

Universitat Politècnica de València

Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental

Departamento de Ingeniería Química y Nuclear



**Nuevos fotocatalizadores basados en
nanoestructuras de óxido de hierro para su
aplicación en el campo energético**

Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial

Tesis Doctoral

Bianca Lucas Granados

Dirigida por:

Dr. José García Antón

Dra. Rita Sánchez Tovar

Valencia, abril 2019

A mis papis, Rosita y Juan.

Os quiero.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis directores de Tesis, José García Antón, por su todo su apoyo y comprensión, sus enseñanzas y todo el ánimo que me ha brindado siempre, y Rita Sánchez Tovar, por su motivación, por estar siempre disponible ante cualquier duda que me surgiera y por toda su ayuda.

También al ISIRYM, y a mis compañeros de despacho por momentos tan buenos y divertidos vividos día a día durante este tiempo. Al Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, y a l@s chic@s de abajo por todos los ratos juntos y cafetitos.

I would like to thank to the Department of Chemical Engineering and Biotechnology of the University of Cambridge, and to all my colleagues for such a great welcome and for their friendliness. Especially I would like to express my appreciation and thanks to Professor John S. Dennis for all his help and attention during my research stay.

Quiero agradecer a toda mi familia, mis tías y tíos, primos y primas, por su inmenso cariño, el cual me ha dado la fuerza para haber podido realizar este trabajo. En especial a mi madre, porque eres increíble y siempre estás a mi lado ayudándome en todo, apoyándome incondicionalmente y dándome tanto cariño, este trabajo es gracias a ti, te quiero mamá, gracias por todo. A mis papis, Juan y Rosita, por todo el amor que me habéis dado, por haber sido tan maravillosos y porque día a día sigo pensando en vosotros y recordando todas las vivencias tan bonitas a vuestro lado, te quiero mami, te quiero papi. También quiero hacer una mención especial a mi querido Bayata, por tantos momentos especiales vividos. Y a mi estrellita Pepa, por ser tan especial y por tu amor incondicional, pequeñita. A Herme, por todo su cariño, apoyo y comprensión, y por hacer que todo sea más fácil.

Agradecimientos

A todos mis amigos, que durante este tiempo han hecho que esta etapa fuese más divertida gracias a los momentos compartidos.

Agradezco al Ministerio de Economía y Competitividad por la ayuda predoctoral recibida para la realización de la presente Tesis Doctoral (BES-2014-068713) asociada al proyecto CTQ2013-42494-R, y al Fondo Social Europeo por la cofinanciación. También agradezco al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, por la ayuda obtenida para la realización de una estancia predoctoral (EEBB-I-18-13065) en la Universidad de Cambridge (Reino Unido).



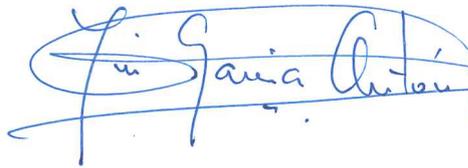
UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

D. JOSÉ GARCÍA ANTÓN Y DÑA. RITA SÁNCHEZ TOVAR,
Catedrático de Universidad y Profesora Asociada del Departamento de
Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València.

CERTIFICAN:

Que la Ingeniera Química Dña. BIANCA LUCAS GRANADOS ha
realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y
Nuclear de la Universitat Politècnica de València y bajo nuestra dirección el
siguiente trabajo para optar al Grado de Doctor en Ingeniería y Producción
Industrial: “Nuevos fotocatalizadores basados en nanoestructuras de óxido
de hierro para su aplicación en el campo energético”.

Y para que así conste firman la presente en Valencia a 4 de Marzo de 2019.





Fdo. Dr. D. José García Antón

Fdo. Dra. Dña. Rita Sánchez Tovar

RESUMEN

La presente Tesis Doctoral se centra en el estudio de las nanoestructuras de óxido de hierro para su aplicación en el campo energético, en particular, para la producción de hidrógeno a partir de la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua. El uso del óxido de hierro como fotocatalizador para dicho proceso es de especial interés, ya que es un material compatible con el medio ambiente, no tóxico, de bajo coste y uno de los más abundantes en la Tierra. Además, presenta unas características ópticas que permiten un gran aprovechamiento de la energía solar, sobretudo, en su región visible.

Las nanoestructuras estudiadas en la Tesis Doctoral se sintetizaron mediante anodizado electroquímico del hierro, ya que es un proceso sencillo y que posibilita un fácil control de sus parámetros, permitiendo obtener las nanoestructuras directamente sobre el propio sustrato metálico. Así, variando los diferentes parámetros del proceso, se obtuvieron nanoestructuras con diferentes propiedades tanto estructurales como electroquímicas y fotoelectroquímicas. En particular, los parámetros estudiados fueron: las condiciones hidrodinámicas de flujo (diferentes velocidades de rotación del electrodo durante el anodizado electroquímico), la temperatura del electrolito, la diferencia de potencial aplicada, la concentración de NH_4F y H_2O presentes en el electrolito, y el tiempo de anodizado. Además, también se estudiaron diferentes parámetros del proceso de posanodizado, necesario para la obtención de una estructura cristalina de las muestras que permita su aplicación como fotocatalizadores. Los parámetros estudiados fueron: la temperatura, la velocidad y la atmósfera de calentamiento durante el tratamiento. Las nanoestructuras obtenidas se caracterizaron y estudiaron, para ser aplicadas como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno a partir de luz solar.

Los resultados indicaron que las nanoestructuras mejoraron notablemente su comportamiento fotoelectroquímico al ser sintetizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, en concreto, al aplicar una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm durante el anodizado. También se consideraron favorables las siguientes condiciones de anodizado electroquímico: temperatura del electrolito de 25 °C, 50 V de diferencia de potencial, 0.1 M de NH_4F y 3 % vol. H_2O en el electrolito, y un tiempo de 10 minutos de anodizado. Además, las condiciones de posanodizado que proporcionaron nanoestructuras con las mejores propiedades fueron: temperatura de calentamiento de 500 °C, velocidad de calentamiento de $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y atmósfera de argón.

Todas las condiciones indicadas permitieron sintetizar nanoestructuras con propiedades adecuadas para la producción de hidrógeno, mediante la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua. Así, se alcanzaron valores de densidades de fotocorriente durante los ensayos del orden de $0.26\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a 0.5 V vs. Ag/AgCl), lo que aplicando las leyes de Faraday y considerando una eficiencia ideal del 100 %, supondría una producción teórica de hidrógeno de $12\text{ mL}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (29 L por día y por m^2 de nanoestructura).

ABSTRACT

This Doctoral Thesis is focused on the study of iron oxide nanostructures for being used in the energy field, in particular, for the production of hydrogen by water splitting. The use of iron oxide as photocatalyst for this purpose is interesting since it is environmentally friendly, non-toxic, low cost and one of the most abundant materials on Earth. Furthermore, it has suitable optical properties for harvesting solar energy, mainly in the visible region.

The nanostructures studied in the Doctoral Thesis were synthesized by electrochemical anodisation of iron, since it is a simple process that makes possible an easy control of its parameters, which allows obtaining the nanostructures directly on the metallic substrate. In this way, varying different parameters of the process, nanostructures with different structural, electrochemical and photoelectrochemical properties were obtained. In particular, these parameters were: hydrodynamic conditions (different electrode rotation speeds during electrochemical anodisation), electrolyte temperature, applied potential difference, NH_4F and H_2O concentration in the electrolyte, and anodisation time. Moreover, different parameters of the post anodisation process were also studied. Post anodisation treatment is required for obtaining a crystalline structure of the nanostructures that makes possible its application as photocatalysts. The studied parameters were: temperature, heating rate and atmosphere during annealing process. The obtained nanostructures were characterized and used as photocatalysts to produce hydrogen using simulated solar light.

Results indicated that the nanostructures improved considerably their photoelectrochemical behaviour when they were synthesized in hydrodynamic conditions, in particular, at an electrode rotation speed of 1000 rpm during anodisation. The following anodisation conditions were also favourable: electrolyte temperature of 25 °C, 50 V of potential difference applied, 0.1 M of NH₄F and 3 % vol. H₂O in the electrolyte, and an anodisation time of 10 minutes. Furthermore, post anodisation conditions that provided nanostructures with the best properties were: a heating temperature of 500 °C, a heating rate of 15 °C·min⁻¹ and argon atmosphere.

All the indicated conditions allowed synthesizing nanostructures with suitable properties for the production of hydrogen by water splitting. Thus, photocurrent density values during the experiments of the order of 0.26 mA·cm⁻² (at 0.5 V vs. Ag/AgCl) were obtained. Then, applying Faraday's laws and considering an ideal efficiency of 100 %, these values would imply a theoretical hydrogen production of 12 mL·dm⁻²·h⁻¹ (29 L per day and per m² of nanostructure).

RESUM

La present Tesi Doctoral se centra en l'estudi de les nanoestructures d'òxid de ferro, per a l'aplicació en el camp energètic, en particular, per a la producció d'hidrogen a partir del trencament fotoelectroquímic de la molècula d'aigua. L'ús de l'òxid de ferro com a fotocatalitzador per a aquest procés és d'especial interès, ja que és un material compatible amb el medi ambient, no tòxic, de baix cost i un dels més abundants en la Terra. A més, presenta unes característiques òptiques que permeten un gran aprofitament de l'energia solar, sobretot, en la regió visible.

Les nanoestructures estudiades en la Tesi Doctoral es van sintetitzar mitjançant l'anodització electroquímica del ferro, ja que es un procés senzill i que possibilita un fàcil control dels seus paràmetres, que permet obtenir les nanoestructures directament sobre el mateix substrat metàl·lic. Així, variant els diferents paràmetres del procés, es van obtenir nanoestructures amb diferents propietats, tant estructurals com electroquímiques i fotoelectroquímiques. En particular, els paràmetres estudiats van ser: les condicions hidrodinàmiques del flux (diferents velocitats de rotació de l'elèctrode durant l'anodització electroquímica), la temperatura de l'electròlit, la diferència de potencial aplicada, la quantitat de NH_4F i H_2O presents a l'electròlit i el temps d'anodització. A més, es van estudiar també diferents paràmetres del procés de postanodització, necessari per a l'obtenció d'una estructura cristal·lina de les mostres que permeta la seua aplicació com a fotocatalitzadors. Els paràmetres estudiats van ser: la temperatura, la velocitat i l'atmosfera d'escalfament durant el tractament. Les nanoestructures obtingudes es van caracteritzar i estudiar, per a ser aplicades com a fotocatalitzadors en el camp energètic per a la producció d'hidrogen a partir de la llum solar.

