

Determinación de los flat band en las heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ como fotocatalizadores en la producción de hidrógeno con luz visible.

J. L. Domínguez-Arvizu, J. A. Jiménez-Miramontes, B. C. Hernández-Majalca, M. J. Meléndez-Zaragoza, J. M. Salinas-Gutiérrez, A. López-Ortiz, V. Collins-Martínez

Departamento de Ing. y química de materiales, Centro de investigación en materiales avanzados S. C. Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., 31136 México.

jorge.dominguez@cimav.edu.mx

Introducción

Las heterouniones en fotocatalisis poseen una ventaja mayor con respecto a los semiconductores de una sola fase, ya que las primeras ofrecen un mayor número de grados de libertad en cuanto al control de sus propiedades dadas por su estructura electrónica, además de una mayor eficiencia en la separación de sus portadores de carga durante la fotoexcitación. En la síntesis de heterouniones, es posible conformar diversas estructuras de bandas según las posiciones de la banda de valencia y la de conducción de los materiales, lo cual da lugar a 3 tipos de heterounión (Figura 1) [1, 2].

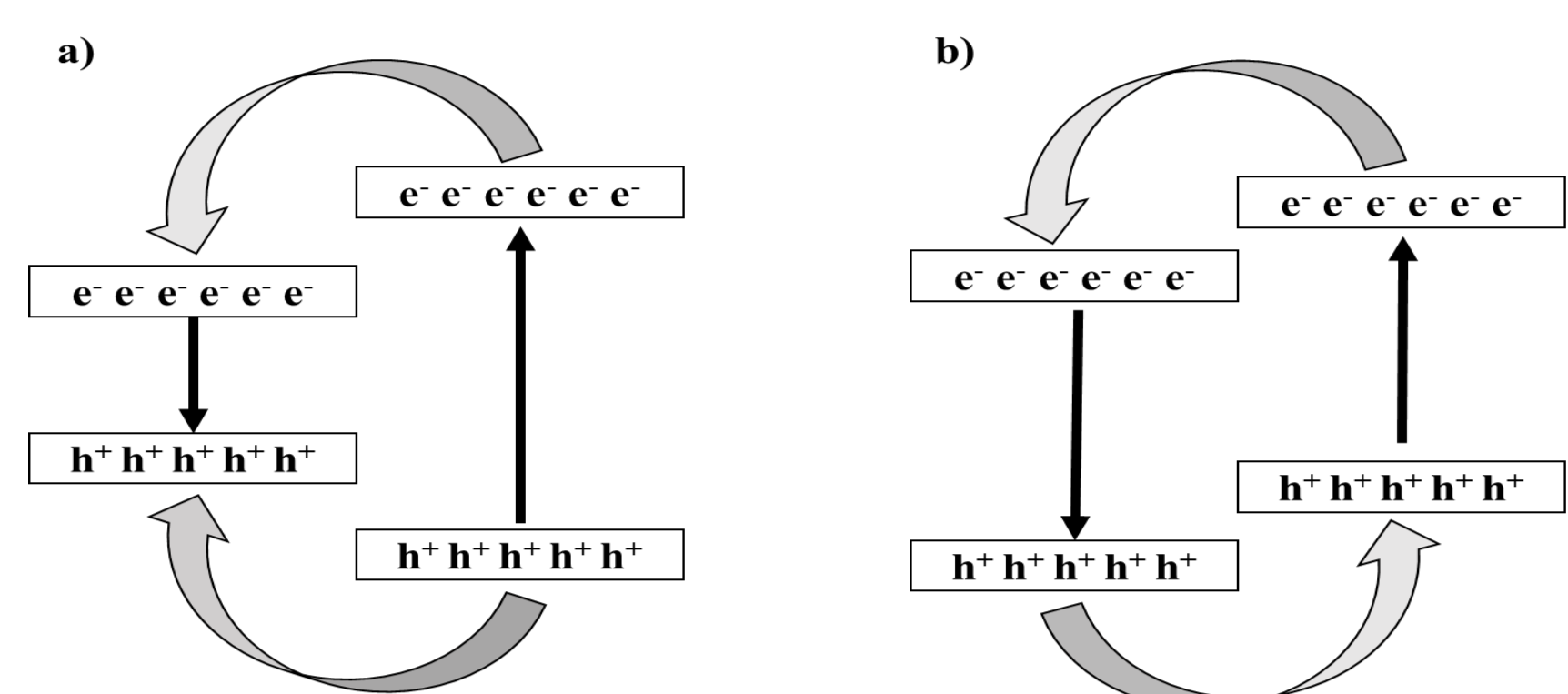


Figura 1. Tipos de heterouniones según las posiciones de su banda de valencia y conducción. a) y b) tipos I, II y III respectivamente.

En trabajos previos se ha llevado a cabo la síntesis de los materiales Cu_2O , Fe_2O_3 y CoFe_2O_4 para su evaluación fotocatalítica de producción de hidrógeno, cálculo del flat band y en heterounión [3-5]. Sin embargo, hasta el momento no existe literatura al respecto al uso de estos materiales formando heterouniones entre sí por lo que se considera pertinente lo anterior con la finalidad de crear materiales nuevos que sean capaces de producir hidrógeno mediante la separación fotocatalítica de la molécula de agua.

