - T_p) \quad (2.4)$$

Donde E_m y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, y W_m y W_R son constantes del sistema que dependen de las características de cada material. La diferencia de energía $\Delta E = \Delta E_m - \Delta E_R$ requerida para mantener las dos células a la temperatura programada, es la cantidad que se grafica en función de la temperatura, esta representación se denomina termograma (figura 2.9)

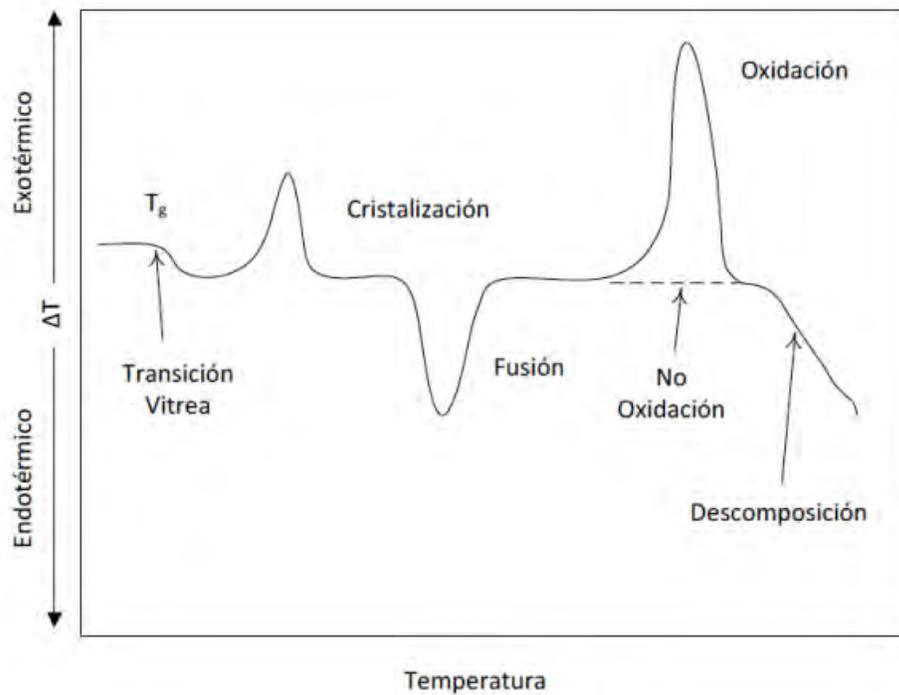


Figura 2.9: Termograma con con posibles resultados encontrados para un análisis DSC

2.4.1. Condiciones de medición

Para la caracterización térmica de las muestras se realizaron tratamientos térmicos en un equipo SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA de la figura 2.10 con el cual fue posible medir el flujo de calor y la variación de masa en función de la temperatura. En este instrumento se puede controlar la atmósfera utilizada variando entre nitrógeno, oxígeno, aire, etc. En este caso se utilizó aire a presión atmosférica. Los análisis fueron realizados en crisoles de alúmina y se utilizaron cantidades de muestra de entre 30 y 50 mg. La variación de temperatura fue configurada como una rampa con un aumento de 20°C desde una temperatura inicial de 25°C , hasta una temperatura final de 600°C

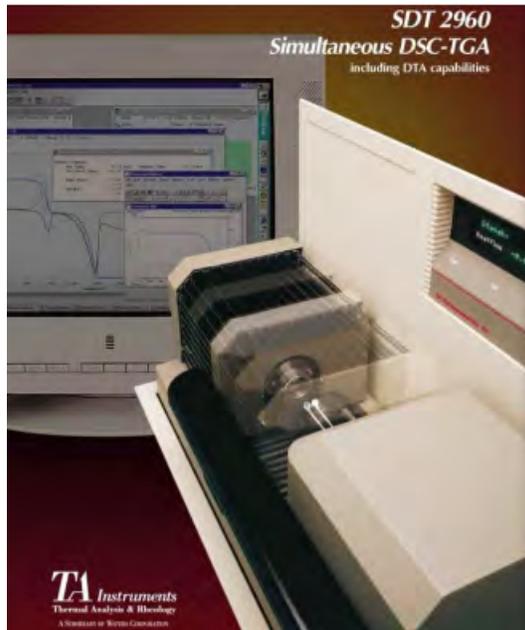


Figura 2.10: SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA.

La adquisición de datos fue efectuada por el software *Thermal Advantage* y *Universal Analysis 2000*, el cual entrega un gráfico de flujo de calor $[\text{W/g}]$ y la variación de masa vs temperatura $[\text{C}]$. Las curvas fueron presentadas en *MATLAB*.

2.5. Caracterización mediante espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS)

La espectroscopía UV-VIS utiliza radiación electromagnética de la región visible y ultravioleta cercana del espectro electromagnético.

La radiación ultravioleta es aquella cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre 400 y 15 nm. Por otro lado, el espectro visible corresponde a la región del espectro electromagnético que el ojo humano es capaz de percibir. Y esta comprendida por longitudes de onda desde los 400 a 750 nm aproximadamente.

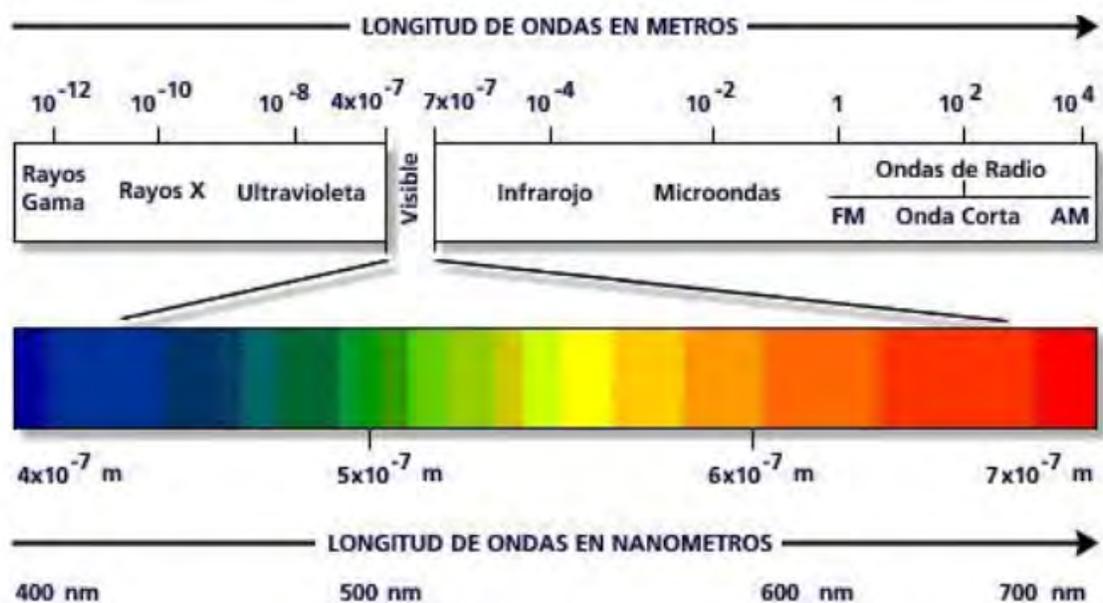


Figura 2.11: Espectro electromagnético de la luz.

La espectroscopía UV-VIS involucra la absorción de radiación electromagnética ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberando el exceso de energía en forma de calor.

2.5.1. Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible

El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación incidente con la radiación absorbida, reflejada o transmitida por una muestra en función de su longitud de onda. Esta utiliza radiación con longitudes de onda en un rango de 200 a 800 nm.

Los componentes principales de un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible son:

- Fuente de radiación: Cumple la función de generar radiación electromagnética policromática. Se utilizan dos fuentes de luz para cubrir el espectro deseado. Para generar radiación ultravioleta comúnmente se utilizan lámparas de hidrógeno y deuterio. Estas consisten de un par de electrodos en un tubo de vidrio con ventanas de cuarzo, y que además contiene hidrógeno o deuterio gaseoso. Cuando se aplica un alto voltaje a los electrodos, ocurre una descarga de electrones, lo cual excita las moléculas de gas y éstas pasan a niveles energéticos superiores. Cuando los electrones de los átomos del gas regresan a su estado basal emiten radiación, la cual es continua en el rango de 180 a 350 nm. Por otra parte, para generar radiación visible se utilizan principalmente lámparas de tungsteno. El filamento de tungsteno es calentado por medio de una fuente de corriente directa o por una batería. Los filamentos de tungsteno, los cuales alcanzan una temperatura de aproximadamente 2900°C , emiten radiación continua de 350 a 2500 nm. El arco de grafito emite una radiación más intensa, sin embargo es muy raro que ésta fuente sea utilizada en éste tipo de espectroscopía.
- Monocromador: Es un dispositivo óptico diseñado para seleccionar y separar las longitudes de ondas de un espectro continuo de luz. Se utiliza para obtener luz monocromática y dependiendo del espectrofotómetro se puede aplicar antes o después de la interacción de la luz con la muestra.
- Compartimiento de la muestra: Es donde tiene lugar la interacción con la materia (debe producirse donde no haya absorción ni dispersión de las longitudes de onda).

Es importante destacar, que durante este proceso, se aplica la ley de Lambert-Beer en su máxima expresión, con base en sus leyes de absorción, en lo que concierne al paso de la molécula de fundamental-excitado.

- Fotodetector: Es el encargado de captar la radiación que pasa por la muestra.

La interacción de la radiación electromagnética que incide sobre la materia puede producirse por: absorción, transmisión, reflexión, refracción y dispersión. Para este trabajo se utiliza la radiación reflejada, por lo que se profundizara en la espectroscopia de reflectancia.

2.5.2. Principio físico de la espectroscopia de reflectancia difusa

El fenómeno de reflexión de radiación sobre un material depende de la superficie del material, este puede ser especular, irregular o particulado (figura 2.12).

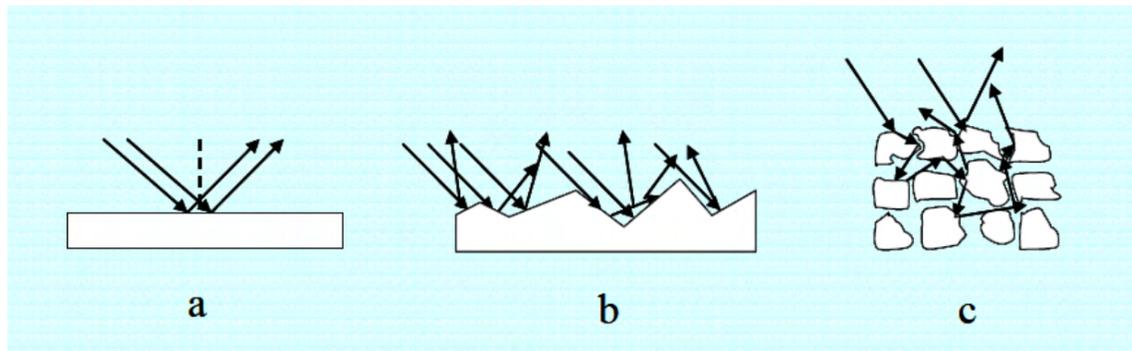


Figura 2.12: (a) reflexión en una muestra especular, (b) reflexión en una muestra irregular y (c) reflexión en una muestra particulada

El fenómeno especular (figura 2.12a) está regido por las ecuaciones de Fresnel. La fracción de la intensidad reflejada en relación a la intensidad total incidente depende de los índices de refracción del aire y la muestra (n_1 y n_2). Para el caso en que la intensidad

incidente es perpendicular a la superficie plana se tiene:

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (2.5)$$

En el caso de una superficie irregular (figura 2.12b), se puede considerar la interface formada por pequeñas superficies orientadas en todos los ángulos posibles. Cada pequeña interface refleja la luz según la ley de Fresnel, pero el efecto global es una reflexión de la luz en todas las direcciones (reflectancia difusa).