Els resultats van indicar que les nanoestructures milloraren considerablement el seu comportament fotoelectroquímic al ser sintetitzades en condicions hidrodinàmiques de flux, en concret, al aplicar una velocitat de rotació de l'elèctrode de 1000 rpm durant l'anodització. També es van considerar favorables les següents condicions d'anodització electroquímica: temperatura de l'electròlit de 25 °C, 50 V de diferència de potencial, 0.1 M de NH₄F i 3 %vol. H₂O en l'electròlit, i un temps de 10 minuts d'anodització. A més, les condicions de postanoditzat que van proporcionar nanoestructures amb les millors propietats van ser: temperatura de calfament de 500 °C, velocitat de calfament de 15 °C·min⁻¹ i atmosfera d'argó.

Totes les condicions indicades van permetre sintetitzar nanoestructures amb propietats adequades per a la producció d'hidrogen, mitjançant el trencament fotoelectroquímic de la molècula d'aigua. Així, es van aconseguir valors de densitats de fotocorrent durant els assajos de l'ordre de 0.26 mA·cm⁻² (a 0.5 V vs. Ag/AgCl), el que aplicat les lleis de Faraday i considerant una eficiència ideal del 100 %, suposaria una producció teòrica d'hidrogen de 12 mL·dm⁻²·h⁻¹ (29 L per dia i per m² de nanoestructura).

LISTA DE PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL

1. **B. Lucas-Granados**, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón. “Study of the annealing conditions and photoelectrochemical characterization of a new iron oxide bi-layered nanostructure for water splitting”. **Solar Energy Materials & Solar Cells** 153 (2016) 68-77. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.04.005
2. **B. Lucas-Granados**, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón. “Formation of Hematite Nanotubes by Two-Step Electrochemical Anodization for Efficient Degradation of Organic Pollutants”. **Chemical Engineering Transactions** 47 (2016) 85-90. DOI: 10.3303/CET1647015
3. **B. Lucas-Granados**, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón. “Controlled hydrodynamic conditions on the formation of iron oxide nanostructures synthesized by electrochemical anodization: Effect of the electrode rotation speed”. **Applied Surface Science** 392 (2017) 503-513. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.09.073
4. **B. Lucas-Granados**, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón. “Influence of the Heating Rate on the Annealing Treatment of Iron Oxide Nanostructures Obtained by Electrochemical Anodization under Hydrodynamic Conditions”. **Chemical Engineering Transactions** 57 (2017) 1633-1638. DOI: 10.3303/CET1757273

5. **B. Lucas-Granados**, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón. “Influence of electrolyte temperature on the synthesis of iron oxide nanostructures by electrochemical anodization for water splitting”. **International Journal of Hydrogen Energy** 43 (2018) 7923-7937. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.046

6. **B. Lucas-Granados**, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón. “Iron oxide nanostructures for photoelectrochemical applications: Effect of applied potential during Fe anodization”. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 70 (2019) 234-242. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.10.020

7. **B. Lucas-Granados**, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón. Capítulo de libro: “Fabrication of Ordered and High-Performance Nanostructured Photoelectrocatalysts by Electrochemical Anodization: Influence of Hydrodynamic Conditions” **IntechOpen**. DOI: 10.5772/intechopen.78303

PRÓLOGO

La presente Tesis Doctoral versa sobre el uso de nanoestructuras de óxido de hierro, sintetizadas mediante anodizado electroquímico para ser aplicadas en el campo energético. En particular, se estudia la aplicación fotoelectroquímica de las nanoestructuras para la producción de hidrógeno mediante luz solar. Esta Tesis Doctoral se divide en cinco capítulos que se resumen a continuación:

El **Capítulo I** introduce el tema a estudiar, exponiendo la crisis energética actual y las alternativas sostenibles más prometedoras, es decir, las energías renovables. En concreto, el capítulo se centra en el uso de la energía solar para la producción de hidrógeno como vector energético. Así pues, se detalla el uso de fotocatalizadores adecuados para el proceso, centrándose en uno de los más prometedores: las nanoestructuras de óxido de hierro. De este modo, el capítulo indica las numerosas características que hacen de dicho material, un fotocatalizador de especial interés para el campo de investigación estudiado.

En el **Capítulo II**, se indica el objetivo global que se pretende alcanzar con la realización de la presente Tesis Doctoral. También se muestra el plan de trabajo seguido durante todo el desarrollo del estudio, enumerando las diferentes metodologías y técnicas utilizadas.

El **Capítulo III** se centra en la síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxido de hierro. La síntesis se realiza por anodizado electroquímico, variando los diferentes parámetros del proceso, con el objetivo de establecer las condiciones más adecuadas para la formación de las nanoestructuras de óxido de hierro. Tras su síntesis, las nanoestructuras se caracterizan mediante diferentes técnicas de microscopía, electroquímicas y fotoelectroquímicas. De esta manera, el capítulo recoge tanto los fundamentos teóricos de cada una de las técnicas empleadas, como la metodología seguida y los resultados obtenidos.

El **Capítulo IV** trata sobre la aplicación de las nanoestructuras de óxido de hierro en el campo energético, concretamente, sobre la aplicación fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno mediante luz solar. Para ello, las nanoestructuras sintetizadas se someten a medidas de densidad de corriente frente a potencial aplicado, con el fin de poder evaluar su viabilidad como fotoánodos. Del mismo modo, se realizan medidas de estabilidad de las nanoestructuras frente a la fotocorrosión. Por tanto, el capítulo recoge la metodología empleada para probar la aplicación fotoelectroquímica de las nanoestructuras de óxido de hierro, así como los resultados obtenidos.

Por último, el **Capítulo V** contiene las conclusiones finales (final conclusions) de la presente Tesis Doctoral.

ÍNDICE

Resumen.....	IX
Abstract.....	XI
Resum.....	XIII
Lista de publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral.....	XV
Prólogo.....	XVII
Índice de figuras.....	XXV
Índice de tablas.....	XXXIX

Capítulo I. Introducción.....1

1. Antecedentes.....	3
2. Hidrógeno como vector energético.....	4
3. Obtención de hidrógeno a partir de la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua.....	5
5. Fotocatalizadores.....	8
6. Nanoestructuras de óxido de hierro.....	11
7. Bibliografía.....	14

Capítulo II. Objetivo y plan de trabajo.....19

1. Objetivo.....	21
2. Plan de trabajo.....	21

Capítulo III. Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxido de hierro.....23

1. Introducción..... 25

2. Objetivos..... 26

3. Metodología experimental..... 27

 3.1. Síntesis de nanoestructuras de óxido de hierro por anodizado electroquímico 27

 3.1.1. Proceso de preanodizado 28

 3.1.2. Anodizado electroquímico..... 29

 3.1.3. Proceso de posanodizado..... 34

 3.2. Caracterización estructural de las nanoestructuras de óxido de hierro 36

 3.2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo..... 36

 3.2.2. Microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman 37

 3.3 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las nanoestructuras de óxido de hierro..... 39

 3.3.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica 39

 3.3.2. Análisis de Mott-Schottky 48

4. Discusión de resultados 59

 4.1. Estudio previo de las nanoestructuras 61

 4.1.1. Formación de las nanoestructuras..... 61

 4.1.2. Caracterización estructural 63

 4.1.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica 71

4.2. Influencia de las condiciones hidrodinámicas de flujo durante el anodizado.....	81
4.2.1. Formación de las nanoestructuras.....	82
4.2.2. Caracterización estructural	84
4.2.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica	89
4.3. Influencia de la temperatura del electrolito durante el anodizado	101
4.3.1. Formación de las nanoestructuras.....	101
4.3.2. Caracterización estructural	104
4.3.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica	115
4.4. Influencia del potencial aplicado durante el anodizado.....	122
4.4.1. Formación de las nanoestructuras.....	123
4.4.2. Caracterización estructural	125
4.4.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica	129
4.5. Influencia de la concentración de NH_4F del electrolito durante el anodizado.....	137
4.5.1. Formación de las nanoestructuras.....	138
4.5.2. Caracterización estructural	142
4.5.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica	148
4.6. Influencia del contenido en H_2O del electrolito durante el anodizado	156
4.6.1. Formación de las nanoestructuras.....	157
4.6.2. Caracterización estructural	160
4.6.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica	168

4.7. Influencia del tiempo de anodizado	176
4.7.1. Formación de las nanoestructuras.....	177
4.7.2. Caracterización estructural	179
4.7.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica	187
5. Conclusiones.....	196
6. Bibliografía.....	201

Capítulo IV. Nanoestructuras de óxido de hierro para la producción de hidrógeno.....213

1. Introducción.....	215
2. Objetivos.....	216
3. Metodología experimental.....	217
3.1. Registros de densidad de corriente frente a potencial	217
3.2. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión	218
4. Discusión de resultados	218
4.1. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando las condiciones de calentamiento para la obtención de los fotocatalizadores.....	219
4.2. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando las condiciones hidrodinámicas de flujo durante el anodizado.....	227
4.3. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando la temperatura del electrolito durante el anodizado.....	235
4.4. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando el potencial aplicado durante el anodizado.....	242

4.5. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando la concentración de NH_4F del electrolito durante el anodizado	247
4.6. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando el contenido en H_2O del electrolito durante el anodizado	252
4.7. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando el tiempo de anodizado.....	256
4.8. Producción de hidrógeno con nanoestructuras de óxido de hierro	261
5. Conclusiones.....	262
6. Bibliografía.....	265

Capítulo V. Conclusiones finales / Final conclusions.....269

1. Conclusiones finales.....	271
2. Final conclusions	273

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo I. Introducción.....1

Figura I.1. Distribución de energía primaria. 4

Figura I.2. Esquema de una celda fotoelectroquímica. 7

Figura I.3. Posición de las bandas de energía de diferentes óxidos metálicos a pH 0. 10