Objetivo

Sintetizar los óxidos de CoFe_2O_4 y Fe_2O_3 por medio del método de Pechini y el Cu_2O por medio de la reacción de Benedict, para la medición de las posiciones del flat band de cada uno de los óxidos mediante voltamperometría cíclica (CV) y la elaboración de curvas de Mott-Schottky realizadas mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Experimental

Síntesis del Cu_2O

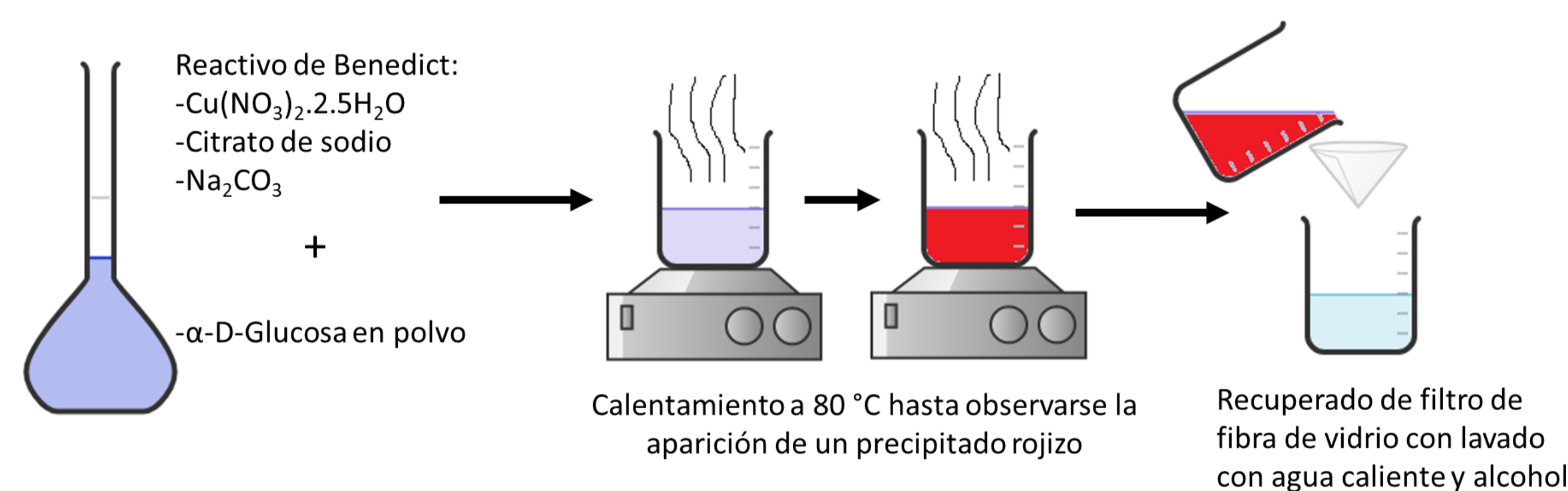


Figura 2. Diagrama de síntesis del Cu_2O .