En el caso de la muestra particulada (figura 2.12c), la interface está formada por varias capas de partículas, por lo que la radiación que incide sobre la muestra sufre diferentes procesos, ya sea de reflexión, refracción y dispersión. Una parte de los rayos son reflejados de forma especular por la muestra, estos rayos no entregan información útil sobre la muestra; Otra parte de los rayos penetran por los espacios que hay entre las partículas, lo que genera sucesivas reflexiones o refracciones dentro del material, esta radiación luego es reemitida de forma difusa en todas direcciones (reflectancia difusa), estos rayos entregan la información espectral referente a la composición o naturaleza de la muestra. El hecho que la luz pueda penetrar dentro de la muestra es una gran ventaja, ya que aumenta el área de material que esta en contacto con los rayos de luz.

Si además las partículas son capaces de absorber parte de la radiación, entonces, la intensidad de la luz se vera atenuada según la ley de Beer-Lambert y el porcentaje de radiación difusa que llegue al detector disminuirá.

2.5.3. Espectrofotómetro de reflectancia difusa

Un espectrofotómetro de reflectancia difusa esta compuesto por una o más lamparas que emiten radiación en un amplio rango de longitudes de onda, esta radiación pasa por un

monocromador que deja pasar solo la longitud de onda de interés para luego entrar por una abertura en la esfera de integración (compuesta en su interior por un material altamente reflectante) e incidir directamente sobre la muestra (generalmente polvos o películas), la radiación que es reflejada de forma difusa es capturada por el detector.

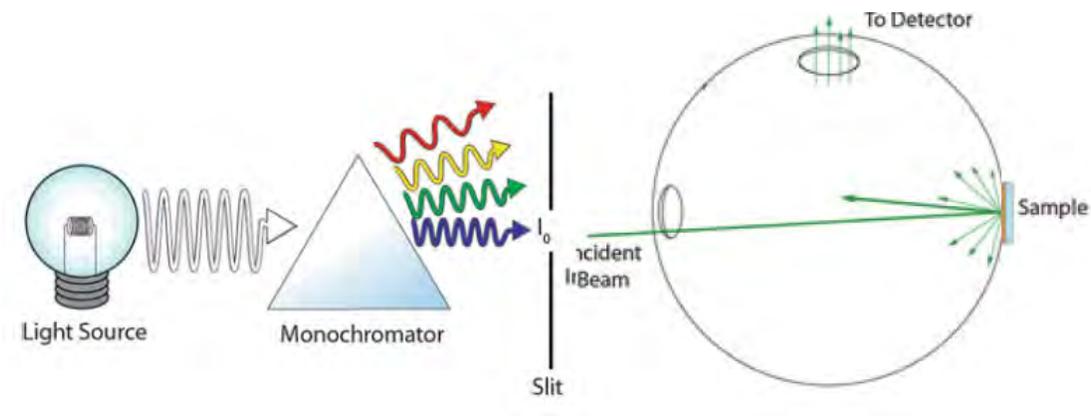


Figura 2.13: Esquema simplificado que ilustra los componentes de un espectrofotómetro de reflectancia difusa.

Una medida de reflectancia difusa comienza con la recogida de un escaneo de referencia, para ello se utiliza un blanco de reflectancia difusa estándar (construido de algún material igualmente reflectante que el interior de la esfera de integración). Esta referencia permite determinar la intensidad de luz correspondiente al 100 % de reflexión. Luego el blanco de referencia es sustituido por la muestra de interés, el espectrofotómetro entrega entonces la cantidad de luz reflejada de forma difusa.

2.5.4. Limitaciones de la espectroscopia de reflectancia difusa UV-VIS

La medición de radiación UV-VIS es relativamente sencilla, y los datos obtenidos son generalmente reproducibles de laboratorio en laboratorio a pesar de las diferencias en las fuentes de luz, espectrofotómetros utilizados, configuraciones experimentales, etc. Sin embargo, determinar con precisión la brecha de energía prohibida de una medición UV-VIS puede estar propensa a errores. La interpretación esta a menudo limitada por la forma del espectro de absorción y la capacidad del usuario para estimar una línea tangente a la pendiente de los datos de absorción. Este procedimiento es altamente subjetivo y puede generar un error significativo si no se interpreta correctamente.

Una fuente primaria de error a menudo surge de la reflexión o dispersión que se pueda producir en la superficie de la muestra. La ecuación 2.6 muestra los diversos componentes en que se divide la luz después de interactuar con la muestra.

$$I_0 = A_{\%} + T + R_s + R_d + S \quad (2.6)$$

Donde:

$A_{\%}$ es la absortancia.

T es la luz transmitida.

R_s es la luz reflejada de forma especular.

R_d es la luz reflejada de forma difusa.

S es otra forma de luz reflejada fuera del eje.

La figura 2.14 ilustra los diversos componentes en que se divide la luz dentro de la esfera de integración luego de la interacción con la muestra.

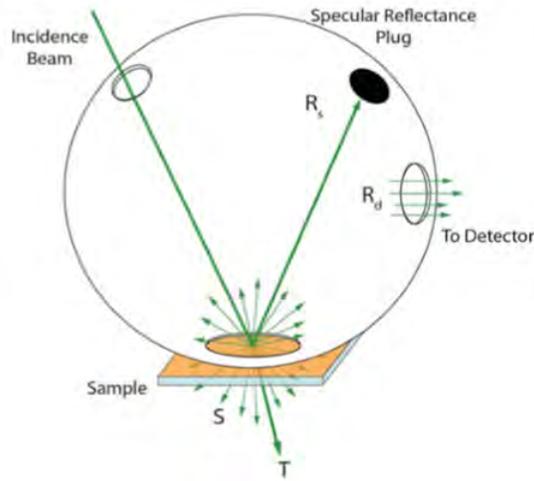


Figura 2.14: Esfera de integración usada para analizar una muestra mediante reflectancia difusa.

En una medida de reflectancia difusa (donde se utiliza una esfera de integración), la intensidad de luz medida I corresponde a la reflectancia R_d .

$$I = R_d = I_0 - (A\% + T + R_s + S) \quad (2.7)$$

Estos valores pueden disminuir la cantidad de luz que llega al detector y producir valores de absorción aparentemente más altos. Otros problemas comunes son que la muestra este mal colocada en el portamuestras, lo que conlleva a la pérdida de camino óptico de la luz. También puede suceder que la lámpara no ha tenido tiempo adecuado para entrar en calor o que un blindaje incorrecto de la cámara de muestreo, permita el paso de fuentes de iluminación ambiental.

En general, la mayoría de estos inconvenientes se solucionan con la correcta configuración del experimento y el post-procesado de los datos.

2.5.5. Teoría de Kubelka-Munk

Una de las teorías que ha tenido más aceptación y difusión a la hora de comprender y describir el comportamiento de la luz en medios dispersivos es la teoría de Kubelka-Munk [HR].

Para entender en que consiste la teoría, considérese una capa formada por partículas que absorben y dispersan luz, uniformes y aleatoriamente distribuidas, cuyas dimensiones son mucho menores que el espesor de la capa. Esta capa es iluminada con una fuente de radiación monocromática con longitud de onda λ . La teoría funciona mejor para materiales ópticamente gruesos donde mas del 50% de la luz sea reflejada y no mas del 20% sea transmitida. Entonces, si se considera que el espesor o grosor de la capa es infinito y esta es completamente opaca, se cumple la relación de la ecuación 2.8.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.8)$$

Donde:

$$R_\infty = \frac{R_\infty(\text{muestra})}{R_\infty(\text{estandar})} \quad (2.9)$$

Aquí R_∞ es la reflectancia difusa medida para la muestra dividida por la reflectancia difusa medida para la referencia, $F(R_\infty)$ se conoce como la función de remisión de Kubelka-Munk y es proporcional al coeficiente de absorción α del material, por lo cual se puede utilizar para estimar la brecha de energía prohibida utilizando el método de Tauc Plot [BJP].

2.5.6. Método de Tauc para determinar la brecha de energía prohibida

La estimación de la brecha de energía prohibida se realiza utilizando la relación 2.10 presentada por Tauc y apoyada por Davis y Mott [ED, DW].

$$(\alpha h\nu)^n \propto (h\nu - E_g) \quad (2.10)$$

Donde

α : es el coeficiente de absorción de la muestra.

$h\nu$ es la energía de los fotones con que se esta irradiando la muestra.

E_g es la brecha de energía prohibida de la muestra.

n corresponde a una constante que puede tomar los valores de 3, 2, 3/2 o 1/2; e indica el tipo de transición predominante en la muestra [MA, KS, FK] como se observa en el cuadro 2.5.6.

Grafica	Transicion
$(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$	Directa (Permitida)
$(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs $h\nu$	Directa (No Permitida)
$(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$	Indirecta (Permitida)
$(\alpha h\nu)^{1/3}$ vs $h\nu$	Indirecta (No Permitida)

Cuadro 2.2: Tauc plots y sus respectivos tipos de transiciones

Reemplazando el coeficiente de absorción de la relación 2.10 por la función de remisión de Kubelka-Munk 2.8, se gráfica $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^n$ en función de la energía $h\nu$ en unidades de eV (electrón volts). En caso de no conocer el tipo de transición predominante de la muestra,

el valor de n utilizado se elige considerando transiciones directas e indirectas permitidas, $n=2$ y $n=1/2$ respectivamente, por lo cual se crean dos gráficos, uno para cada transición.

Finalmente, en cada caso, se traza una línea tangente utilizando la zona lineal de la gráfica (figura 2.15), la brecha de energía prohibida queda determinada por el punto de intersección entre la recta tangente y el eje horizontal. El tipo de transición predominante del material corresponde al modelo que muestre el band gap de menor energía.