Figura I.4. Posiciones de bandas energéticas de la hematita a pH 14. 12

Figura I.5. Esquema del proceso de separación de cargas en las estructuras nanotubulares de hematita. 13

Capítulo II. Objetivo y plan de trabajo.....19

Figura II.1. Plan de Trabajo de la Tesis Doctoral. 22

Capítulo III. Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxido de hierro.....23

Figura III.1. Esquema del montaje experimental durante el proceso de anodizado electroquímico (1: Electrodo de disco rotatorio, 2: Barra de Fe, 3: Contraelectrodo de Pt, 4: Electrolito, 5: Controlador de velocidad, 6: Fuente de potencial y 7: Multímetro). 30

Figura III.2. Esquema del montaje experimental para el estudio de la influencia de la temperatura durante el proceso de anodizado.....	32
Figura III.3. Cambio en la tonalidad de la superficie de hierro tras cada proceso.....	35
Figura III.4. Diagramas de las diferentes formas de dispersión de la luz al incidir sobre la materia.....	38
Figura III.5. Representación gráfica de las señales de entrada y salida de un sistema electroquímico en el dominio del tiempo.	42
Figura III.6. Ejemplo de gráfico de Nyquist.	44
Figura III.7. Ejemplo de diagramas Bode-Fase y Bode-Módulo.....	45
Figura III.8. Simulador solar y celda electroquímica empleados para los ensayos electroquímicos y fotoelectroquímicos.....	48
Figura III.9. Estructura de bandas de materiales con energía de banda prohibida directa e indirecta.	50
Figura III.10. Estructura de un semiconductor intrínseco.....	51
Figura III.11. Distribución de los niveles de energía para semiconductores de tipo n y tipo p.....	52
Figura III.12. Doblamiento de capas para semiconductores de tipo n y tipo p. $\Delta\phi_{SC}=[E_F-E_{F,redox}]/e$	54
Figura III.13. Efecto del potencial sobre las bandas de energía en un semiconductor tipo n.	55

Figura III.14. Efecto del potencial sobre las bandas de energía en un semiconductor tipo p. 56

Figura III.15. Gráficos del análisis de Mott-Schottky característicos de semiconductores de tipo n y de tipo p. 58

Figura III.16. Registros de la densidad de corriente frente al tiempo, durante el anodizado electroquímico del hierro a 50 V durante 15 minutos. Se indican las tres zonas características de la curva de formación..... 62

Figura III.17. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras de óxido de hierro tras el anodizado electroquímico a 50 V durante 15 minutos. 64

Figura III.18. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras tras el proceso de calentamiento a 300 (a), 400 (b) y 500 °C (c)..... 65

Figura III.19. Imagen FE-SEM de la superficie de la muestra introducida directamente en el horno al alcanzar los 500 °C. 67

Figura III.20. Imagen FE-SEM de la nanoestructura calentada a 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 15 °C·min⁻¹ y en atmósfera de argón. 68

Figura III.21. Espectro Raman de las nanoestructuras de óxido de hierro tras el anodizado electroquímico..... 69

Figura III.22. Espectros Raman obtenidos para las muestras sintetizadas por anodizado electroquímico, y calentadas a diferentes temperaturas y en diferentes atmósferas de calentamiento. *H: Hematita, M: Magnetita*..... 70

Figura III.23. Representación de la capacitancia en función del potencial aplicado, para cada una de las frecuencias estudiadas en el análisis de Mott-Schottky..... 72

Figura III.24. Gráficos Mott-Schottky de las nanoestructuras anodizadas y calentadas en diferentes atmósferas de calentamiento..... 73

Figura III.25. Diagramas experimentales de Nyquist de las muestras calentadas a 500 °C en atmósferas de aire (a) y argón (b). 76

Figura III.26. Diagramas de experimentales Bode-fase y Bode-módulo de las muestras calentadas a 500 °C en atmósferas de aire (a) y argón (b)..... 78

Figura III.27. Circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales de EIS al modelo teórico propuesto..... 78

Figura III.28. Registros de la densidad de corriente frente al tiempo, durante el anodizado electroquímico del hierro a las diferentes velocidades de rotación del electrodo. 83

Figura III.29. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras de óxido de hierro sintetizadas por anodizado electroquímico, a las diferentes velocidades de rotación del electrodo. 85

Figura III.30. Espectros Raman obtenidos para las muestras sintetizadas por anodizado electroquímico, a diferentes velocidades de rotación del electrodo. *H: Hematita, M: Magnetita*. 88

Figura III.31. Gráficos Mott-Schottky de las nanoestructuras anodizadas a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Valores obtenidos en condiciones de oscuridad (a) e iluminación (b). 90

Figura III.32. Diagramas experimentales de Nyquist de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico, a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Valores obtenidos con iluminación solar simulada a 0.35 V (vs. Ag/AgCl). 93

Figura III.33. Diagramas experimentales de Bode-fase y Bode-módulo de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico, a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Valores obtenidos con iluminación solar simulada y a 0.35 V (vs. Ag/AgCl). 94

Figura III.34. Representación gráfica de $(i_{ph} \cdot h \cdot \nu)^2$ frente a la energía del fotón, para el cálculo de la anchura de banda prohibida directa. 97

Figura III.35. Representación gráfica de $(i_{ph} \cdot h \cdot \nu)^{1/2}$ frente a la energía del fotón para el cálculo de la anchura de banda prohibida indirecta. 99

Figura III.36. Registros de la densidad de corriente frente al tiempo, durante el anodizado electroquímico del hierro a diferentes temperaturas del electrolito. Velocidad de rotación del electrodo aplicada durante el proceso de 0 rpm (a) y 1000 rpm (b). 102

Figura III.37. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro a diferentes temperaturas del electrolito y a 0 rpm. 105

Figura III.38. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro a diferentes temperaturas del electrolito y a 1000 rpm. 108

Figura III.39. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas por anodizado electroquímico del hierro a diferentes temperaturas del electrolito y a 0 rpm, y calentadas posteriormente en argón a 500 °C durante 1 hora. 110

Figura III.40. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas por anodizado electroquímico del hierro a diferentes temperaturas del electrolito y a 1000 rpm, y calentadas posteriormente en argón a 500 °C durante 1 hora. 112

- Figura III.41.** Imágenes FE-SEM de la sección transversal de las muestras anodizadas a una temperatura del electrolito de 25 °C en condiciones estáticas (a) e hidrodinámicas (b) de flujo, y calentadas en argón a 500 °C durante 1 hora. ... 113
- Figura III.42.** Espectros Raman obtenidos para las muestras sintetizadas por anodizado electroquímico a las diferentes temperaturas de electrolito y velocidades de rotación del electrodo. *H: Hematita, M: Magnetita.* 114
- Figura III.43.** Gráficos Mott-Schottky de las nanoestructuras anodizadas a las diferentes temperaturas del electrolito y a velocidades de rotación del electrodo de 0 rpm (a) y 1000 rpm (b). Valores obtenidos a oscuras y con iluminación solar simulada..... 116
- Figura III.44.** Diagramas experimentales de Nyquist de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes temperaturas del electrolito, en condiciones estáticas e hidrodinámicas de flujo. Valores obtenidos en condiciones de iluminación solar simulada. 119
- Figura III.45.** Diagramas experimentales de Bode-fase y Bode-módulo de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes temperaturas del electrolito, en condiciones estáticas e hidrodinámicas de flujo. Valores obtenidos con iluminación solar simulada. 120
- Figura III.46.** Registros de la densidad de corriente frente al tiempo, durante el anodizado electroquímico del hierro a diferentes potenciales aplicados. Velocidad de rotación del electrodo durante el proceso de 0 rpm (a) y 1000 rpm (b)..... 124
- Figura III.47.** Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro a diferentes potenciales aplicados en condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas de flujo (1000 rpm)..... 127

Figura III.48. Espectro Raman de la nanoestructura sintetizada por anodizado electroquímico a 40 V y en condiciones estáticas de flujo. *H: Hematita, M: Magnetita*..... 129

Figura III.49. Gráficos Mott-Schottky de las nanoestructuras anodizadas a los diferentes potenciales aplicados y velocidades de rotación del electrodo. Valores obtenidos a oscuras (a) y con iluminación solar simulada (b)..... 130

Figura III.50. Diagramas experimentales de Nyquist de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes potenciales aplicados, en condiciones estáticas (a) e hidrodinámicas de flujo (b). Valores obtenidos en condiciones de iluminación solar simulada. 133

Figura III.51. Diagramas experimentales de Bode-fase y Bode-módulo de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes temperaturas del electrolito, en condiciones estáticas (a) e hidrodinámicas de flujo (b). Valores obtenidos con iluminación solar simulada AM 1.5. 135

Figura III.52. Registros de la densidad de corriente frente al tiempo durante el anodizado electroquímico del hierro, en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F . Velocidad de rotación del electrodo durante el proceso de 0 rpm (a) y 1000 rpm (b)..... 140

Figura III.53. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F . Proceso realizado en condiciones estáticas. 143

Figura III.54. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F . Proceso realizado en condiciones hidrodinámicas de flujo con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm..... 145

- Figura III.55.** Espectro Raman obtenido para la muestra sintetizada por anodizado electroquímico en un electrolito con 0.3 M de NH_4F y en condiciones hidrodinámicas de flujo. *H: Hematita, M: Magnetita.* 148
- Figura III.56.** Gráficos Mott-Schottky realizados a oscuras, de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. 149
- Figura III.57.** Gráficos Mott-Schottky realizados con iluminación solar simulada, de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. 150
- Figura III.58.** Diagramas experimentales de Nyquist de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F , tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas (b) de flujo. Valores obtenidos en condiciones de iluminación y 0.35 V (vs. Ag/AgCl) aplicados. 152
- Figura III.59.** Diagramas experimentales de Bode-fase y Bode-módulo, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F y en condiciones estáticas (a) e hidrodinámicas (b) de flujo. Valores obtenidos en condiciones de iluminación y 0.35 V (vs. Ag/AgCl) aplicados. 154
- Figura III.60.** Registros de la densidad de corriente frente al tiempo durante el anodizado electroquímico del hierro con diferentes contenidos de agua (expresados en % vol.) en el electrolito. Velocidad de rotación del electrodo durante el proceso de 0 rpm (a) y 1000 rpm (b). 159