Síntesis de la Fe_2O_3 y la CoFe_2O_4

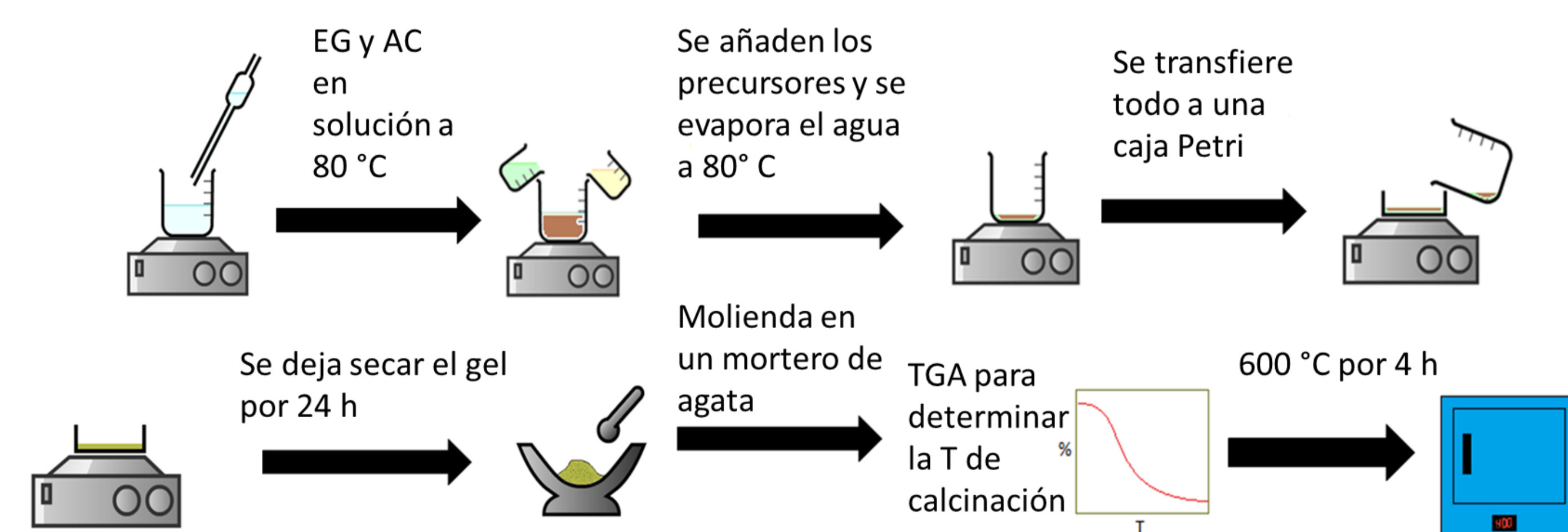


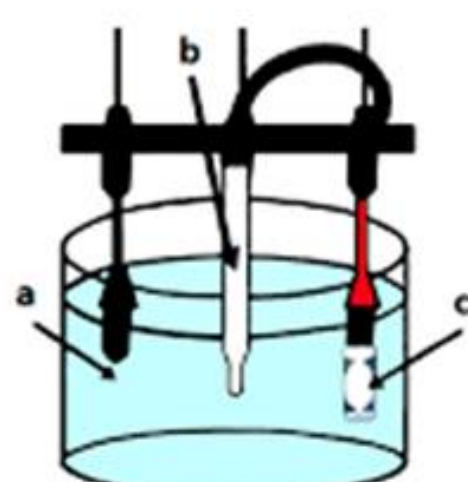
Figura 3. Diagrama de síntesis de la Fe_2O_3 y la CoFe_2O_4 .

Caracterización

- Difracción de Rayos X (DRX).
- Área BET.
- Análisis termogravimétrico.
- Microscopía electrónica de barrido.
- Espectroscopía UV-Vis

Determinación de los flat band de los materiales individuales

- Determinación por medio de voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).



- Electrodo de trabajo de carbón vítreo.
- Electrodo de referencia Ag/AgCl .
- Contra electrodo de platino.

Figura 4. Celda de 3 puntas.

- Se preparó el electrodo de trabajo sonicando 20 mg de cada semiconductor, con 40 μL de isopropanol y 0.5 μL de Nafion®.

Resultados

TGA

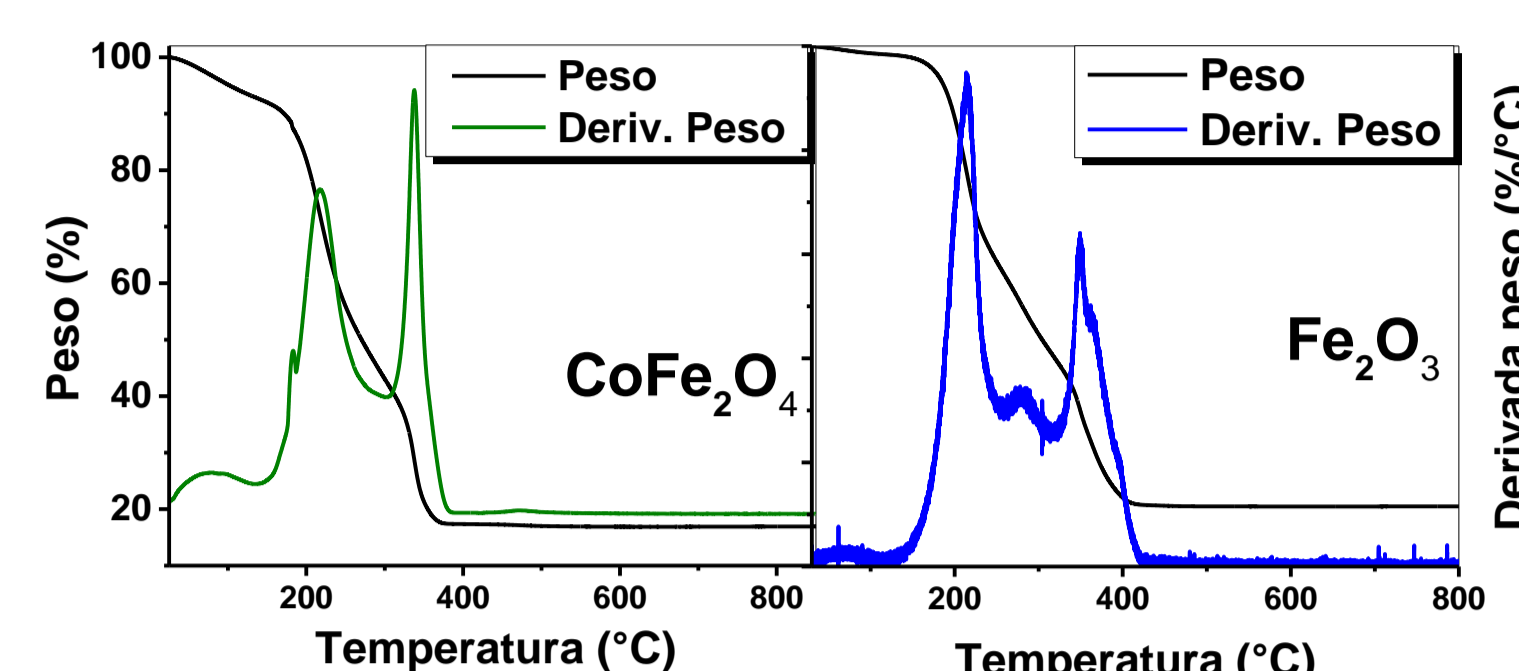


Figura 5. TGA de los materiales sintetizados por el método de Pechini.