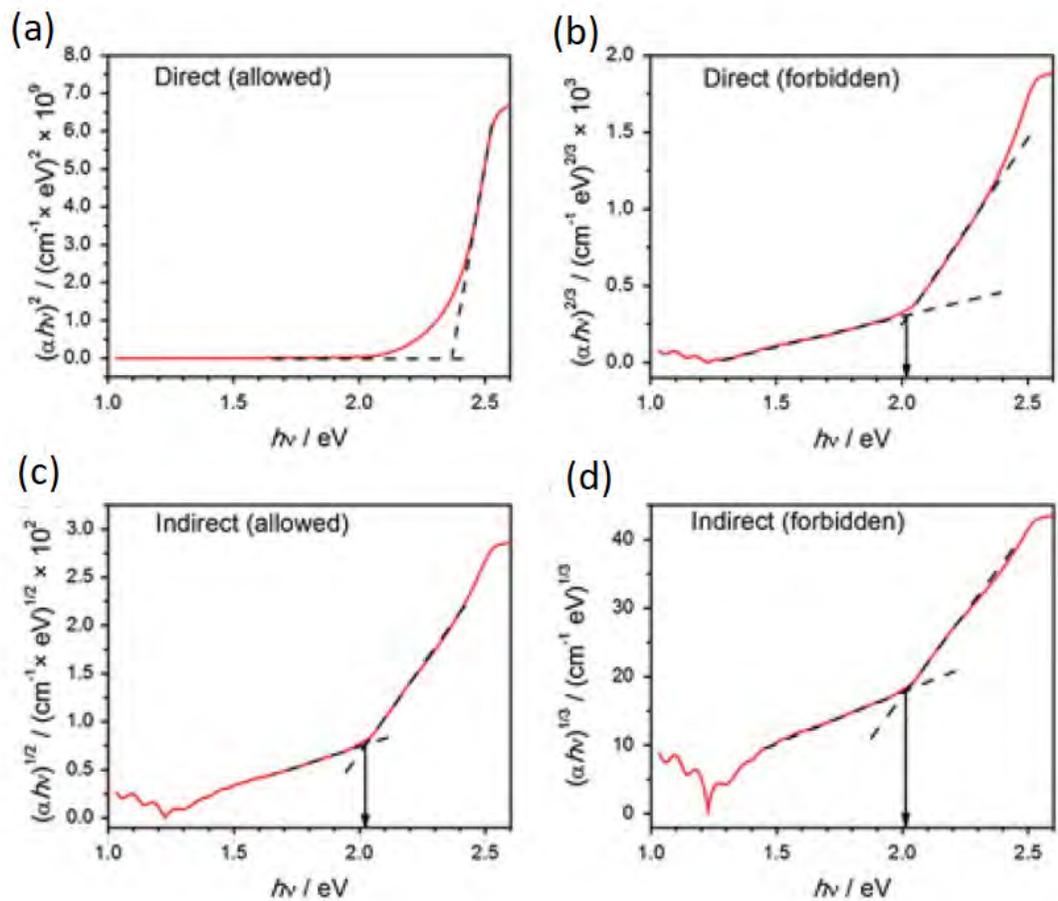


Figura 2.15: Método de Tauc Plot aplicado al coeficiente de absorción de una película de Cu_2O (a) transición directa permitida, (b) transición directa prohibida, (c) transición indirecta permitida, (d) transición indirecta prohibida.

La elección correcta de la recta tangente es un factor clave para determinar con precisión el valor del band gap. Conocer de antemano el tipo de transición predominante o el posible valor de la brecha de energía ayuda a interpretar con mayor precisión la gráfica. Por lo general, al utilizar el método de Tauc, la gráfica que se interpreta de izquierda a derecha, se puede dividir en tres zonas, la primera zona corresponde a una línea recta horizontal o levemente empinada que tiene un valor en el eje de las ordenadas cercano a cero (es común que se utilice esta zona como línea base); la segunda zona corresponde a una línea curva que aumenta paulatinamente su pendiente; la zona final corresponde a la línea recta que se forma inmediatamente luego de la zona curva y es la zona que se debe extrapolar para conseguir estimar el band gap.

Existen casos donde la zona a extrapolar no se puede determinar con claridad, el caso más común ocurre cuando existe más de una zona lineal, las cuales entregan valores de band gap diferentes entre sí. Este problema puede deberse a diversos factores y entre los más comunes se encuentran las contribuciones de impurezas, fases cristalinas secundarias, etc.

2.5.7. Condiciones de la medición

Para realizar las mediciones de espectroscopia de reflectancia difusa se utilizó el espectrofotómetro ubicado en el laboratorio de radiometría y fotometría, el cual consiste en dos fuentes de luz, la primera genera un espectro para la zona ultravioleta y la segunda genera un espectro para la zona del espectro visible, un monocromador marca Bentham Instrument modelo DMc150, una esfera de integración marca Bentham Instrument.



Figura 2.16: Double Monochromator Bentham DMc150

Antes de realizar las mediciones, se encienden los equipos y se espera 30 minutos, con el fin de que los equipos se adapten a las condiciones de temperatura y la potencia de radiación sea constante. El equipo se programa para una exploración entre 250 y 800 nm, con una medición cada 1nm. El equipo entrega una gráfica que en el eje horizontal muestra la longitud de onda de la luz incidente sobre la muestra y en el eje vertical muestra el porcentaje de reflectancia ($\%R$).

Como parámetro de control se mide la reflectancia a una referencia construida de un material similar al encontrado en el interior a la esfera de integración.

2.6. Evaluación fotoelectroquímica

2.6.1. Voltamperometría de barrido lineal

Para estudiar la cinética de las reacciones de oxidación y reducción se puede utilizar el método conocido como voltamperometría de barrido lineal (LSV). Este método permite medir la corriente en el electrodo de trabajo mientras se hace un barrido lineal del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La oxidación o reducción del analito son registrados como un aumento en la intensidad de la señal, en el potencial al cual la especie comienza a oxidarse o reducirse.

El instrumento registra la intensidad de corriente en función del voltaje (vs electrodo de referencia). Para ello se emplea un barrido de voltaje entre un potencial fijo, el cual es escaneado desde un límite inferior V_1 hasta un límite superior V_2 como se observa en la figura 2.17.

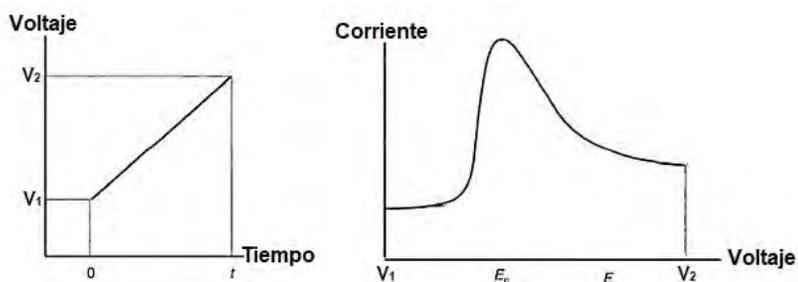


Figura 2.17: Barrido de voltaje con velocidad constante, relación lineal entre el tiempo y el voltaje (izquierda), perturbación debido a la reacción química con respecto al voltaje (derecha).

Para analizar el proceso de reducción y oxidación el barrido se realiza entre un potencial fijo $-V$ y V . La zona correspondiente al potencial negativo (entre $-V$ y 0 volts) se utiliza para estudiar el proceso de reducción, por lo que un aumento de la corriente indica que se está llevando a cabo la electrolisis del agua y se está generando H_2 . De la misma manera,

la zona correspondiente a un potencial positivo (entre 0 y V volts) se utiliza para estudiar el proceso de oxidación, por lo que un aumento en la intensidad de la corriente indica que se esta llevando a cabo la electrolisis del agua y se esta generando O_2 .

2.6.2. Condiciones de la medición

La celda fotoelectroquímica utilizada fue construida con material Perspex (PMMA) transparente a la luz solar con un 97 % de transmisión. La celda cuenta con una ventana cuadrada de cuarzo de dimensiones 25x25 [mm], que posee una excelente transmisión del espectro ultravioleta y buena transmisión para el espectro visible. En la cara opuesta, la celda cuenta con un orificio circular con un área de 0.1963 [cm²] donde va colocado el electrodo, lo que permite tener contacto con el electrolito.

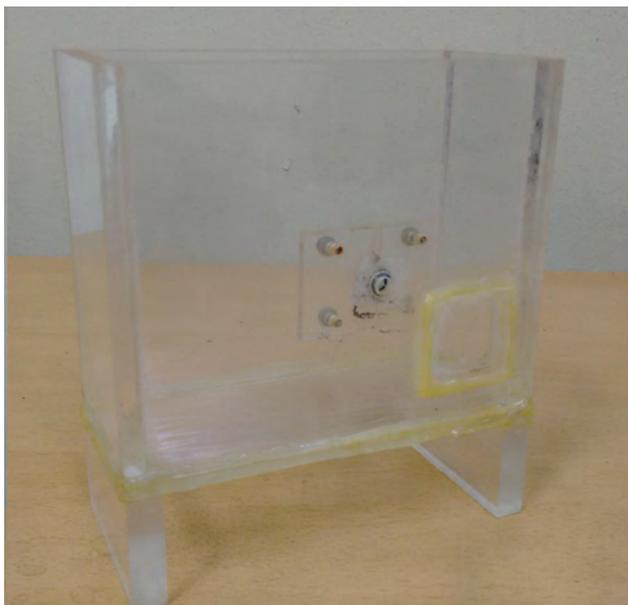


Figura 2.18: Celda fotoelectroquímica utilizada en el montaje

La celda fotoelectroquímica se colocó de manera que la distancia entre el electrodo de trabajo y la fuente de luz (marca ABET) sea de 22.6 [cm] lo que equivale a una radiación de

1000[W/m²]. El electrodo de referencia utilizado fue de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y se colocó al lado del electrodo de trabajo. El contraelectrodo de platino (Pt) se colocó en la esquina opuesta mas alejada del fotoelectrodo.

El electrolito consistió en una solución acuosa 1M de KOH. Las concentraciones utilizadas fueron 11.222 [gr] de hidróxido de potasio (KOH) marca Sigma-Alrich y 200 [ml] de agua destilada.

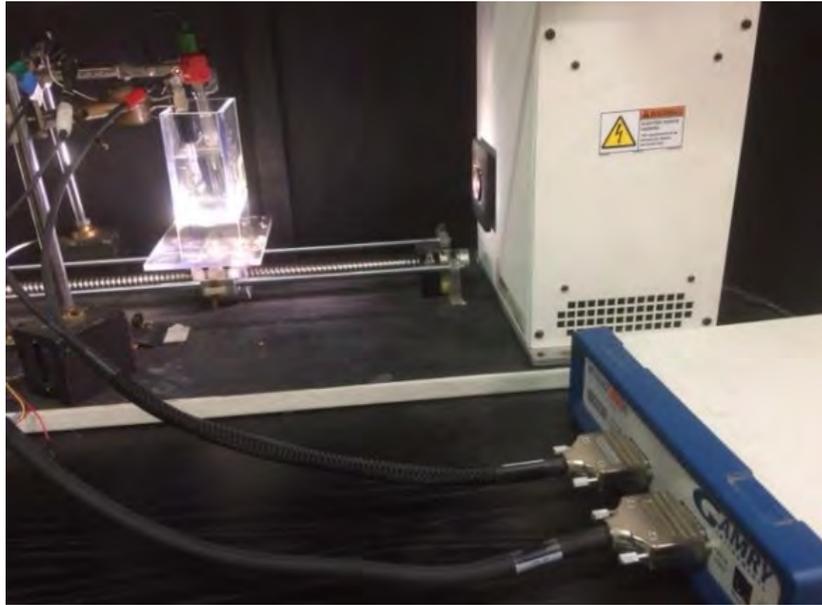


Figura 2.19: Montaje para evaluación fotoelectroquímica

La medición se realizó utilizando un equipo Gamry Instruments interface 5000E Serial 01520 Potentiostat/Galvanostat/ZRA para una configuración de tres electrodos. El software utilizado permite realizar una voltamperometría de barrido lineal y se trabajó con un intervalo de medición de -1 [V] a 1[V] (vs Ag/AgCl) a un paso de 2[mV/s].