Figura III.61. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro con diferentes contenidos de agua (expresados en % vol.) en el electrolito. Proceso realizado en condiciones estáticas. 161

Figura III.62. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro con diferentes contenidos de agua (expresados en % vol.) en el electrolito. Proceso realizado en condiciones hidrodinámicas de flujo con una velocidad de rotación del electrodo durante el proceso de 1000 rpm..... 164

Figura III.63. Espectro Raman de la nanoestructura sintetizada por anodizado electroquímico en un electrolito con un 3% vol. H₂O y con una velocidad de giro del electrodo de 1000 rpm. *H: Hematita, M: Magnetita.* 168

Figura III.64. Gráficos Mott-Schottky realizados a oscuras, de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico en electrolitos con diferentes contenidos de H₂O y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. 169

Figura III.65. Gráficos Mott-Schottky realizados con iluminación, de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico en electrolitos con diferentes contenidos de H₂O y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. 170

Figura III.66. Diagramas experimentales de Nyquist, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro con diferentes contenidos de agua (expresados en % vol.) en el electrolito y en condiciones estáticas de flujo. Valores obtenidos en condiciones de iluminación y 0.35 V (vs. Ag/AgCl) aplicados. Recuadro interior: ampliación de los datos obtenidos a impedancias bajas..... 172

Figura III.67. Diagramas experimentales de Nyquist, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro con diferentes contenidos de agua (expresados en % vol.) en el electrolito y en condiciones hidrodinámicas de flujo con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm. Valores obtenidos en condiciones de iluminación y 0.35 V (vs. Ag/AgCl) aplicados..... 173

Figura III.68. Diagramas experimentales de Bode-fase y Bode-módulo, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro con diferentes contenidos de agua (expresados en % vol.) en el electrolito y en condiciones estáticas (a) e hidrodinámicas de flujo (b). Valores obtenidos en condiciones de iluminación y 0.35 V (vs. Ag/AgCl) aplicados. 174

Figura III.69. Registros de la densidad de corriente frente al tiempo, durante el anodizado electroquímico del hierro a diferentes tiempos: 5 (a), 10 (b), 15 (c), 30 (d) y 60 minutos (e), y distintas velocidades de rotación del electrodo..... 178

Figura III.70. Imágenes FE-SEM adquiridas a 10000 (a y c) y 30000 (b y d) aumentos, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro durante 5 minutos, en condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas de flujo (1000 rpm). 181

Figura III.71. Imágenes FE-SEM adquiridas a 10000 (a y c) y 30000 (b y d) aumentos, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro durante 10 minutos, en condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas de flujo (1000 rpm). 182

Figura III.72. Imágenes FE-SEM adquiridas a 10000 (a y c) y 30000 (b y d) aumentos, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro durante 15 minutos, en condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas de flujo (1000 rpm). 183

Figura III.73. Imágenes FE-SEM adquiridas a 10000 (a y c) y 30000 (b y d) aumentos, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro durante 30 minutos, en condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas de flujo (1000 rpm). 184

Figura III.74. Imágenes FE-SEM adquiridas a 10000 (a y c) y 30000 (b y d) aumentos, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro durante 60 minutos, en condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas de flujo (1000 rpm). 185

Figura III.75. Espectro Raman de la nanoestructura sintetizada por anodizado electroquímico durante 5 minutos en condiciones estáticas de flujo. *H: Hematita, M: Magnetita*. 187

Figura III.76. Gráficos Mott-Schottky realizados a oscuras, de las nanoestructuras anodizadas a diferentes tiempos, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b)..... 188

Figura III.77. Gráficos Mott-Schottky realizados con iluminación solar simulada, de las nanoestructuras anodizadas a diferentes tiempos, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b)..... 189

Figura III.78. Diagramas experimentales de Nyquist obtenidos con iluminación y 0.35 V (vs. Ag/AgCl), de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b). 192

Figura III.79. Diagramas experimentales de Bode-fase y Bode-módulo, de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes tiempos, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b). 194

Capítulo IV. Nanoestructuras de óxido de hierro para la producción de hidrógeno.....213

Figura IV.1. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras anodizadas y calentadas a diferentes temperaturas durante el proceso de posanodizado..... 220

Figura IV.2. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras anodizadas y calentadas a diferentes velocidades de calentamiento en aire durante el proceso de posanodizado..... 223

Figura IV.3. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras anodizadas y calentadas a diferentes velocidades de calentamiento en argón durante el proceso de posanodizado..... 225

Figura IV.4. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes velocidades de rotación del electrodo durante el anodizado..... 228

Figura IV.5. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes velocidades de rotación del electrodo durante el anodizado..... 231

Figura IV.6. Espectros Raman de la nanoestructura sintetizada a 1000 rpm y calentada, antes y después del ensayo de estabilidad a la fotocorrosión y producción de hidrógeno..... 232

Figura IV.7. Imágenes FE-SEM de la nanoestructura de óxido de hierro sintetizada a 1000 rpm y calentadas, antes (a) y después (b) de los ensayos de estabilidad a la fotocorrosión y producción de hidrógeno..... 232

Figura IV.8. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes temperaturas durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b)..... 236

Figura IV.9. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes temperaturas durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b)..... 240

Figura IV.10. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes potenciales durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b)..... 243

Figura IV.11. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes potenciales durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b)..... 245

Figura IV.12. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras sintetizadas en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b)..... 247

Figura IV.13. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, de las nanoestructuras sintetizadas en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b)..... 250

Figura IV.14. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras sintetizadas en electrolitos con diferentes contenidos de H_2O durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b)..... 252

Figura IV.15. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, de las nanoestructuras sintetizadas en electrolitos con diferentes contenidos de H₂O durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b). 254

Figura IV.16. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes tiempos de anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b). 257

Figura IV.17. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes tiempos de anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b). 259

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo III. Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxido de hierro.....23

Tabla III.1. Valores medios de N_D y E_{FB} de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico y calentadas a 500 °C en diferentes atmósferas. 74

Tabla III.2. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito teórico, para las nanoestructuras calentadas a 500 °C en atmósferas de aire y argón. 79

Tabla III.3. Valores medios de las medidas de la sección transversal de las diferentes nanoestructuras, obtenidas en función de la velocidad de rotación de electrodo aplicada. 87

Tabla III.4. Valores medios de N_D y E_{FB} de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes velocidades de rotación del electrodo. 91

Tabla III.5. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito teórico, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes velocidades de rotación del electrodo. 95

Tabla III.6. Valores medios de la energía de banda prohibida directa, para las nanoestructuras sintetizadas a diferentes velocidades de rotación del electrodo. 98

Tabla III.7. Valores medios de la energía de banda prohibida indirecta, para las nanoestructuras sintetizadas a diferentes velocidades de rotación del electrodo. 100

Tabla III.8. Valores medios de N_D y E_{FB} , de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes temperaturas del electrolito y diferentes velocidades de rotación del electrodo..... 117

Tabla III.9. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito eléctrico equivalente, de las nanoestructuras sintetizadas a las diferentes temperaturas de electrolito y diferentes velocidades de rotación del electrodo. 121

Tabla III.10. Valores medios de N_D y E_{FB} , de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes potenciales aplicados y diferentes velocidades de rotación del electrodo..... 131

Tabla III.11. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito eléctrico equivalente, de las nanoestructuras sintetizadas a los diferentes potenciales y diferentes velocidades de rotación del electrodo. 136

Tabla III.12. Valores medios de N_D y E_{FB} , de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Condiciones de oscuridad e iluminación solar simulada..... 151

Tabla III.13. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito eléctrico equivalente, para las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F y en condiciones estáticas e hidrodinámicas de flujo. 155

Tabla III.14. Valores medios de N_D y E_{FB} , de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico en electrolitos con diferentes contenidos de H_2O y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Condiciones de oscuridad e iluminación solar simulada..... 171

Tabla III.15. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito eléctrico equivalente, para las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro en electrolitos con diferentes cantidades de H_2O y en condiciones estáticas e hidrodinámicas de flujo. 176

Tabla III.16. Valores medios de las longitudes de las nanoestructuras anodizadas a diferentes tiempos y diferentes velocidades de rotación del electrodo..... 186

Tabla III.17. Valores medios de N_D y E_{FB} , de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes tiempos de anodizado y diferentes velocidades de rotación del electrodo..... 190

Tabla III.18. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito eléctrico equivalente, para las nanoestructuras anodizadas a diferentes tiempos y diferentes velocidades de rotación del electrodo. 195

Capítulo IV. Nanoestructuras de óxido de hierro para la producción de hidrógeno.....213

Tabla IV.1. Valores de densidad de corriente con luz y a oscuras, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico variando la velocidad de rotación del electrodo. 233

Tabla IV.2. Valores de densidad de corriente con luz y a oscuras, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico variando la temperatura del electrolito..... 241

Tabla IV.3. Valores de densidad de corriente con luz y a oscuras, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico variando el potencial aplicado..... 246

Tabla IV.4. Valores de densidad de corriente con luz y a oscuras, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico variando la concentración de NH_4F del electrolito..... 251

Tabla IV.5. Valores de densidad de corriente con luz y a oscuras, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico variando cantidad de H_2O en el electrolito. 255

Tabla IV.6. Valores de densidad de corriente con luz y a oscuras, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico variando el tiempo..... 260

Tabla IV.7. Parámetros establecidos para el proceso de síntesis de nanoestructuras de óxido de hierro y producción de hidrógeno teórica obtenida. 261

Capítulo I

Introducción

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. Antecedentes

La población mundial actual se estima en 7600 millones de habitantes aproximadamente. Esto indica que el crecimiento demográfico desde el año 1950, cuando la población rondaba los 2600 millones, ha sido de 5000 millones, y según las Naciones Unidas, se prevé que para el año 2100 la población alcance los 11200 millones de habitantes [1]. Este crecimiento demográfico, junto con la economía actual, están directamente asociados a un aumento de la demanda energética mundial [2–4]. Una prueba de ello es que en el año 2017, la demanda energética mundial aumentó un 2.2%, siendo dicho valor el más elevado desde el año 2013, y estando por encima del promedio de la última década (1.7%) [5].