DRX

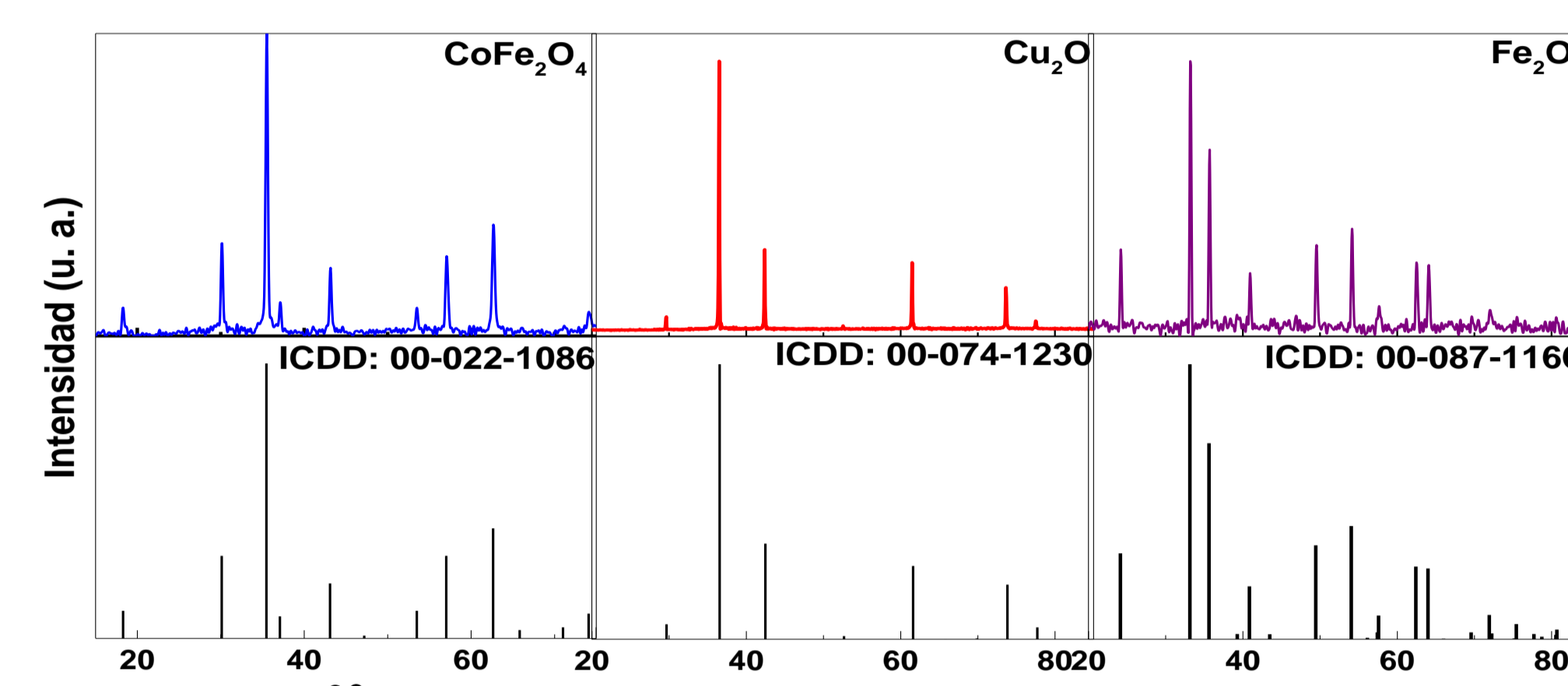


Figura 7. DRX de los materiales sintetizados y su comparación con su ficha de la ICDD.