Capítulo 3

Resultados y discusión

Luego de haber obtenido desde los precursores de Co^{2+} , Ni^{2+} y Fe^{3+} , en sus distintas estequiometrias, un polvo con características desconocidas, fue imperioso el realizar un análisis mediante difracción de rayos X a las muestras, para así determinar si existe una correcta cristalización del material y si los peaks de difracción resultantes son acordes a las referencias publicadas.

Ademas, se empleo un análisis térmico a través de DSC, se estudiaron los efectos térmicos que ocurren en la muestra cuando se aplica un calentamiento lineal, para determinar cuando ocurre la cristalización del material.

Luego se estudiaron las propiedades ópticas de las muestras que permiten determinar la brecha de energía prohibida.

Finalmente se realizo una evaluación fotoelectroquímica de algunas muestras que fueron sometidas a tratamiento térmico a $800^{\circ}C$ con el fin de tener resultados previos.

3.1. Análisis estructural

Los análisis mediante difracción de rayos X fueron llevados a cabo a las muestras de $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$, para los diversos valores de x , en un barrido de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, se analizaron las muestras que no recibieron tratamiento térmico y aquellas que recibieron tratamiento térmico a $800^\circ C$.

En el caso del DSC, se realizó un calentamiento lineal de $10^\circ C/min$ hasta los $600^\circ C$ (correspondiente a la temperatura máxima posible que puede alcanzar el instrumento de medición utilizado).

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización, para luego discutir los resultados obtenidos.

3.1.1. $X=0$, correspondiente a $NiFe_2O_4$

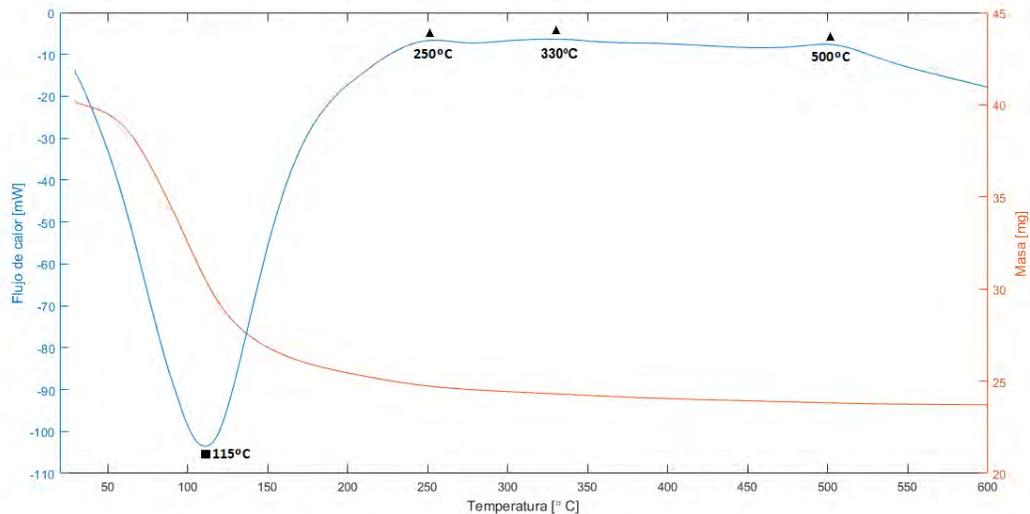


Figura 3.1: Curva DSC-TG para muestra de $NiFe_2O_4$, tratamiento térmico de temperatura ambiente a $600^\circ C$.

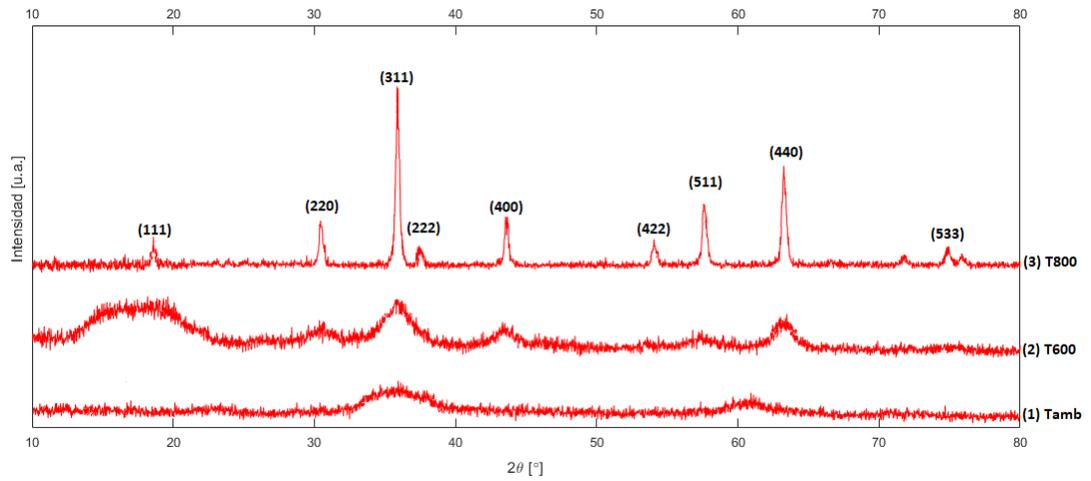


Figura 3.2: Difractograma de la muestra de $NiFe_2O_4$, (1) sin tratamiento térmico previo, (2) luego de tratamiento térmico a $600^\circ C$ y (3) luego de tratamiento térmico a $800^\circ C$.

Peak [hkl]	Posición [2θ]	FWHM [$^\circ$]
111	18.4974	0.4725
220	30.5554	0.2362
311	35.9891	0.2721
222	37.5997	0.2164
400	43.6975	0.2748
422	54.0104	0.4699
511	57.5251	0.3522
440	63.3328	0.3936
533	74.8662	0.3942

Cuadro 3.1: Índices de Miller, posición y ancho a media altura (FWHM) de los peak de difracción.

3.1.2. $X=0.25$, correspondiente a $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$

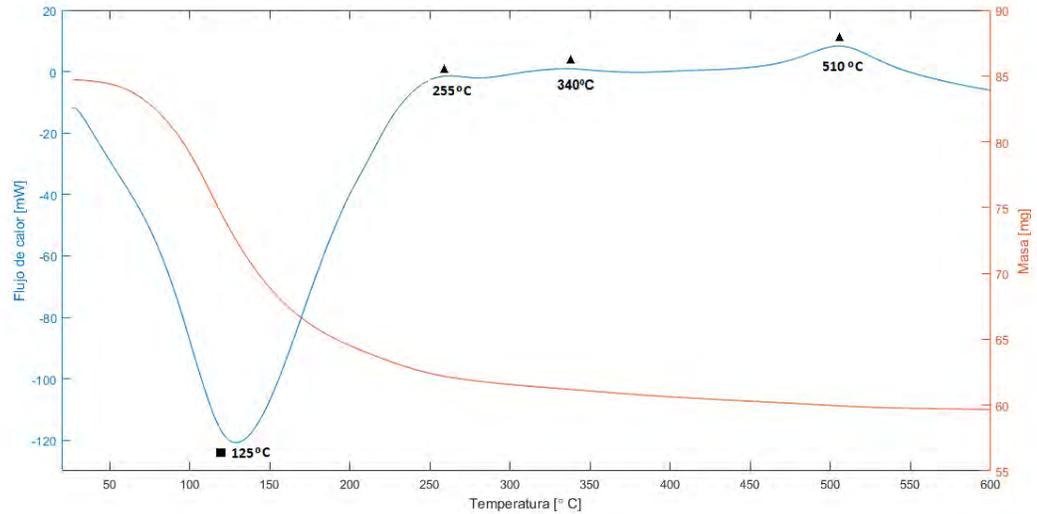


Figura 3.3: Curva DSC-TG para muestra de $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, tratamiento térmico de temperatura ambiente a 600°C .

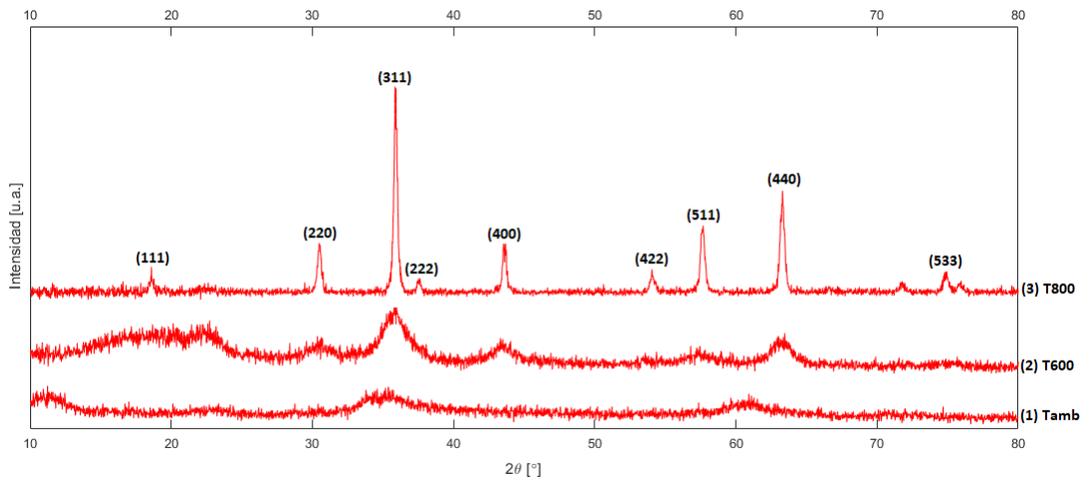


Figura 3.4: Difractograma de la muestra de $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (1) sin tratamiento térmico previo, (2) luego de tratamiento térmico a 600°C y (3) luego de tratamiento térmico a 800°C .

Peak [hkl]	Posición [2θ]	FWHM [°]
111	18.5968	0.4734
220	30.5290	0.2312
311	35.8892	0.2841
222	37.5557	0.2362
400	43.7085	0.2755
422	54.0177	0.4723
511	57.5359	0.3542
440	63.3016	0.3936
533	74.8732	0.3936

Cuadro 3.2: Índices de Miller, posición y ancho a media altura (FWHM) de los peak de difracción.

3.1.3. X=0.5, correspondiente a $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

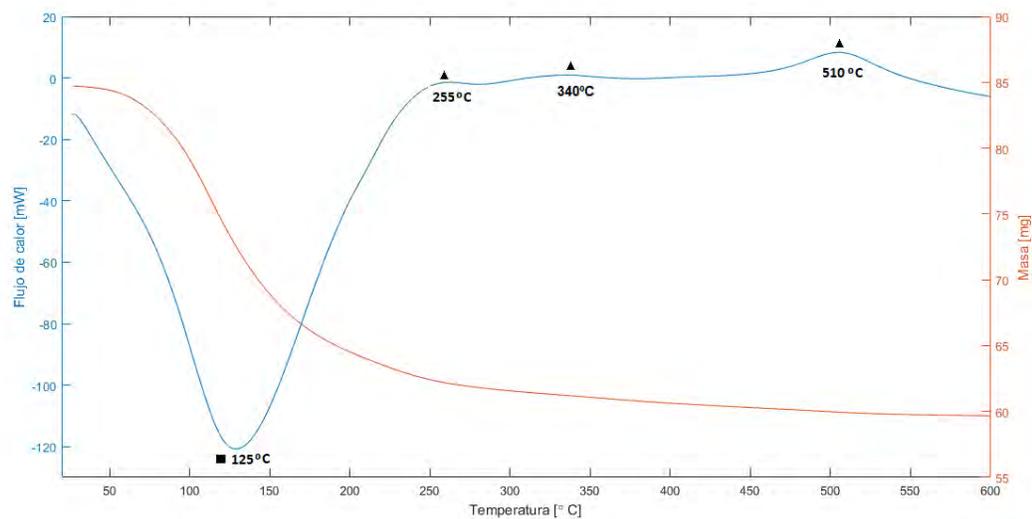


Figura 3.5: Curva DSC-TG para muestra de $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, tratamiento térmico de temperatura ambiente a 600°C .