Actualmente, más de un 80% de la energía primaria se obtiene de combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo), seguidos de la energía hidroeléctrica, la energía nuclear y, por último, las energías renovables, tal y como muestra la Figura I.1. Sin embargo, los combustibles fósiles son recursos limitados que, por tanto, en un futuro se agotarán y no podrán satisfacer la demanda energética mundial prevista [3]. Además, su procesado, transporte y utilización contribuyen al deterioro del medio ambiente y al cambio climático, ya que se estima que aproximadamente el 90% de las emisiones de gases de efecto invernadero provienen de su utilización [2,6].

Por tanto, sabiendo que el estilo de vida actual requiere cada vez de un mayor uso energético, se necesita tener una fuente de energía limpia para garantizar la futura sostenibilidad del medio ambiente y frenar los efectos devastadores del cambio climático.

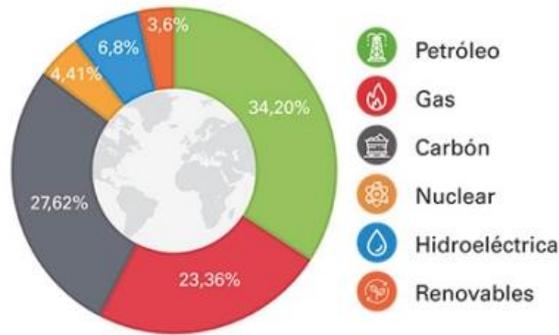


Figura I.1. Distribución de energía primaria.

Fuente: BP Statistical Review of World Energy 2018 [5].

2. Hidrógeno como vector energético

Las energías renovables se presentan como una alternativa sostenible ya que, por una parte, son inagotables, y por otra parte son energías limpias, es decir, no conllevan asociadas emisiones de contaminantes ni otros problemas medioambientales [7,8]. Así pues, su uso está cada vez más extendido, y prueba de ello es que en el año 2017 su crecimiento fue de un 17% respecto al año anterior siendo, además, el mayor jamás registrado, lo que marcó un año histórico para las energías renovables. Sin embargo, el consumo de carbón únicamente aumentó un 1%, el de petróleo un 1.7%, y el de gas natural un 3%. Estos datos indican que la transición energética está cada vez más en auge [5].

El uso de hidrógeno, obtenido a partir de energías renovables, como vector de energía es una de las soluciones más prometedoras al problema medioambiental y a

la crisis energética [9]. En particular, el uso de la energía solar para la producción de hidrógeno, es una de las soluciones con mayor fuerza para crear un modelo de uso de energía sostenible con procesos de cero-emisiones. La energía solar es la mayor fuente de energía renovable en La Tierra, por tanto, la solución basada en la misma es una de las opciones más viables, ya que puede ser implementada a gran escala y, por tanto, puede llegar a satisfacer la demanda energética mundial actual [6,9,10].

El hidrógeno es uno de los elementos más simples y abundantes en el universo, ya que el 75% de la materia se compone de dicho elemento. Sin embargo, no se encuentra en la corteza terrestre de forma aislada sino unido a otros elementos como el agua [7,11]. El hidrógeno es el elemento que mayor contenido de energía por unidad de masa posee, siendo éste de 122 kJ/g (2.75 veces mayor que el de los combustibles basados en hidrocarburos) [7,12]. Por este motivo, su obtención como vector energético es una de las soluciones al problema energético actual.

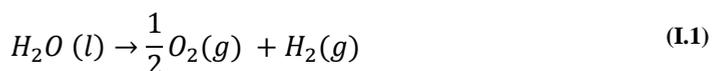
3. Obtención de hidrógeno a partir de la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua

La fotoelectroquímica es un área de investigación que se centra en estudiar la naturaleza de los procesos que ocurren cuando un sistema electroquímico experimenta fotoexcitación [13,14]. Desde que el científico francés Edmund Bequerel demostró en 1839 el efecto fotoeléctrico, han surgido numerosos estudios con el objetivo de convertir la luz solar en combustibles químicos o en potencia eléctrica [15,16].

En particular, la tecnología fotoelectroquímica se centra en las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en la interfase electrodo/electrolito cuando un sistema electroquímico en disolución es iluminado [17,18]. Así pues, los sistemas

electroquímicos tienen múltiples aplicaciones como, por ejemplo, la degradación de contaminantes orgánicos [19], las celdas solares sensibilizadas por colorantes [20] o la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua (proceso comúnmente conocido como *water splitting*) [2]. Esta última aplicación es de especial interés, ya que la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua en sus dos componentes (H_2 y O_2) utilizando una celda fotoelectroquímica y simulando la fotosíntesis natural de las plantas, permite la obtención de hidrógeno para ser utilizado como fuente de energía. De este modo, se está obteniendo hidrógeno a partir de agua y utilizando luz solar como energía primaria de entrada, es decir, energía renovable, consiguiendo así un sistema sostenible de obtención de energía [2,6,7].

La reacción de rotura de la molécula de agua en sus dos elementos: H_2 y O_2 (ver ecuación (I.1)) es una reacción termodinámica endotérmica, con una energía libre de Gibbs en condiciones estándar de 237 kJ/mol [21,22].



Sin embargo, el agua no puede descomponerse sola directamente a partir de la luz solar, ya que es transparente a la luz y no absorbe suficiente radiación visible y ultravioleta. Por tanto, necesitaría longitudes de onda menores de 190 nm, es decir, tendría que ser expuesta a radiación UV (tipo C), rayos X y rayos gamma. Sin embargo, cuando se incorpora un fotocatalizador y se configura un sistema fotoelectroquímico, se puede llevar a cabo la fotólisis del agua a partir de luz visible, aplicando un potencial de 1.23 V (correspondiente a una longitud de onda de 1008 nm) [4,23,24]. Fujishima y Honda [25], fueron los primeros en demostrar en 1972, que era posible realizar la fotoelectrólisis del agua a partir de luz solar, empleando un semiconductor como fotocatalizador (en particular el TiO_2). Para

entender el proceso de rotura fotoelectroquímica de la molécula del agua, la Figura I.2 muestra un esquema de una celda fotoelectroquímica.

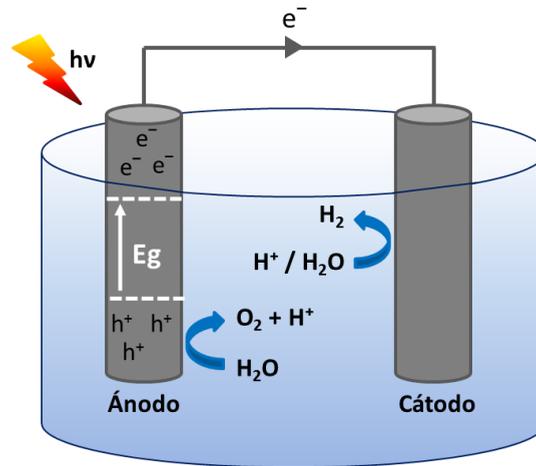


Figura I.2. Esquema de una celda fotoelectroquímica.

Dicha celda, es un sistema que generalmente consta de un electrodo semiconductor (ánodo) y un contraelectrodo (cátodo), sumergidos en un electrolito conductor y conectados también mediante un circuito externo [10,26,27]. Cuando la luz incide sobre el sistema, el ánodo absorbe los fotones y se generan pares electrón-hueco ($e^- - h^+$). En ese momento, se genera una separación de cargas, de modo que por su parte, el hueco generado difunde hasta la interfase ánodo/electrolito y oxida al agua generando oxígeno, de acuerdo con la ecuación (I.2) [28].



Así mismo, el electrón generado en el semiconductor salta de la banda de valencia a la banda de conducción y, a través del circuito externo, se mueve hasta el cátodo.

Así, en la interfase cátodo/electrolito, el electrón reduce al agua para producir hidrógeno de acuerdo con la ecuación (I.3) [28].



De esta manera, en el sistema fotoelectroquímico, la producción de hidrógeno y oxígeno está espacialmente separada en ambos electrodos, por lo que este sistema no requiere de un proceso adicional de separación de gases como ocurre en otros procesos [22].

5. Fotocatalizadores

En una celda fotoelectroquímica, uno o ambos electrodos deben ser semiconductores fotoactivos para que al incidir la luz solar sobre ellos, se creen los pares electrón-hueco que dan lugar a las reacciones pertinentes [22]. Numerosas investigaciones se centran en el estudio de los mecanismos envueltos en la interfase electrodo/electrolito cuando la luz incide sobre el electrodo [29]. Por tanto, el estudio de ánodo y cátodo en un sistema fotoelectroquímico es un punto clave para poder obtener el mayor rendimiento del proceso global.

No obstante, la reacción de evolución del oxígeno (OER, por sus siglas *Oxygen Evolution Reaction*) en el ánodo es más lenta que la reacción de evolución del hidrógeno en el cátodo. Por tanto, el paso limitante del proceso fotoelectroquímico para la rotura de la molécula de agua es la reacción de evolución del oxígeno. Así pues, desde un punto de vista de mejora del proceso fotoelectroquímico en su conjunto, es de especial interés el estudio de fotoánodos con elevada eficiencia [2].

Los fotoánodos empleados deben satisfacer ciertas condiciones básicas, como ser materiales no tóxicos, de bajo coste y tener elevada estabilidad frente a la

fotocorrosión [2,3,28]. Pero además, los fotoánodos deben tener ciertas características específicas para poder ser empleados en el proceso de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua. A continuación, se detallan algunas de las más importantes:

(1) El fotoánodo empleado en la celda fotoelectroquímica debe tener una anchura de banda prohibida superior a 1.23 eV, ya que ésta es la energía mínima requerida para poder llevar a cabo la rotura de la molécula de agua, en H_2 y O_2 . Sin embargo, durante el proceso fotoelectroquímico de la rotura de la molécula de agua, existen ciertas pérdidas de energía como consecuencia de la recombinación de pares electrón-hueco, pérdidas de voltaje, pérdidas de potencial debido al electrodo y la resistencia de contacto, pérdidas cinéticas, etc [4,28]. Dichas pérdidas energéticas, hacen que el valor mínimo de anchura de banda prohibida deba ser aproximadamente 0.8 V superior. Por tanto, para una correcta rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua, el semiconductor utilizado como fotoánodo debería tener valores de anchura de banda prohibida cercanos a 2 eV [4,30]. Adicionalmente, dicha anchura de banda prohibida no debe superar los 2.4 eV, ya que debe ser menor a la energía de un fotón del espectro de luz visible, para asegurar la fotogeneración de las cargas al incidir la luz solar [28].