UV-Vis

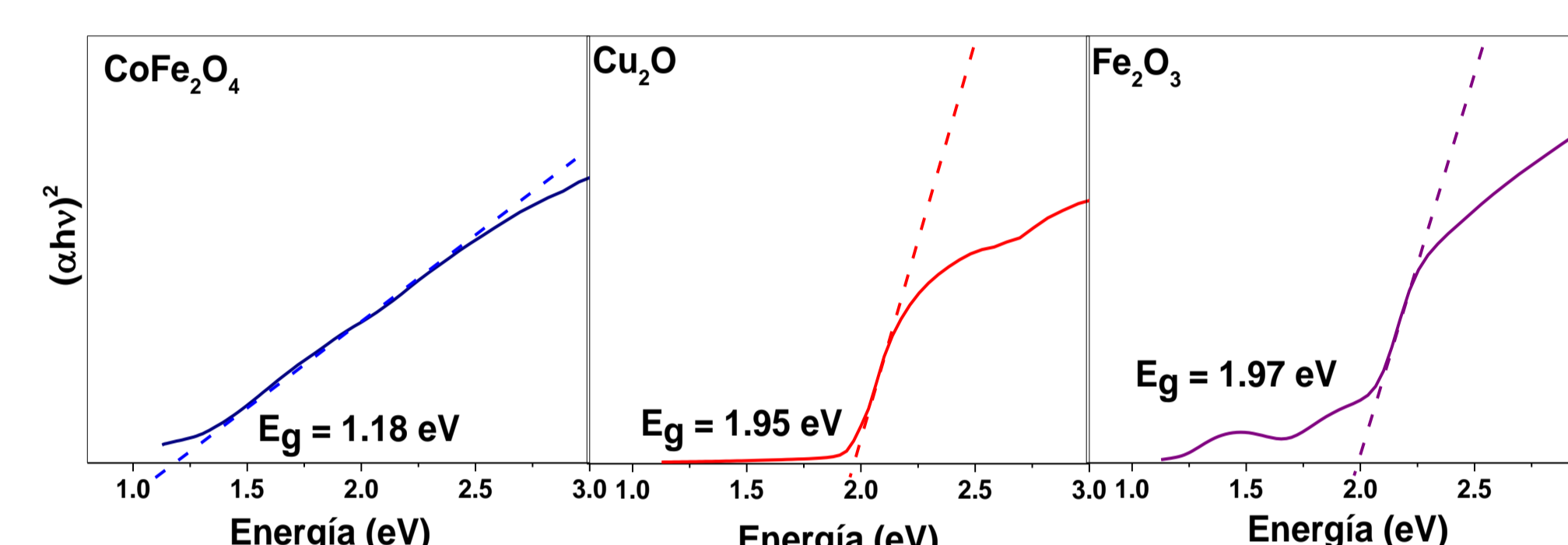


Figura 8. Espectros UV-Vis de los materiales sintetizados y su valor de Band Gap.