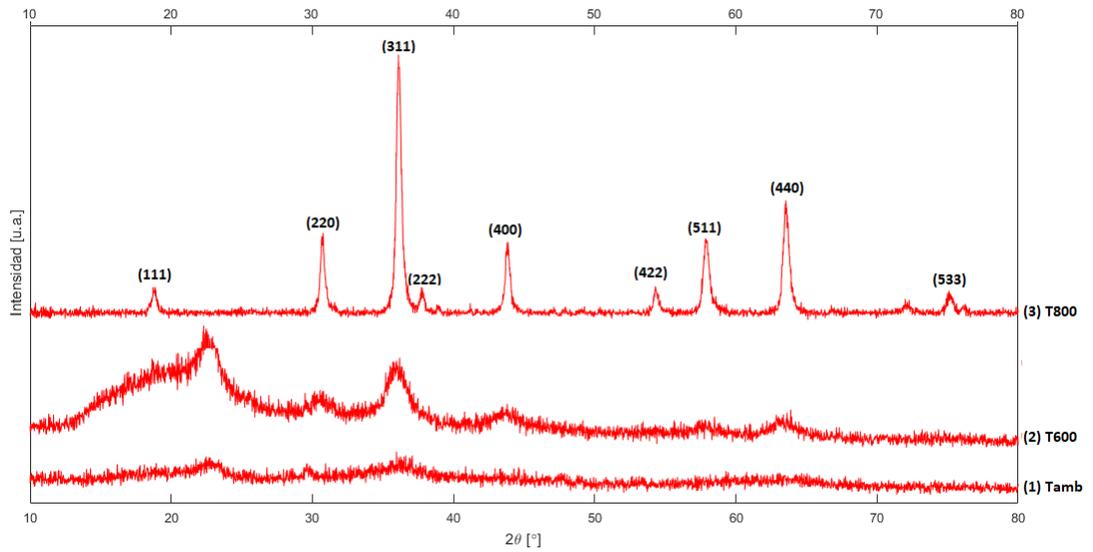


Figura 3.6: Difractograma de la muestra de $CO_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$, (1) sin tratamiento térmico previo, (2) luego de tratamiento térmico a $600^\circ C$ y (3) luego de tratamiento térmico a $800^\circ C$.

Peak [hkl]	Posición [2θ]	FWHM [$^\circ$]
111	18.8153	0.3936
220	30.7158	0.2755
311	36.117	0.3542
222	37.805	0.3149
400	43.7556	0.2755
422	54.3152	0.3936
511	57.8954	0.3542
440	63.5183	0.3542
533	75.0501	0.6720

Cuadro 3.3: Índices de Miller, posición y ancho a media altura (FWHM) de los peak de difracción.

3.1.4. $X=0.75$, correspondiente a $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$

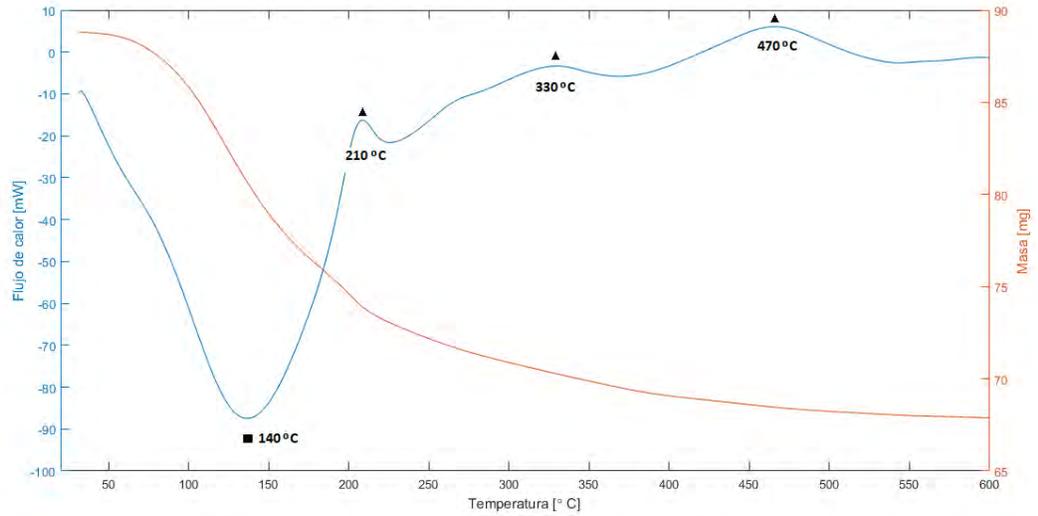


Figura 3.7: Curva DSC-TG para muestra de $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, tratamiento térmico de temperatura ambiente a 600°C .

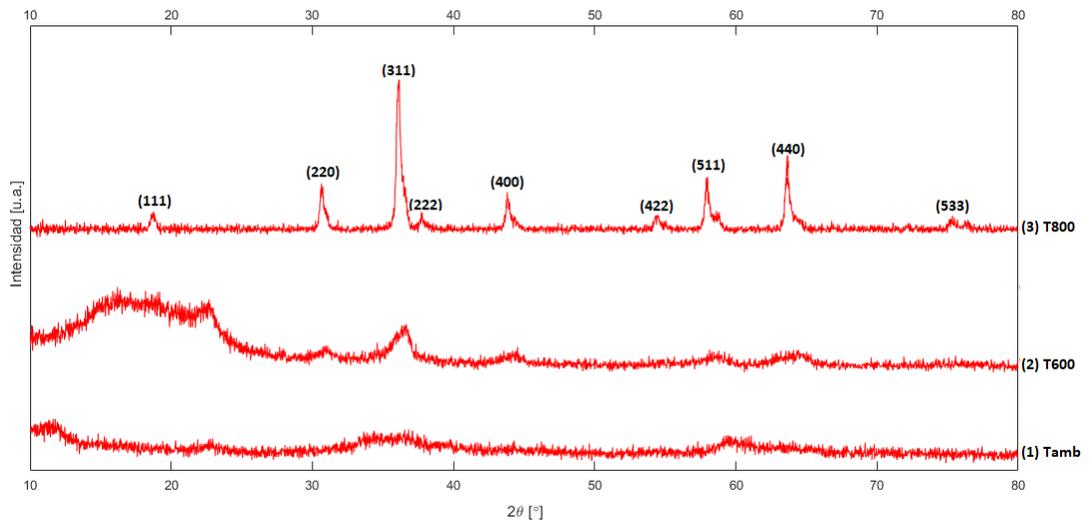


Figura 3.8: Difractograma de la muestra de $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (1) sin tratamiento térmico previo, (2) luego de tratamiento térmico a 600°C y (3) luego de tratamiento térmico a 800°C .

Peak [hkl]	Posición [2θ]	FWHM [°]
111	18.7451	0.4723
220	30.6612	0.2362
311	36.0823	0.2755
222	37.8011	0.4723
400	43.8461	0.3149
422	54.3401	0.4723
511	57.9436	0.3149
440	63.5437	0.3162
533	75.2951	0.5760

Cuadro 3.4: Índices de Miller, posición y ancho a media altura (FWHM) de los peak de difracción.

3.1.5. X=1, correspondiente a CoFe_2O_4

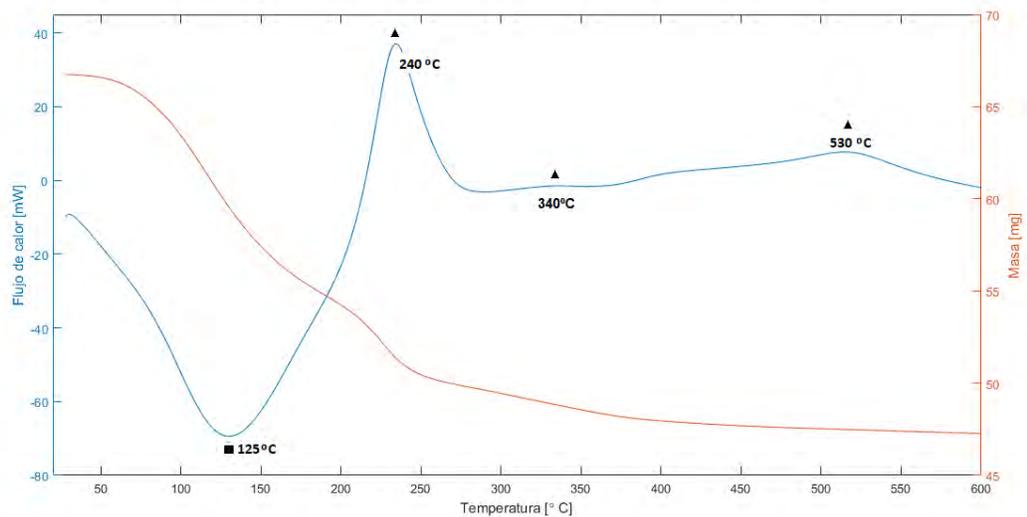


Figura 3.9: Curva DSC-TG para muestra de CoFe_2O_4 , tratamiento térmico de temperatura ambiente a 600°C .

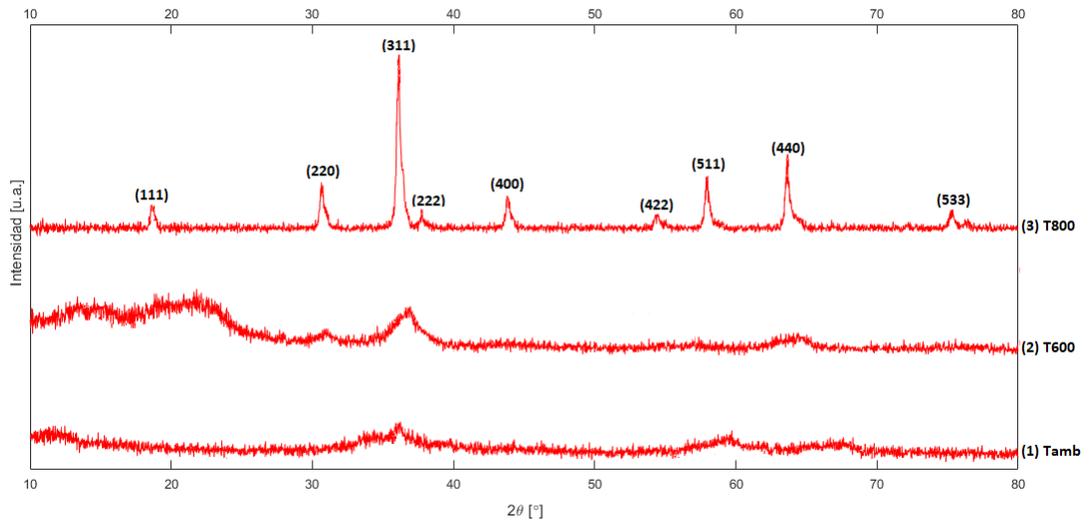


Figura 3.10: Difractograma de la muestra de $COFe_2O_4$, (1) sin tratamiento térmico previo, (2) luego de tratamiento térmico a $600^\circ C$ y (3) luego de tratamiento térmico a $800^\circ C$.