(2) La posición de las bandas del semiconductor también tiene que ser adecuada. Por una parte, el nivel energético más alto de la banda de valencia del semiconductor debe tener un potencial más positivo que el potencial de oxidación de O_2/H_2O (1.23 eV vs. NHE a pH 0). Por otra parte, el nivel energético más bajo de la banda de conducción debe tener un potencial más negativo que el potencial de reducción de H^+/H_2 (0 eV vs. NHE a pH 0) [4,28,31]. Así pues, la Figura I.3 muestra las posiciones de las bandas energéticas de diferentes óxidos metálicos, que son usados como fotoánodos para la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua.

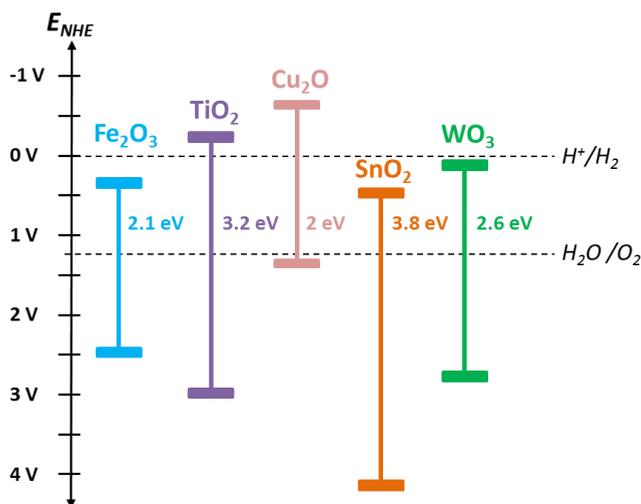


Figura I.3. Posición de las bandas de energía de diferentes óxidos metálicos a pH 0.

(3) El fotocatalizador debe promover una correcta separación de cargas y un rápido transporte de las mismas hacia las interfaces electrodo/electrolito, para evitar así la recombinación. Para ello, el semiconductor debe tener una estructura con elevada cristalinidad [3,28].

(4) El área superficial del fotoánodo debe ser elevada para facilitar el acceso de las moléculas de H_2O , y además, debe tener suficientes centros reactivos para acelerar la reacción redox de rotura de la molécula de agua [28].

Así pues, la elección de un fotocatalizador adecuado en el sistema fotoelectroquímico es de vital importancia para conseguir elevada conversión por fotón a hidrógeno [3]. Actualmente, muchos de los estudios se centran en los fotocatalizadores que absorben únicamente luz ultravioleta, ya que la energía fotónica de dicha luz es considerablemente mayor que la de la luz visible. Esto hace que los fotocatalizadores que absorben luz UV, tengan mejor conversión por fotón para la producción de hidrógeno mediante la rotura fotoelectroquímica de la

molécula de agua. Sin embargo, considerando que la luz ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) supone únicamente un 4% del espectro solar frente al 53% que supone la luz visible (λ entre 400 y 800 nm), un fotocatalizador capaz de absorber luz visible puede conseguir mejores resultados, debido a que actúa sobre un espectro mucho mayor, aun siendo su rendimiento por fotón más bajo [23,32,33].

6. Nanoestructuras de óxido de hierro

La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es considerada como uno de los materiales más prometedores para la obtención de hidrógeno a través de la rotura fotoelectroquímica del agua, debido a sus numerosas propiedades [34].

Entre las diversas propiedades de este óxido destaca su carácter no tóxico, así como, su compatibilidad con el medio ambiente, ya que es un óxido que existe en la naturaleza. Además, la hematita es uno de los semiconductores más abundantes y económicos que existen, ya que es la forma oxidada más común del hierro (4º metal más abundante del planeta terrestre) [34–36].

La hematita es un semiconductor de tipo n que posee una anchura de banda prohibida de 2.1 eV, permitiendo así la absorción de luz visible hasta aproximadamente 600 nm, lo que corresponde al 40% del espectro solar. Esto supone, que la eficiencia máxima teórica de la hematita alcanza el 15% aproximadamente, lo que la sitúa como un semiconductor ideal para la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua [30,37–39]. En cuanto a las posiciones de las bandas energéticas de la hematita, la Figura I.4 muestra una imagen de las mismas a pH 14 (pH al que se realizan la mayoría de los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua con hematita).

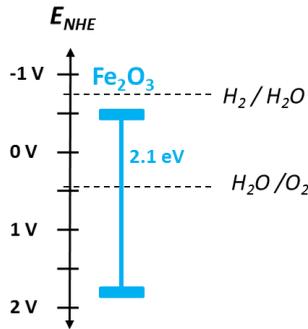


Figura I.4. Posiciones de bandas energéticas de la hematita a pH 14.

Se puede observar, que las posiciones de banda a pH 14 están ligeramente desplazadas respecto a las de pH 0 (Figura I.3), ya que dichas posiciones varían con el pH de acuerdo a la Ecuación de Nernst [40,41]. Así pues, la hematita posee una banda de valencia con un potencial más positivo que el potencial de oxidación de O_2/H_2O , sin embargo su banda de conducción tiene un potencial ligeramente menos negativo que el potencial de reducción H^+/H_2 . Esto implica, que es necesario aplicar un potencial externo al sistema fotoelectroquímico para poder llevar a cabo la rotura de la molécula del agua [42]. Adicionalmente, la hematita es un material con una elevada estabilidad en un amplio rango de pH. De hecho, es uno de los pocos materiales testado fotoelectroquímicamente, bajo luz solar simulada durante 1000 horas, sin evidenciar degradación de su estructura ni disminución de la densidad de corriente obtenida [6,10].

No obstante, a pesar de sus numerosas ventajas para ser empleada como fotoánodo, la hematita también posee ciertos inconvenientes, que han de ser solucionados previamente a su aplicación energética para la obtención de hidrógeno por vía fotoelectroquímica. Los principales inconvenientes son: su poca conductividad, la poca movilidad de carga ($0.01 - 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-4}$) y la corta longitud de difusión de los huecos generados (2-4 nm), lo que da lugar a una elevada

recombinación (10^{-12} s) [6,36,38]. Para poder solventar dichos inconvenientes, una de las soluciones de mayor interés consiste en la nanoestructuración [36].

Al nanoestructurar la hematita, se obtiene una elevada área superficial entre el semiconductor y el electrolito, y se proporcionan rutas alternativas a los electrones y huecos fotogenerados para mejorar el comportamiento fotoelectroquímico de la hematita [36,39,43]. Así, existen numerosas nanoestructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como nanopartículas [44], nanotubos [27], nanobarras [45], nanoorquídeas [39], nanohojas [46], etcétera. Entre ellas, las nanoestructuras tubulares son de especial interés ya que mejoran la movilidad de electrones y huecos [27,38,47]. De esta forma, por una parte, la orientación tubular longitudinal permite redirigir al electrón fotogenerado hacia el sustrato metálico a través de un camino más directo, evitando así la recombinación durante el trayecto. Y por otra parte, permite que los huecos difundan rápidamente hacia la interfase electrodo/electrolito a través de las delgadas paredes de los nanotubos [48]. La Figura I.5 muestra un esquema del proceso de movilidad de las cargas fotogeneradas en las estructuras nanotubulares.

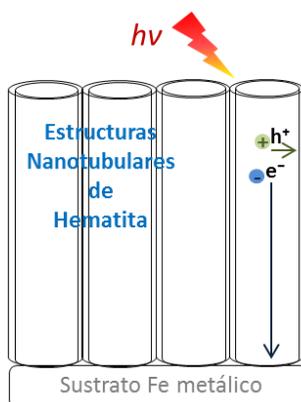


Figura I.5. Esquema del proceso de separación de cargas en las estructuras nanotubulares de hematita.

Así pues, la síntesis de nanotubos de óxido de hierro, en su forma cristalina de hematita, y su aplicación como fotoánodo es una de las opciones más prometedoras para obtener hidrógeno a través de la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua.

7. Bibliografía

- [1] Naciones Unidas, <http://www.un.org/es/sections/issues-depth/population/index.html> (acceso: 18 diciembre 2018).
- [2] Gurudayal, P.S. Bassi, T. Sritharan, L.H. Wong, Recent progress in iron oxide based photoanodes for solar water splitting, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 51 (2018) 473002. doi:10.1088/1361-6463/aae138.
- [3] C. Acar, I. Dincer, A review and evaluation of photoelectrode coating materials and methods for photoelectrochemical hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 7950–7959. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.11.160.
- [4] G. Wang, Y. Ling, H. Wang, X. Lu, Y. Li, Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 19 (2014) 35–51. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2013.10.006.
- [5] Resumen Ejecutivo BP Statistical Review of World Energy 2018, <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/primary-energy.html> (acceso: 18 diciembre 2018).
- [6] Y.W. Phuan, W.-J. Ong, M.N. Chong, J.D. Ocon, Prospects of electrochemically synthesized hematite photoanodes for photoelectrochemical water splitting: A review, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 33 (2017) 54–82. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2017.10.001.
- [7] S.Z. Baykara, Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 10605–10614. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.022.
- [8] Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, <http://www.idae.es/tecnologias/energias-renovables> (acceso: 18 diciembre 2018).
- [9] F. Sorgulu, I. Dincer, A renewable source based hydrogen energy system for residential applications, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2017) 5842–5851. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.101.