Voltamperometría cíclica

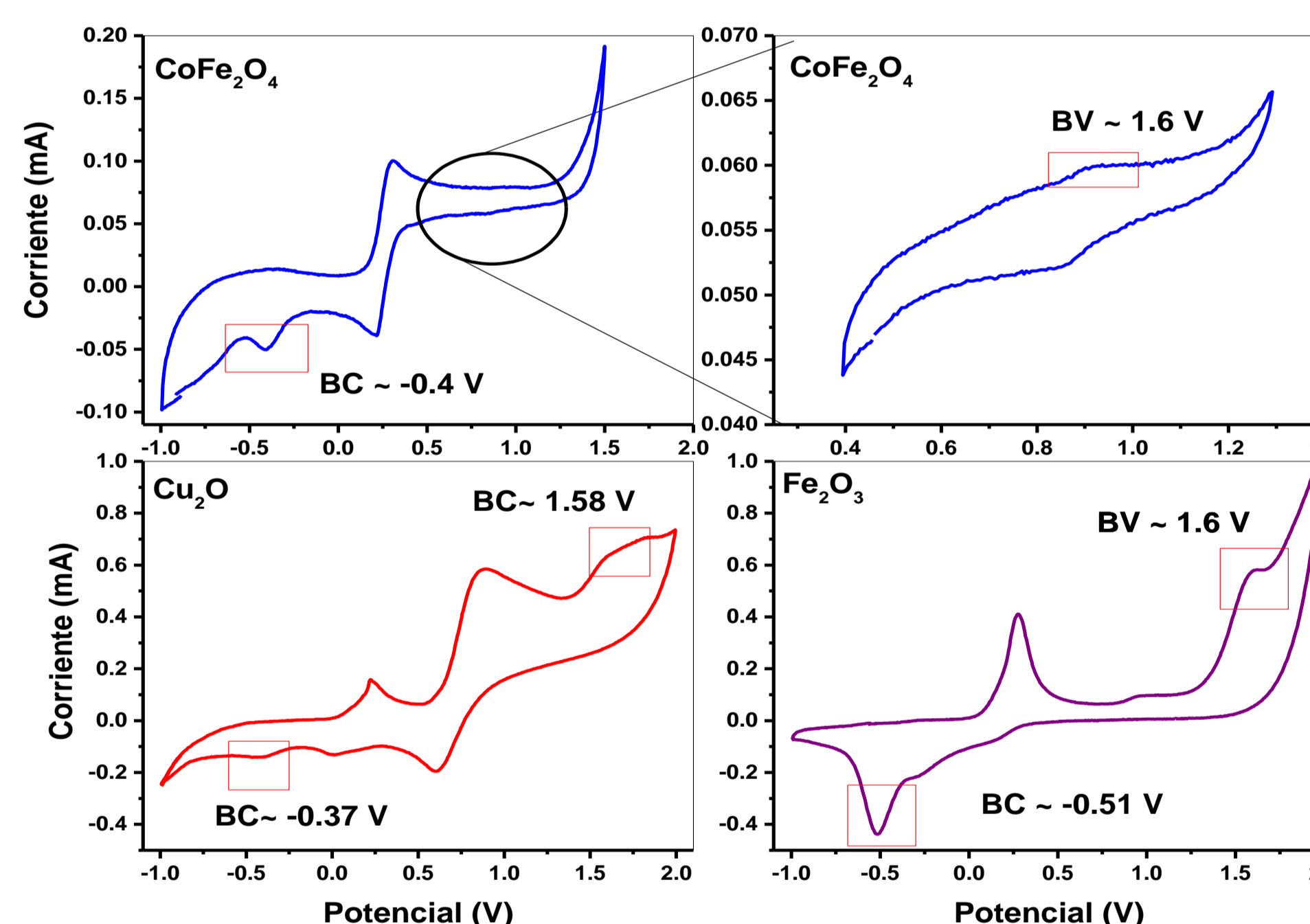


Figura 9. Voltamperometrías de los materiales sintetizados y sus valores determinados de banda de conducción/valencia.

Comparación vs literatura

Material	VC Banda de conducción	VC Banda de valencia	MS Banda de conducción	Band gap calculado (eV)	Band gap UV-Vis (eV)	MS Literatura
CoFe_2O_4	-0.19	1.11	-0.29	1.30	1.18	-0.25 ^[6]
Fe_2O_3	-0.32	1.74	-0.31	2.06	1.97	-0.27 ⁷
Cu_2O	-0.17	1.79	-0.17	1.96	1.95	-0.14 ⁸

MS- Mott Schottky, VC- Voltamperometría cíclica. Las unidades no especificadas se encuentran en Volts vs NHE

Conclusiones

- Fueron sintetizados satisfactoriamente los materiales individuales: CoFe_2O_4 , Fe_2O_3 y el Cu_2O .
- Según los valores de band gap obtenidos para cada material, estos presentan las propiedades adecuadas para ser fotoactivos bajo la luz visible.
- Los valores de flat band obtenidos por los métodos de VC y MS son muy similares entre sí y a los reportados en la literatura, estos resultados sugieren que las heterouniones tipo 1 y tipo 2 pueden llevarse a cabo.

Agradecimientos: Los autores agradecen al M. C. Wilber Antúnez Flores, Ing. Luis de la Torre Sáenz, Ing. Ernesto Guerrero Lestarjette, Dr. Francisco Espinoza Magaña, Dra. Martha Teresita Ochoa Lara y M.C. Daniel Lardizábal Gutiérrez por la facilitación del equipo de laboratorio y aportaciones en los resultados de la caracterización y pruebas electroquímicas realizadas

Referencias

- Helaili, N., Mitran, G., Popescu, I., Bachari, K., Marcu, I. C., & Boudjemaa, A. (2015). Photoelectrochemical properties of AFe₂O₄ (A= Co, Cu, Zn) ferrosinels for water photo-reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 742, 47-53.
- Qingá, G. (2009). Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carriers in ZnO/CdS heterostructures. *Chemical communications*, (23), 3452-3454.
- López, Y. O., Vázquez, H. M., Gutiérrez, J. S., Velderrain, V. G., Ortiz, A. L., & Martínez, V. C. (2015). Synthesis method effect of CoFe_2O_4 on its photocatalytic properties for H_2 production from water and visible light. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 76.
- Gou, L., & Murphy, C. J. (2003). Solution-phase synthesis of Cu_2O nanocubes. *Nano Letters*, 3(2), 231-234.
- Chan, C. H., Samikkannu, P., & Wang, H. W. (2016). $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ co-sensitized titania nanotube for hydrogen generation from photocatalytic splitting water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(40), 17818-17825.
- Archer, M. D., Morris, G. C., & Yim, G. K. (1981). Electrochemical approaches to solar energy conversion: A brief overview and preliminary results obtained with n-type cobalt ferrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 118, 89-100.
- Boudjemaa, A., Boumaza, S., Trari, M., Bouarab, R., & Bouguella, A. (2009). Physical and photo-electrochemical characterizations of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Application for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), 4268-4274.
- Kafi, F. S. B., Jayathilleka, K. M. D. C., Wijesundera, R. P., & Siripala, W. (2016). Fermi-level pinning and effect of deposition bath pH on the flat-band potential of electrodeposited n- Cu_2O in an aqueous electrolyte. *physica status solidi (b)*, 253(10), 1965-1969.

Área BET

Tabla 1. Áreas BET de cada material.