Peak [hkl]	Posición [2θ]	FWHM [$^\circ$]
111	18.7554	0.4723
220	30.7042	0.2362
311	36.0933	0.2645
222	37.8001	0.4744
400	43.8541	0.3149
422	54.4307	0.4755
511	57.9134	0.3101
440	63.5754	0.3188
533	75.2871	0.5692

Cuadro 3.5: Índices de Miller, posición y ancho a media altura (FWHM) de los peak de difracción.

Como se puede apreciar en los termogramas de las figura 3.1, 3.3, 3.5, 3.7 y 3.9 correspondientes a curvas de DSC-TG, se observa en todos los casos un peak endotérmico entre $115^{\circ}C$ y $145^{\circ}C$. Este peak viene acompañado de una caída abrupta en la masa de alrededor de 30 %, lo que indica probablemente la evaporación de agua y otros residuos que permanecen ocluidos en la muestra. Al aumentar la temperatura se observa que la caída abrupta de la masa comienza a detenerse alrededor de los $300^{\circ}C$ y la curva toma una tendencia constante. Por otra parte es posible observar tres peak exotérmicos, el primero se observa alrededor de los $250^{\circ}C$ y se atribuye a la liberación de OH^{-} , el segundo y menos notorio se observa alrededor de los $350^{\circ}C$ y el tercero alrededor de los $500^{\circ}C$. Los dos últimos peaks exotérmicos sugieren que se esta llevando a cabo el proceso de cristalización de la muestra. Sin embargo, como se observa en los difractogramas para completar el proceso de cristalización se necesita calentar las muestras a temperaturas mas alta que la permitida por el instrumento. Finalmente utilizando un horno de alta temperatura fue posible de determinar que el proceso de cristalización se completa a una temperatura aproximada de $800^{\circ}C$.

En los difractogramas de las figuras 3.2, 3.4, 3.6, 3.8 y 3.10 se puede apreciar tres curvas correspondientes a las muestras sin tratamiento térmico previo, aquellas sometidas a tratamiento térmico a $600^{\circ}C$ y aquellas que recibieron un tratamiento a $800^{\circ}C$.

Aquellas muestras que no fueron sometidas a tratamiento térmico previo, muestran un halo de características amorfas, lo que indica que el tamaño de las partículas es muy pequeño y el difractómetro de rayos X no es capaz de detectarlas.[NPF]

Luego cuando las muestras fueron tratadas térmicamente a $600^{\circ}C$ en DSC, se siguen observando características amorfas, pero los peak de difracción principales comienzan a ser visibles, aunque son poco definidos y de intensidad muy baja, lo que indica que aun no se ha completado el proceso de cristalización, lo cual concuerda con el análisis DSC que estipula temperaturas superiores a las utilizadas en estas muestras para conseguir la cristalización.

Finalmente, las muestras tratadas a una temperatura de $800^{\circ}C$ presentan peaks de difracción intensos y bien definidos, lo que indica que el proceso de cristalización fue completado. La posición de los peak de difracción es similar en todos los casos, lo cual es normal considerando que tanto las ferritas de cobalto como las de níquel comparten la misma estructura y es obvio pensar que ferritas mixtas presenten el mismo comportamiento.

Cada peak de difracción presente en las gráficas tiene asociado un índice de Miller, los cuales fueron tabulados en las tablas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5.

Ya que los peak de difracción son intensos y bien definidos, además de no existir otros peak de difracción, es lógico concluir que la muestra presenta una fase cristalina pura, que en este caso y tomando en cuenta los índices de Miller, corresponde a una estructura de espinela inversa típica de las ferritas de la forma MFe_2O_4 , donde M corresponde a cationes divalentes en este caso Co^{+2} y Ni^{+2} .

Por otra parte el ancho de los peak de difracción es de gran importancia, ya que entrega información relacionada con el tamaño promedio de los cristales. Mientras mayor es el ancho a media altura del peak de difracción menor es el tamaño del cristal.

Al comparar los difractogramas de las muestras sometidas a tratamiento térmico a $600^{\circ}C$ y $800^{\circ}C$ se puede observar como el ancho de los peak principales presentes en ambas gráficas disminuyen su tamaño con el aumento de temperatura en el tratamiento térmico. Esto indica que el tratamiento térmico tiene asociado un aumento en el tamaño del cristal.

3.1.6. Estimación del tamaño de las partículas

El tamaño del cristal para las muestras de $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ calcinadas a $800^\circ C$ se estimo utilizando la relación de Debye-Scherrer, donde $D = k\lambda/FWHMCos(\theta)$.

La medición fue realizada utilizando todos los peak de difracción tabulados en las tablas 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3, 3.1.4 y 3.1.5.

Muestra	Tamaño [nm]
$NiFe_2O_4$	41.4
$Co_{0.25}Ni_{0.75}Fe_2O_4$	41.5
$Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$	36.5
$Co_{0.75}Ni_{0.25}Fe_2O_4$	37.4
$CoFe_2O_4$	37.7

Cuadro 3.6: Tamaño promedio del cristal para las muestras de $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$.

En general, es inevitable que exista dispersión en el tamaño del cristal, por lo que por convención se utiliza el tamaño promedio como valor valido para motivos de caracterización.

El tamaño promedio estimado mediante el método de Debye-Scherrer es acorde a lo esperado para la técnica de síntesis utilizada. Las partículas obtenidas son de carácter nanométrico, aunque tienen un tamaño lejano al radio de Bohr, por lo que difícilmente se podrán apreciar efectos de confinamiento cuántico, efecto que si debería ser apreciado para el caso de las partículas que no fueron sometidas a tratamiento térmico.

3.2. Análisis mediante reflectancia difusa para determinar el band gap

Se realizaron análisis de reflectancia difusa para obtener el espectro de absorción óptica en función de la longitud de onda que posteriormente por el método de Tauc Plot permite obtener el valor de la brecha de energía prohibida. El análisis se realizó sobre nanopartículas de $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ previo y posterior al tratamiento térmico a $800^\circ C$.

Como se explico anteriormente, al espectro de reflectancia difusa se le aplica la función de Kubelka-Munk para obtener un valor proporcional al coeficiente de absorción óptico del material α . Luego, se grafica $(\alpha h\nu)^n$ en función de $h\nu$, donde $h\nu$ es la energía de la fuente de luz medida en eV y n indica el tipo de transición electrónica producida en el material. Finalmente, se aplica el método de Tauc Plot, en el cual se establece una recta tangente a la parte lineal de la grafica que intersecta con la Abscisa, estimando el valor de la brecha de energía prohibida como el punto de intersección entre el la Abscisa y la recta tangente a la curva.

A continuación se presentan los espectros de reflectancia difusa de todas las muestras y el comportamiento para una transición indirecta, empleando el modelo de Tauc Plot.

3.2.1. $X=0$, correspondiente a NiFe_2O_4

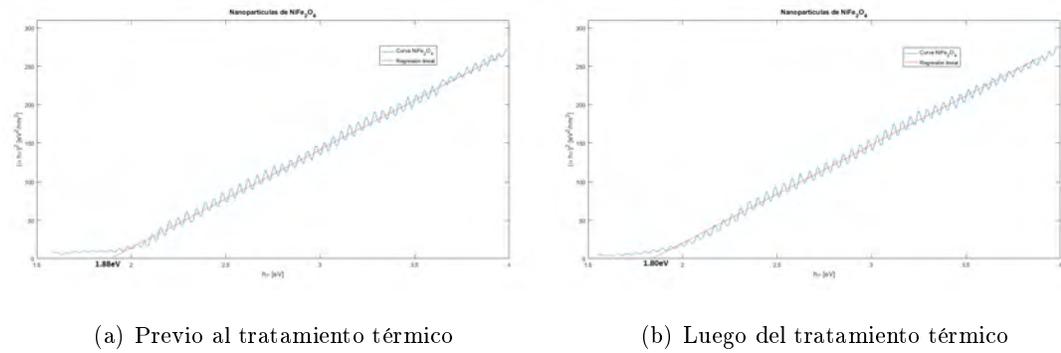


Figura 3.11: Estimación de la brecha de energía prohibida del tipo indirecta permitida para nanopartículas de NiFe_2O_4 . (a) Brecha de energía de 1.88eV para nanopartículas previo al tratamiento térmico. (b) Brecha de energía de 1.80eV para nanopartículas luego de tratamiento térmico a 800°C .

3.2.2. $X=0.25$, correspondiente a $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$

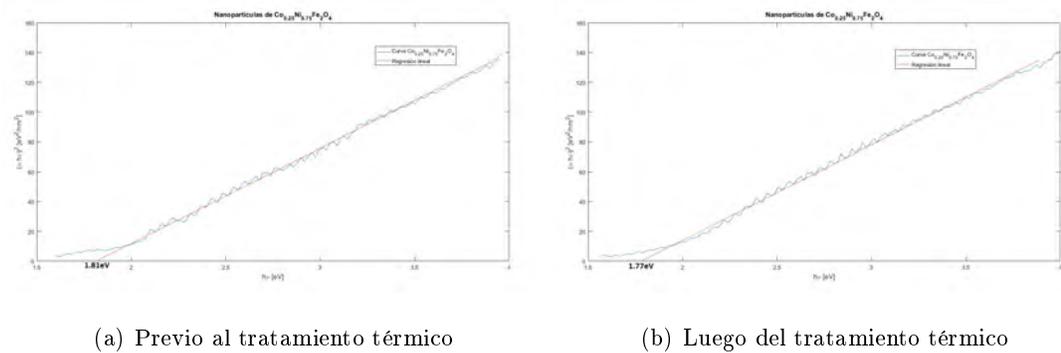


Figura 3.12: Estimación de la brecha de energía prohibida del tipo indirecta permitida para nanopartículas de $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Brecha de energía de 1.81eV para nanopartículas previo al tratamiento térmico. (b) Brecha de energía de 1.77eV para nanopartículas luego de tratamiento térmico a 800°C .

3.2.3. $X=0.5$, correspondiente a $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

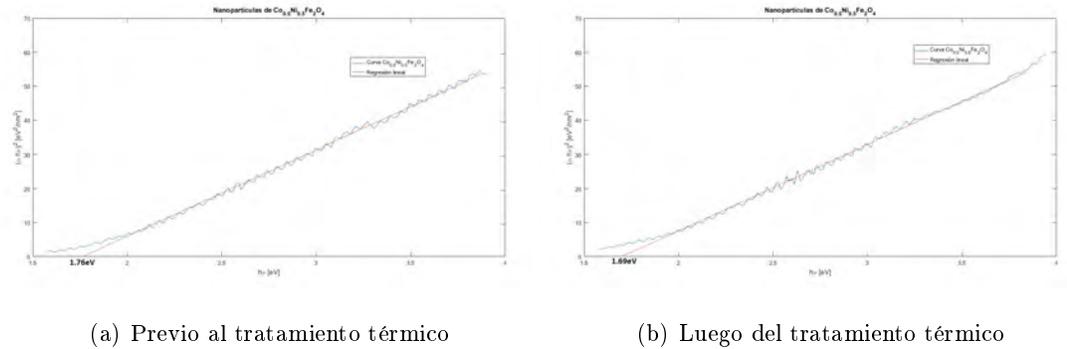


Figura 3.13: Estimación de la brecha de energía prohibida del tipo indirecta permitida para nanopartículas de $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Brecha de energía de 1.76 eV para nanopartículas previo al tratamiento térmico. (b) Brecha de energía de 1.69 eV para nanopartículas luego de tratamiento térmico a 800°C .