- [10] P. Dias, A. Vilanova, T. Lopes, L. Andrade, A. Mendes, Extremely Stable Bare Hematite Photoanode for Solar Water Splitting, *Nano Energy*. 23 (2016) 70–79. doi:10.1016/j.nanoen.2016.03.008.
- [11] C.M. Kalamaras, A.M. Efstathiou, Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments, in: *Hindawi Publ. Corp. Conf. Pap. Energy*, 2013. doi:10.1155/2013/690627.
- [12] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources : Promising green energy carrier for clean development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 850–866. doi:10.1016/j.rser.2015.12.112.
- [13] K. Honda, Dawn of the evolution of photoelectrochemistry, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 166 (2004) 63–68. doi:10.1016/j.jphotochem.2004.04.027.
- [14] H.O. Finklea, Photoelectrochemistry: Introductory concepts, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 325–327. doi:10.1021/ed060p325.
- [15] A.E. Becquerel, Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques, *Comptes Rendus L'Academie Des Sci.* 9 (1839) 145–149.
- [16] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*. 414 (2001) 338–344. doi:10.1038/35104607.
- [17] Y. Zang, J. Lei, H. Ju, Principles and applications of photoelectrochemical sensing strategies based on biofunctionalized nanostructures, *Biosens. Bioelectron.* 96 (2017) 8–16. doi:10.1016/j.bios.2017.04.030.
- [18] M. Wang, L. Chen, L. Sun, Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6763–6778. doi:10.1039/c2ee03309g.
- [19] D. a R. Souza, M. Gusatti, C. Sanches, V.M. Moser, N.C. Kuhnlen, H.G. Riella, Initial studies of photocatalytic discolouration of methyl orange by using ZnO nanostructures, *Chem. Eng. Trans.* 32 (2013) 2275–2280. doi:10.3303/CET1332380.
- [20] P. Roy, S.P. Albu, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 949–951. doi:10.1016/j.elecom.2010.04.029.
- [21] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Andreozzi, R. Marotta, Hydrogen generation through solar photocatalytic processes: A review of the configuration and the properties of effective metal-based semiconductor nanomaterials, *Energies*. 10 (2017) 1624. doi:10.3390/en10101624.

- [22] R. Li, Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions, *Chinese J. Catal.* 38 (2017) 5–12. doi:10.1016/S1872-2067(16)62552-4.
- [23] S.Y. Tee, K.Y. Win, W.S. Teo, L.-D. Koh, S. Liu, C.P. Teng, et al., Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1600337. doi:10.1002/advs.201600337.
- [24] S. Moon, H. Mametsuka, S. Tabata, E. Suzuki, Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂, *Catal. Today.* 58 (2000) 125–132. doi:10.1016/S0920-5861(00)00247-9.
- [25] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature.* 238 (1972) 37–38.
- [26] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, F. Mohammadi, Solar water splitting for hydrogen production with Fe₂O₃ nanotubes prepared by anodizing method: effect of anodizing time on performance of Fe₂O₃ nanotube arrays, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 685–692. doi:10.1007/s10854-014-2450-9.
- [27] S.K. Mohapatra, S.E. John, S. Banerjee, M. Misra, Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin α -Fe₂O₃ Nanotube Arrays, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3048–3055. doi:10.1021/cm8030208.
- [28] H. Pan, Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 584–601. doi:10.1016/j.rser.2015.12.117.
- [29] A.J. Atanacio, T. Bak, K.A. Rahman, J. Nowotny, Defect Engineering of Photosensitive Oxide Materials. Example of TiO₂ Solid Solutions, in: *Adv. Inorg. Chem.*, 2018: pp. 1–47. doi:10.1016/bs.adioch.2018.05.006.
- [30] B.D. Alexander, P.J. Kulesza, I. Rutkowska, R. Solarska, J. Augustynski, Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2298–2303. doi:10.1039/b718644d.
- [31] F.E. Osterloh, Inorganic Materials as Catalysts for Photoelectrochemical Splitting of Water, *Chem. Mater.* 20 (2008) 35–54. doi:10.1021/cm7024203.
- [32] K.K. Patra, C.S. Gopinath, Harnessing Visible-Light and Limited Near-IR Photons through Plasmon Effect of Gold Nanorod with AgTiO₂, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 1206–1214. doi:10.1021/acs.jpcc.7b10289.
- [33] T. Jafari, E. Moharreri, A.S. Amin, R. Miao, W. Song, S.L. Suib, Photocatalytic Water Splitting-The Untamed Dream: A Review of Recent Advances, *Molecules.* 21 (2016) 900. doi:10.3390/molecules21070900.

- [34] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes, *ChemSusChem*. 4 (2011) 432–449. doi:10.1002/cssc.201000416.
- [35] C. Wang, Z. Huang, Controlled synthesis of α -Fe₂O₃ nanostructures for efficient photocatalysis, *Mater. Lett.* 164 (2016) 194–197. doi:10.1016/j.matlet.2015.10.152.
- [36] M. Mishra, D.-M. Chun, α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review, *Appl. Catal. A Gen.* 498 (2015) 126–141. doi:10.1016/j.apcata.2015.03.023.
- [37] A. Memar, C.M. Phan, M.O. Tade, Influence of surfactants on Fe₂O₃ nanostructure photoanode, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 16835–16843. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.149.
- [38] Z. Zhang, M.F. Hossain, T. Takahashi, Self-assembled hematite (α -Fe₂O₃) nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of azo dye under simulated solar light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 95 (2010) 423–429. doi:10.1016/j.apcatb.2010.01.022.
- [39] A.G. Tamirat, W.-N. Su, A.A. Dubale, C.-J. Pan, H.-M. Chen, D.W. Ayele, et al., Efficient photoelectrochemical water splitting using three dimensional urchin-like hematite nanostructure modified with reduced graphene oxide, *J. Power Sources*. 287 (2015) 119–128. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.04.042.
- [40] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543–556. doi:10.2138/am-2000-0416.
- [41] E. Johansson, S.W. Boettcher, L.E. O’Leary, A.D. Poletayev, S. Maldonado, B.S. Brunschwig, et al., Control of the pH-Dependence of the Band Edges of Si (111) Surfaces Using Mixed Methyl/Allyl Monolayers, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 8594–8601. doi:10.1021/jp109799e.
- [42] I. Cesar, K. Sivula, A. Kay, R. Zboril, M. Grätzel, Influence of Feature Size, Film Thickness, and Silicon Doping on the Performance of Nanostructured Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 772–782. doi:10.1021/jp809060p.
- [43] H.-J. Ahn, M.-J. Kwak, J.-S. Lee, K.-Y. Yoon, J.-H. Jang, Nanoporous hematite structures to overcome short diffusion lengths in water splitting, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 19999–20003. doi:10.1039/c4ta04890c.
- [44] S.P. Schwaminger, R. Surya, S. Filser, A. Wimmer, F. Weigl, P. Fraga-García, et al., Formation of iron oxide nanoparticles for the photooxidation of water: Alteration of finite size effects from ferrihydrite to hematite, *Sci. Rep.* 7 (2017) 12609. doi:10.1038/s41598-017-12791-9.

- [45] V. a N. De Carvalho, R. a D.S. Luz, B.H. Lima, F.N. Crespilho, E.R. Leite, F.L. Souza, Highly oriented hematite nanorods arrays for photoelectrochemical water splitting, *J. Power Sources*. 205 (2012) 525–529. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.093.
- [46] P. Peerakiatkhajohn, J. Yun, H. Chen, M. Lyu, T. Butburee, L. Wang, Stable Hematite Nanosheet Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting, *Adv. Mater.* 28 (2016) 6405–6410. doi:10.1002/adma.201601525.
- [47] C.-Y. Lee, L. Wang, Y. Kado, M.S. Killian, P. Schmuki, Anodic nanotubular/porous hematite photoanode for solar water splitting: substantial effect of iron substrate purity, *ChemSusChem*. 7 (2014) 934–940. doi:10.1002/cssc.201300603.
- [48] J.Y. Kim, G. Magesh, D.H. Youn, J.-W. Jang, J. Kubota, K. Domen, et al., Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2681. doi:10.1038/srep02681.

Capítulo II

Objetivo y plan de trabajo

CAPÍTULO II

OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO

1. Objetivo

La producción de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables como la energía solar, es un desafío que está adquiriendo gran interés científico en los últimos tiempos. Para poder llevar a cabo la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de luz solar, es necesario un fotocatalizador que acelere dicho proceso y permita llevarlo a gran escala con rendimientos significativos. Los fotocatalizadores que más interés despiertan son aquellos basados en óxidos metálicos.

En particular, la presente Tesis Doctoral se encuentra centrada en este contexto, y tiene como objetivo el **desarrollo de nuevos fotocatalizadores basados en óxido de hierro para su aplicación en el campo energético.**

2. Plan de trabajo

La presente Tesis Doctoral se divide en cinco capítulos. La Figura II.1 muestra un esquema donde se indica el plan de trabajo seguido en cada uno de los capítulos, así como las técnicas utilizadas y los parámetros estudiados en cada caso.