Material	Área BET (m^2/g)
CoFe_2O_4	8.71
Cu_2O	1.24
Fe_2O_3	7.61

SEM

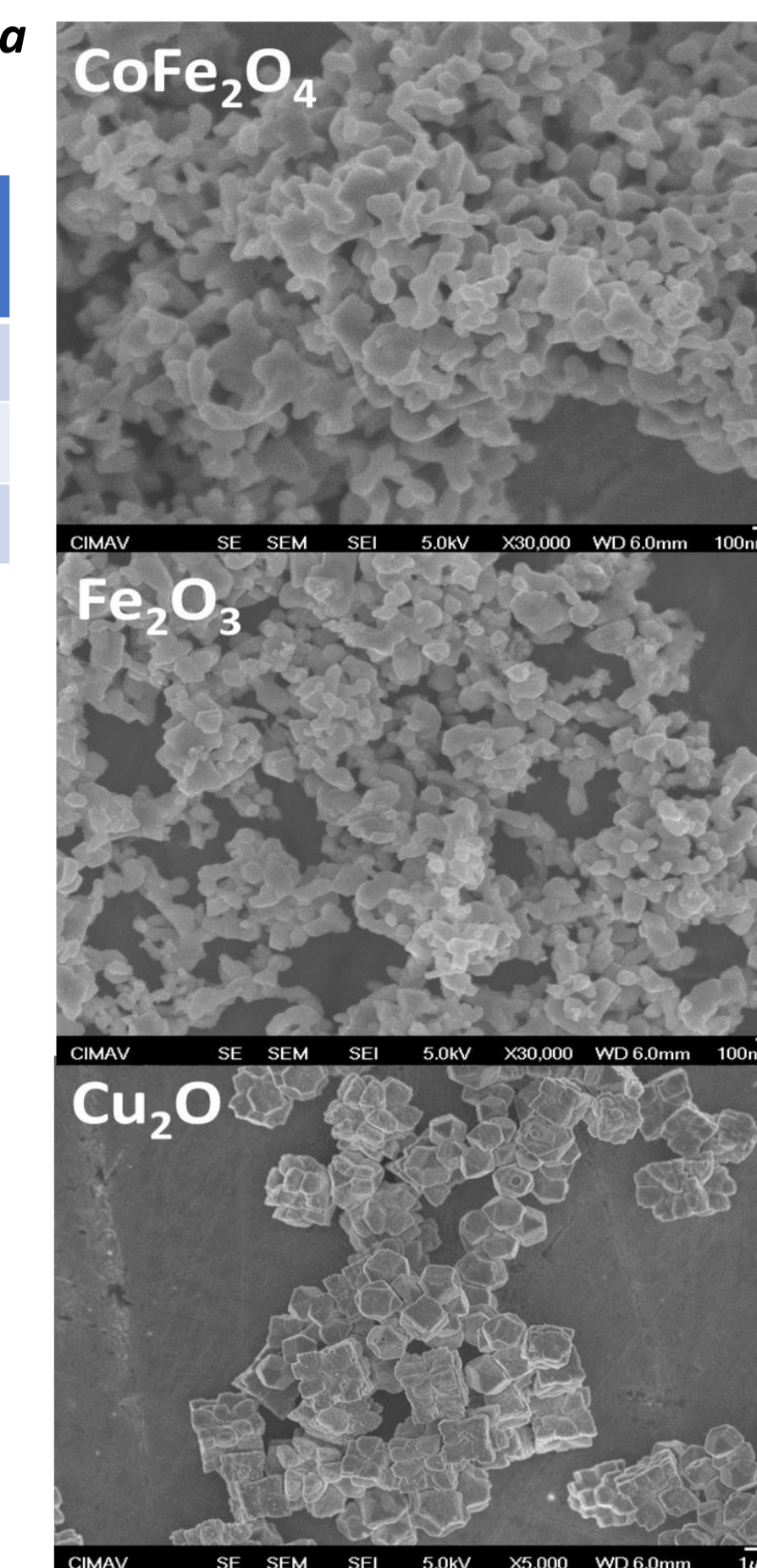


Figura 6. Micrografías de los diversos materiales.