3.2.4. $X=0.75$, correspondiente a $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$

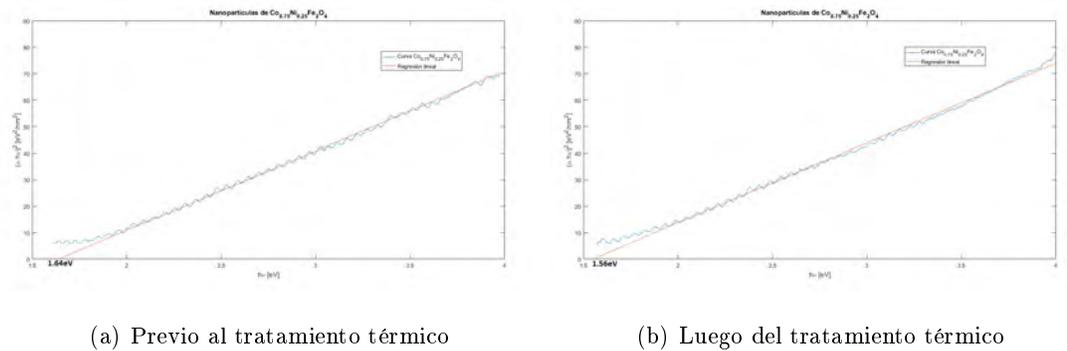


Figura 3.14: Estimación de la brecha de energía prohibida del tipo indirecta permitida para nanopartículas de $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (a) Brecha de energía de 1.64 eV para nanopartículas previo al tratamiento térmico. (b) Brecha de energía de 1.56 eV para nanopartículas luego de tratamiento térmico a 800°C .

3.2.5. $X=1$, correspondiente a CoFe_2O_4

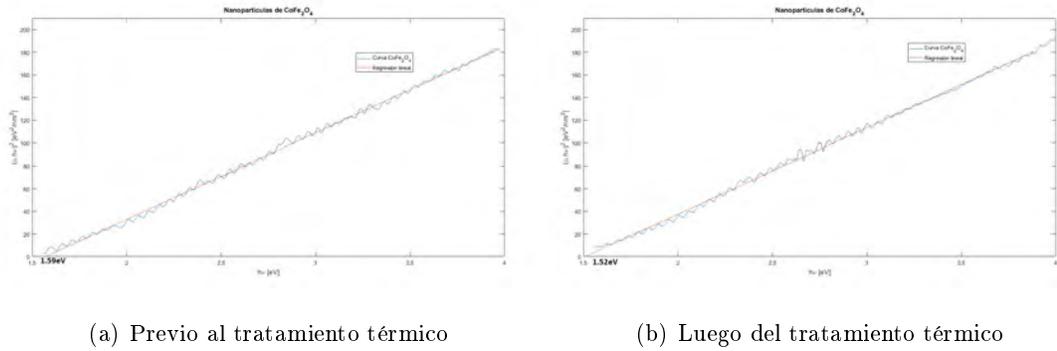


Figura 3.15: Estimación de la brecha de energía prohibida del tipo indirecta permitida para nanopartículas de CoFe_2O_4 . (a) Brecha de energía de 1.59eV para nanopartículas previo al tratamiento térmico. (b) Brecha de energía de 1.52eV para nanopartículas luego de tratamiento térmico a 800°C .

La información recolectada en las figuras 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 y 3.15 se resume en la tabla 3.2.5.

Muestra	Band Gap transición indirecta previo tratamiento térmico [eV]	Band Gap transición indirecta Luego de tratamiento térmico a 800°C [eV]
NiFe_2O_4	1.88	1.80
$\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1.81	1.77
$\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1.76	1.69
$\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1.64	1.56
CoFe_2O_4	1.59	1.52

Cuadro 3.7: Brecha de energía prohibida para nanopartículas con diferentes concentraciones de níquel y cobalto

La adición de cobalto (Co^{2+}) en reemplazo de níquel (Ni^{2+}) trae consigo la modificación de la brecha de energía prohibida, disminuyendo su valor de forma aparentemente lineal como se aprecia en la grafica 3.16. Los valores medidos son consistentes con la literatura, que estipula valores cercanos a $2eV$ para ferritas de níquel, y valores cercanos a $1.5eV$ para ferritas de cobalto.

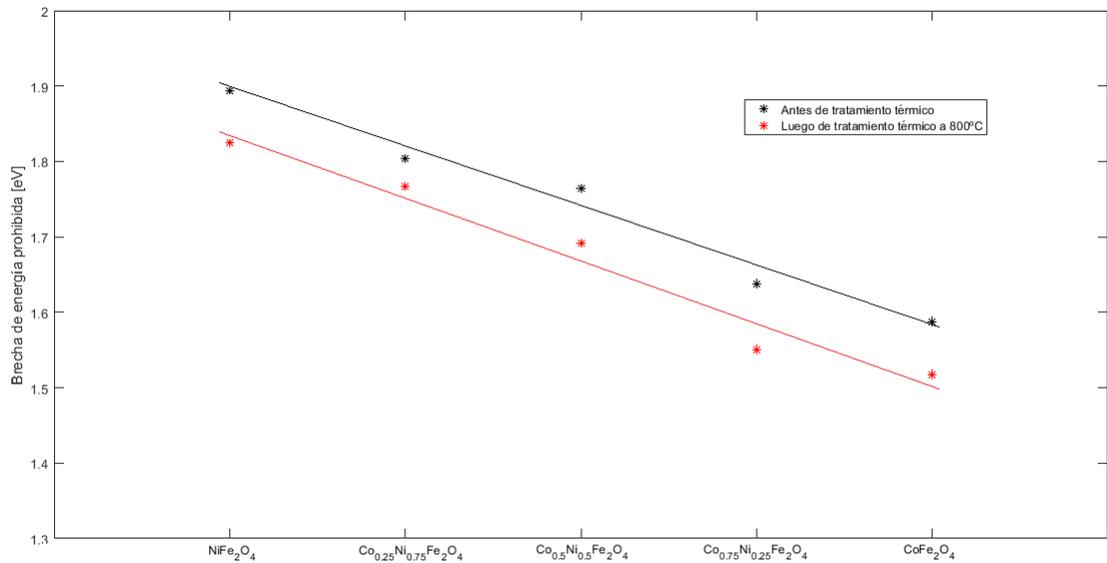


Figura 3.16: Comparación de la brecha de energía indirecta medida para las nanopartículas sintetizadas.

En la gráfica 3.16 se puede apreciar como las nanopartículas que no fueron sometidas a tratamiento térmico muestran una brecha de energía prohibida mayor a aquellas que fueron sometidas a tratamiento térmico a $800^{\circ}C$. Este fenómeno se produce debido a los efectos del confinamiento cuántico. Aquellas partículas sometidas a tratamiento térmico presentan dimensiones cercanas a $40nm$ por lo que se puede considerar que están formadas por muchos átomos (bulk) y, en consecuencia su brecha de energía prohibida esta constituida por un gran numero de orbitales superpuestos casi de forma continua. Por otra parte aquellas partículas que no fueron sometidas a tratamiento térmico presentan dimensiones mucho mas pequeñas por lo que están constituidas por una cantidad mucho menor de átomos

y, en consecuencia el número de orbitales superpuestos es mucho menor provocando la discretización y separación de las bandas de energía, lo que se traduce en una brecha de energía prohibida más grande. La figura 3.17 muestra un esquema de la separación y discretización de las bandas de energía al disminuir el tamaño de las partículas a unos pocos nanómetros.

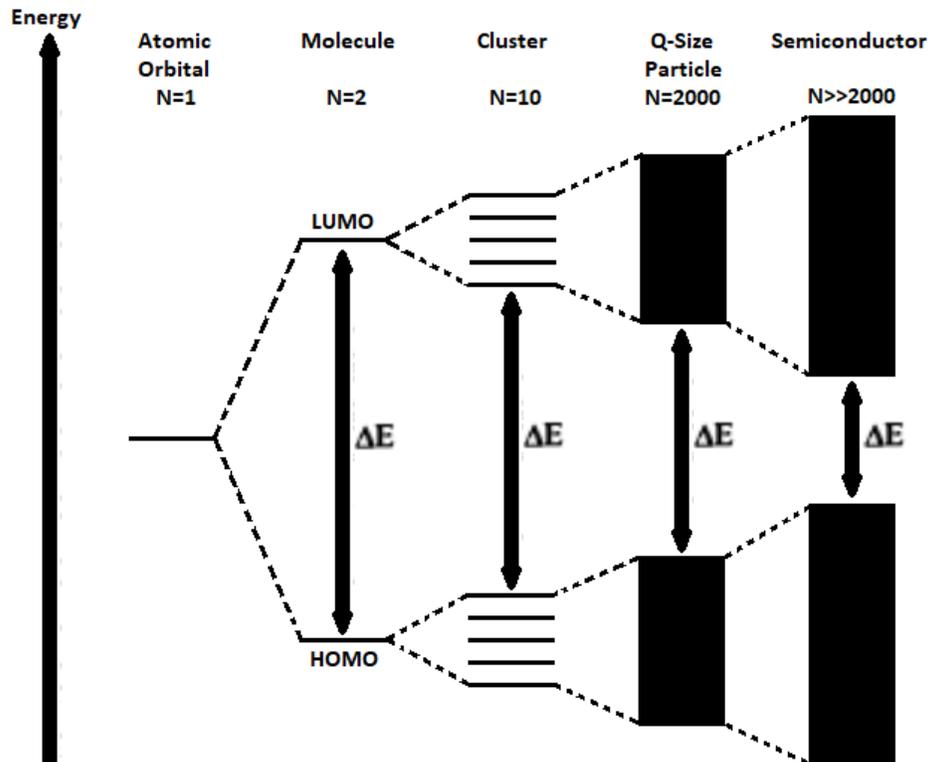


Figura 3.17: Separación y discretización de las bandas de energía al disminuir el tamaño de las nanopartículas a unos pocos nanómetros.

Lo expuesto anteriormente indica que existe una relación inversa entre el valor de la brecha de energía prohibida y el tamaño de esta, corroborando lo que indica la literatura. [?, ?]

3.3. Evaluación fotoelectroquímica

Se realizó una evaluación fotoelectroquímica a las nanopartículas de $CoFe_2O_4$ y $Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ y se obtuvieron las siguientes gráficas:

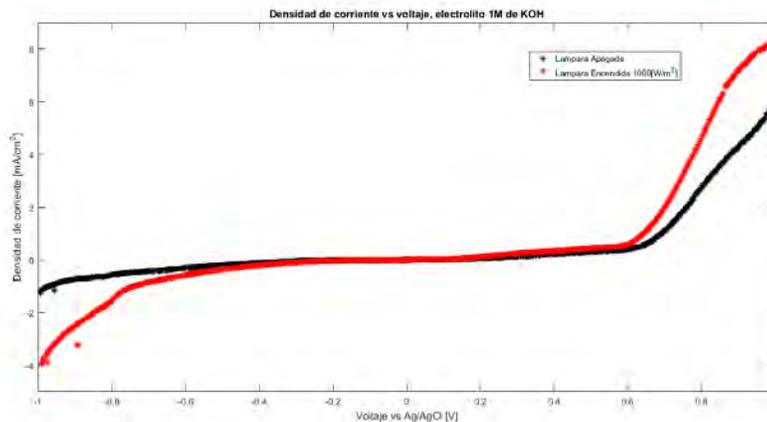


Figura 3.18: Densidad de Corriente versus potencial en una solución de 1 M de KOH iluminada a AM 1.5 (1000 W/m²) utilizando como foto-electrodo de $CoFe_2O_4$ en condiciones de oscuridad (negro) y iluminación (rojo).

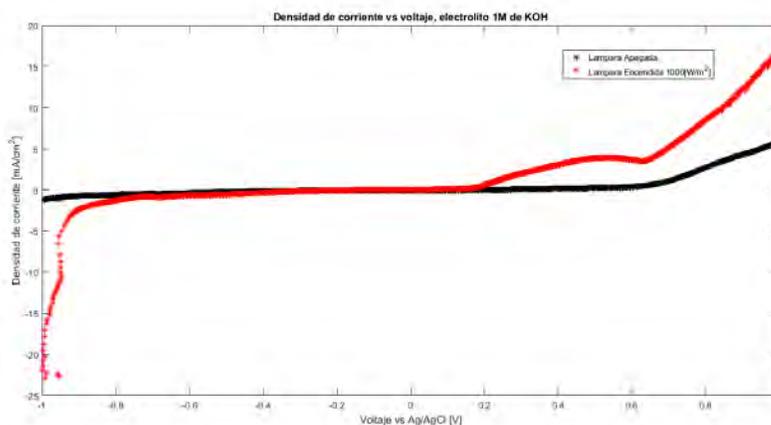


Figura 3.19: Densidad de Corriente versus potencial en una solución de 1 M de KOH iluminada a AM 1.5 (1000 W/m²) utilizando como foto-electrodo de $Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ en condiciones de oscuridad (negro) y iluminación (rojo).

Como se observa en las figuras 3.18 y 3.19, cuando se mide en oscuridad (color negro), la densidad de corriente es pequeña, con un leve incremento hacia abajo en el extremo izquierdo a un potencial aproximado de -0.9v y un gran incremento en el extremo derecho aproximadamente a 0.7v, lo que indica que a partir de esos potenciales el sistema esta realizando electrolisis del agua unicamente producto de la aplicación de un potencial externo. Sin embargo, debido a que en las condiciones en que se llevo a cabo el experimento no permite obtener oscuridad total, ya que una pequeña parte de la luz ambiente se filtra por algunas aberturas, existe una pequeña contribución de la luz sobre el sistema fotoelectroquímico.

En condiciones de luz, ambas gráficas muestran tanto el proceso de reducción como de oxidación del electrolito. Para el caso de $CoFe_2O_4$ el proceso de reducción comienza a producirse a un potencial de -0.5v y la densidad de corriente máxima se obtiene para un potencial de -1v con un valor de $2.9\text{mA}/\text{cm}^2$. El proceso de oxidación comienza a producirse a un potencial de 0.62v y la densidad de corriente máxima se obtiene para un potencial de 0.95v con un valor de $4.5\text{mA}/\text{cm}^2$.

Para el caso de $Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ el proceso de reducción comienza a producirse a un potencial de -0.8v y la densidad de corriente máxima se obtiene para un potencial de -1v con un valor de $21\text{mA}/\text{cm}^2$. El proceso de oxidación comienza a producirse a un potencial de 0.2v y la densidad de corriente máxima se obtiene para un potencial de 1v con un valor de $11\text{mA}/\text{cm}^2$.

3.4. Conclusiones

Conforme a los objetivos específicos planteados al inicio de este trabajo es posible concluir:

1. Se obtuvo nanopartículas de $CoFe_2O_4$, $Co_{0.75}Ni_{0.25}Fe_2O_4$, $Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$, $Co_{0.25}Ni_{0.75}Fe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ preparadas por el método de coprecipitación química utilizando como precursores nitrato de hierro, sulfato de níquel y cloruro de cobalto.
2. A partir del análisis mediante difracción de rayos X se determinó que en todos los casos las nanopartículas sometidas a tratamiento térmico a $800^\circ C$ presentan la fase cristalina espinela inversa donde el peak de mayor intensidad está orientado en (311). Aquellas nanopartículas sometidas a tratamiento térmico a $600^\circ C$ mediante calorimetría diferencial de barrido presentan fase amorfa, aunque es posible observar la formación de los peak de difracción principales, donde el más intenso es el que está orientado en (311). Finalmente, las nanopartículas que no fueron sometidas a tratamiento térmico presentan fase amorfa.
3. Utilizando calorimetría diferencial de barrido fue posible determinar tres peak exotérmicos alrededor de los $250^\circ C$, $350^\circ C$ y sobre $500^\circ C$, esto indica que se está llevando a cabo el proceso de cristalización de las muestras. Sin embargo, el hecho de que estas muestras presentan peaks de difracción pequeños y poco definidos sugiere que el completar el proceso de cristalización requiere llegar a mayores temperaturas que el instrumento no es capaz de generar.
4. Utilizando el método de Debye-Scherrer se determinó que las nanopartículas sometidas a tratamiento térmico (fase cristalina) poseen un tamaño medio estimado entre 36 y 42 nm. Estos valores son consistentes con los reportados para el método de coprecipitación química y las diferentes concentraciones de cobalto y níquel no afectan mayormente el tamaño. Por otra parte, aquellas nanopartículas que no fueron sometidas a tratamiento térmico no fue posible estimar su tamaño. Sin embargo,

a partir del análisis mediante difracción de rayos X y DSC-TG sobre la muestra sometida a calorimetría diferencial de barrido a $600^{\circ}C$, además de la literatura es posible inferir que el tamaño medio de las partículas es cercano a 10 nm, por lo que el difractómetro de rayos X no es capaz de detectarlas.

5. Utilizando espectroscopia de reflectancia difusa, junto a la teoría de Kubelka-Munk y el método de Tauc fue posible estimar la brecha de energía prohibida de las muestras. Se determinó que la adición de níquel en reemplazo de cobalto tiene el efecto de aumentar el valor de la brecha de energía prohibida. Este hecho demuestra que es posible modificar la brecha de energía prohibida en función de la concentración de cobalto y níquel.
6. Las muestras sometidas a tratamiento térmico (fase cristalina) presentaron una brecha de energía prohibida levemente menor a sus contrapartes que no fueron sometidas a tratamiento térmico. Este fenómeno viene asociado a que el tamaño medio de las partículas no sometidas a tratamiento térmico es inferior a aquellas partículas en fase cristalina, lo que sugiere la aparición de efectos de confinamiento cuántico debido al carácter nanométrico de las muestras.
7. La evaluación fotoelectroquímica determinó que existe tanto corriente anódica como catódica por parte del electrodo iluminado con luz procedente de un simulador solar con una potencia de $1000[W/m^2]$, lo que demuestra la existencia de actividad fotocatalítica tanto en la producción de hidrógeno como oxígeno en ambas muestras evaluadas.

Trabajos a Futuros

1. La evaluación fotoelectroquímica de las nanopartículas, optimizando el método de preparación de los fotoelectrodos.
2. El níquel y/o cobalto pueden ser reemplazado por otros metales de valencia +2 como por ejemplo Cu, Zn, Mn u otro, para desarrollar nuevos semiconductores con

propiedades fotocatalíticas.

Bibliografía

- [AF] AKIRA FUJISHIMA, TANA N. RAO, DONALD A TRYK, *Titanium dioxide photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1–21.
- [BJP] BÁRBARA JESÚS PRUNEDA DE LA FUENTE, *Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi_2YNbO_7* , Tesis de pregrado, Facultad de Ciencias, Universidad de Santiago de Chile (2012).
- [DW] D.L. WOOD, J. TAUC, *Weak absorption tails in amorphous semiconductors*, Phys. Rev. B, 5, (1972) 3144–3451.
- [ED] E.A. DAVIS, N.F. MOTT, *Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors*, Phil. Mag 22 (1970) 903–922.
- [FJF] FRANCISCO JARABO FRIEDRICH, *El libro de las energías renovables*.
- [FK] F.P. KOFFYBERG, K. DWIGHT, A. WOLD, *Interband transitions of semiconducting oxides determined from photoelectrolysis spectra*, Solid State Commun 30 (1979) 433–437.
- [HR] HERNÁN BERNARDO RODRÍGUEZ, *Fotofísica de colorantes sobre sólidos particulados: interacciones moleculares y transferencia de energía*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (2009).

- [JB] J BAENA, J I MARULANDA, *Análisis de procesos químicos para la síntesis de magnetita en Aplicaciones Biomédicas*, XVIII Congreso Argentino de Bioingeniería SABI 2011 - VII Jornadas de Ingeniería Clínica Mar del Plata, 28 al 30 de septiembre de 2011.
- [JZ] JIEFANG ZHU, MICHAEL ZÄCH, *Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 14 (2009) 260–269.
- [KS] K. SANTRA, C.K. SARKAR, M.K. MUKHERJEE, B. GHOSH, *Copper oxide thin films grown by plasma evaporation method*, Thin Solid Films 213 (1992) 226–229.
- [LS] LINSEY C. SEITZ, DENNIS NORDIUND, ALESSANDRO GALLO, THOMAS F. JARAMILLO, *Tuning Composition and Activity of Cobalt Titanium Oxide Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction*, Electrochimica Acta 193 (2016) 240–245.
- [MA] M. ANWAR, C. A. HOGART, *Optical properties of amorphous thin films of MoO₃ deposited by vacuum evaporation*, Phys. Status Solidi 109 (1988) 469.
- [MF] M. FORMENTI, F. JUILLET, P. MARIAUDEAU, S.J. TEICHER, *Chem. Technol.* 1 (1971) 680.
- [MP] MIGUEL PELAEZ, NICHOLAS T. NOLAN, SURESH C. PILLAI, MICHAEL K. SEERY, POLYCARPOS FALARAS, ATHANASSIOS G. KONTOS, PATRICK S.M. DUNLOP, JEREMY W.J. HAMILTON, J. ANTHONY BYRNE, KEVIN O'SHEA, MOHAMMAD H. ENTEZARI, DIONYSIOS D. DIONYSIOU, *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*, Applied Catalysis B: Environmental 125 (2012) 331–349.
- [NBL] NICOLAS ALEJANDRO BRAVO LILLO, *Síntesis y caracterización de nanotubos de TiO₂ obtenidos por oxidación anódica*.
- [NPF] NICOLÁS PARRA FICA, *Ferritas de cobalto nanoestructuradas: evaluación en baterías Ni-MH*.
- [RVK] ROEL VAN DE KROL, MICHAEL GRATZEL, *Photoelectrochemical Hydrogen Production* Springer.

- [VE] VINODKUMAR ETACHERI, CRISTIANA DI VALENTIN, JENNY SCHNEIDER, DETLEF BAHNEMANN, SURESH C. PILLAI, *Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments*, Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews 25 (2015) 1–29.
- [XC] XIAOBO CHEN, SAMUEL S. MAO, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*, Chemical Review 107 (2007) 2891–2959.