Gráficas de Mott-Schottky

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right)$$

$$C = \frac{-1}{2\pi\nu Z'}$$

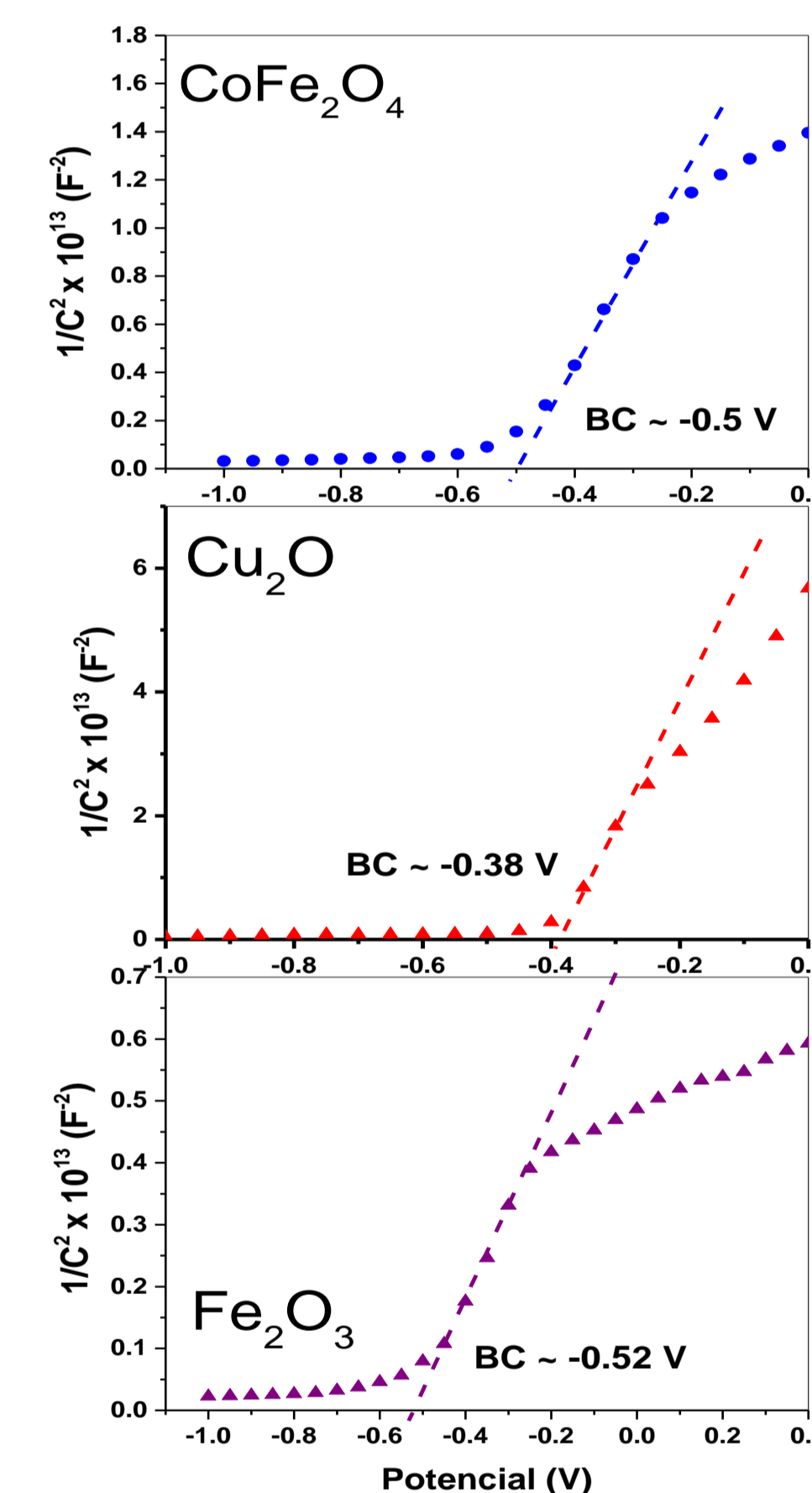


Figura 10. Gráficas de Mott-Schottky para el cálculo de la banda de conducción.

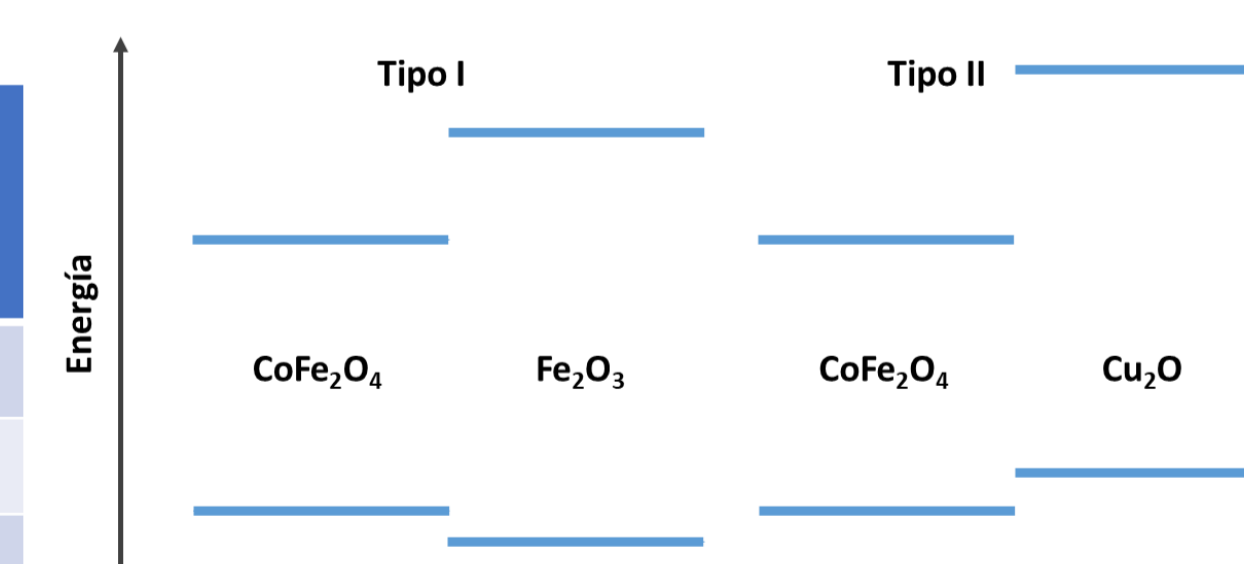


Figura 11. Diagrama de bandas de energía de las heterouniones según los valores determinados.