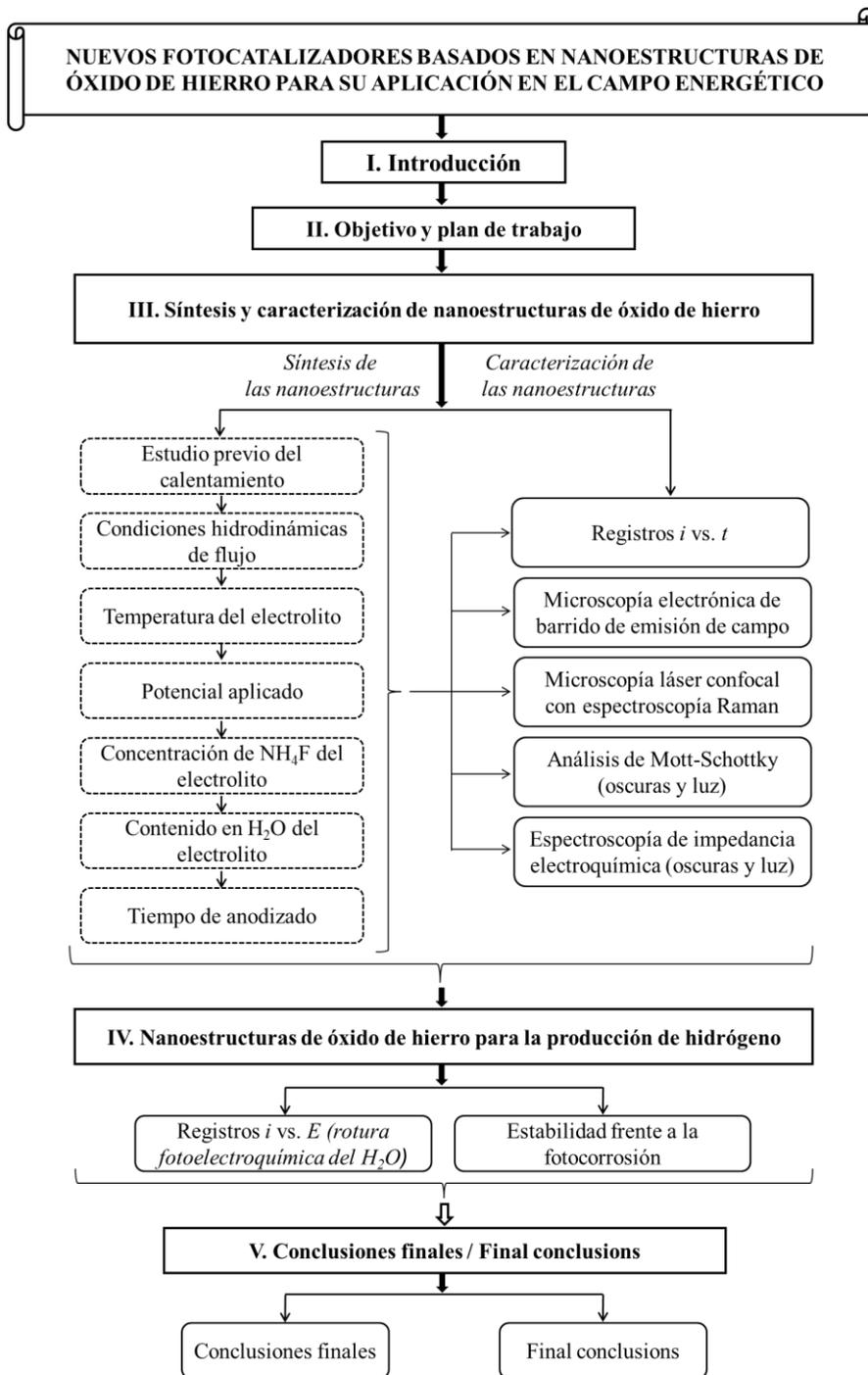


Figura II.1. Plan de Trabajo de la Tesis Doctoral.

Capítulo III

**Síntesis y caracterización de
nanoestructuras de óxido de hierro**

CAPÍTULO III

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE HIERRO

1. Introducción

La formación de nanoestructuras de óxidos metálicos para su aplicación en el campo de la fotoelectrocatalisis, puede llevarse a cabo a través de diferentes técnicas. Algunas de dichas técnicas son: electrospinning [1], electrodeposición [2], métodos sol-gel [3] y anodizado electroquímico [4], entre otras. Las nanoestructuras formadas son semiconductores donde se generan las cargas a través de la aplicación de luz solar y potencial, actuando así como fotoánodos. Las cargas generadas en los fotoánodos pueden llevar a cabo la oxidación del medio, así como pasar a través del circuito externo y llegar al cátodo para dar lugar a la reacción de reducción y formar el hidrógeno. Por tanto, se necesita que dichas nanoestructuras estén en contacto con un sustrato conductor que permita la circulación de las cargas generadas hacia el cátodo [5,6]. De este modo, el sistema electroquímico queda cerrado y puede tener lugar la formación de hidrógeno.

De entre las mencionadas técnicas de formación de nanoestructuras, la técnica del anodizado electroquímico es una técnica sencilla, que permite fabricar las nanoestructuras directamente sobre el sustrato conductor. De esta manera, el contacto eléctrico entre las nanoestructuras y el sustrato metálico es prácticamente completo, evitándose pérdidas de carga por una mala adherencia entre ambos. Además, al formar las nanoestructuras directamente sobre el metal, no es necesario un proceso posterior de unión que podría aumentar el coste global del proceso de fabricación de los fotocatalizadores [7,8]. Aparte de presentar dichas ventajas, la técnica del anodizado electroquímico es una técnica simple y económica que

permite un gran control de sus parámetros [9–13]. Por tanto, controlando los diversos parámetros del proceso, se pueden obtener nanoestructuras de óxidos metálicos con diferentes morfologías.

Para la realización de la presente Tesis Doctoral, se ha escogido el método de anodizado electroquímico para la fabricación de nanoestructuras de óxido de hierro, para ser aplicadas como fotocatalizadores en el campo fotoelectroquímico. En particular, en este apartado se procede al estudio de la influencia de diferentes parámetros del anodizado electroquímico sobre las nanoestructuras obtenidas, de modo que se caracterizarán las mismas para poder evaluar sus propiedades estructurales, electroquímicas y fotoelectroquímicas.

2. Objetivos

El presente Capítulo III, tiene como **objetivo general** sintetizar **nanoestructuras de óxido de hierro** mediante **anodizado electroquímico**, así como **caracterizarlas de forma estructural, electroquímica y fotoelectroquímica**.

Para conseguir dicho objetivo general, es necesario plantear diferentes **objetivos particulares**. El primero de los objetivos particulares, es el estudio del proceso de **anodizado electroquímico** y de cada uno de sus **parámetros**. Así pues, se variarán los diferentes parámetros del proceso (velocidad de rotación del electrodo durante el anodizado; temperatura de anodizado; potencial aplicado; composición del electrolito; tiempo de anodizado; y temperatura, velocidad y atmósfera de calentamiento durante el proceso de posanodizado), para establecer los valores más adecuados para la síntesis de nanoestructuras de óxido de hierro.

El segundo objetivo particular, es el estudio de la **morfología y estructura cristalina** de las nanoestructuras. Para ello, se utilizará la técnica de **Microscopía**

Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*), la cual permite determinar con gran precisión la morfología de las nanoestructuras, así como la **Microscopía Láser Confocal de Barrido con Espectroscopía Raman**, ya que proporciona información sobre la estructura cristalina de las muestras sintetizadas.

El tercer objetivo particular, es caracterizar las nanoestructuras de forma electroquímica y fotoelectroquímica mediante diferentes técnicas. Por una parte, se empleará la técnica de **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica** (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), pudiendo estudiar así los diferentes valores de resistencia asociados a las nanoestructuras y obtener información electroquímica del sistema. Por otra parte, se hará uso del **análisis de Mott-Schottky** (MS), para obtener información sobre el tipo de semiconductor, densidad de defectos y valores de potencial de banda plana que se asocian a las nanoestructuras estudiadas.

3. Metodología experimental

En este apartado se describe la síntesis de las nanoestructuras de óxido de hierro, así como las diferentes técnicas empleadas para su caracterización estructural, electroquímica y fotoelectroquímica.

3.1. Síntesis de nanoestructuras de óxido de hierro por anodizado electroquímico

La síntesis de las nanoestructuras de óxido de hierro se realiza por la técnica de anodizado electroquímico. Para ello, es necesario tanto un tratamiento previo de la superficie a anodizar para acondicionar la muestra, como un tratamiento posterior

al anodizado que permita la transformación de la estructura amorfa obtenida en una estructura cristalina. El proceso de posanodizado es necesario, ya que para poder emplear las nanoestructuras obtenidas como fotocatalizadores en diferentes procesos fotoelectroquímicos, se requiere una estructura cristalina [11,14–16]. En el presente subapartado, se indican los procesos a realizar, para obtener las diferentes nanoestructuras de óxido de hierro que se utilizarán durante los ensayos de la presente Tesis Doctoral.

3.1.1. Proceso de preanodizado

Las muestras que se han utilizado para la realización de los ensayos de la presente Tesis Doctoral, han sido barras cilíndricas de hierro (chemPUR) con una pureza del 99.9%, un diámetro de 0.95 cm y una longitud de 5 cm cada una, aproximadamente. Con el fin de realizar un correcto anodizado electroquímico en la superficie de las mismas, fue necesario realizar un tratamiento previo que dejara dicha superficie homogénea y libre de impurezas. Esto es debido, a que las barras provenían de un mecanizado previo que les daba las medidas necesarias, y durante el mecanizado, la superficie podía resultar ligeramente dañada.

El primer paso a realizar fue un pulido en húmedo de la superficie de las barras de hierro, con el fin de que adquirieran un aspecto similar a un acabado tipo espejo. Para ello, se empleó una pulidora automática (Struers, LaboPol-21) y lijas de carburo de silicio (Struers) de diferente granulometría. Las lijas utilizadas eran de granulometrías de 220, 500 y 4000, respectivamente, de modo que a medida que se aumentaba la granulometría de la lija, el pulido era más suave y la superficie iba quedando más lisa y homogénea.

Una vez que las muestras fueron pulidas, la superficie se sumergió en etanol en un baño de ultrasonidos (P Selecta, Ultrasons) durante 2 minutos. Este paso tuvo como fin eliminar cualquier resto orgánico que pudiera quedar en la superficie tras el

pulido. Además, el tiempo estipulado fue el necesario para limpiar la superficie de restos orgánicos, pero sin que se llegara a estropear, ya que tiempos más elevados podían resultar perjudiciales para la homogeneidad de la superficie de hierro. Tras este paso, la superficie de las barras se enjuagó con agua destilada, y se secó con nitrógeno para evitar su oxidación al contacto con el aire.

3.1.2. Anodizado electroquímico

Tras el acondicionamiento de las muestras, se procedió a la realización del proceso de anodizado electroquímico propiamente dicho. Con el fin de tener una superficie controlada sumergida en el electrolito, las muestras fueron recubiertas con teflón, dejando libre únicamente la superficie de hierro acondicionada en el preanodizado. De este modo, la superficie de cada barra sumergida, y por tanto, expuesta al electrolito durante el proceso de anodizado, fue de 0.26 cm^2 .

El anodizado electroquímico se realizó empleando un sistema de dos electrodos, actuando la barra de hierro como electrodo de trabajo, y una lámina de platino (chemPUR) como contraelectrodo. Ambos electrodos se colocaron enfrentados, situando en la parte inferior la lámina de platino y en la parte superior la superficie de hierro. La lámina de platino era cuadrada, con dimensiones de $10 \times 10 \text{ mm}$, es decir, un área de 1 cm^2 , de modo que toda la superficie del hierro estaba contrapuesta al platino. La Figura III.1 muestra un esquema del montaje del proceso de anodizado electroquímico con cada uno de los elementos presentes.

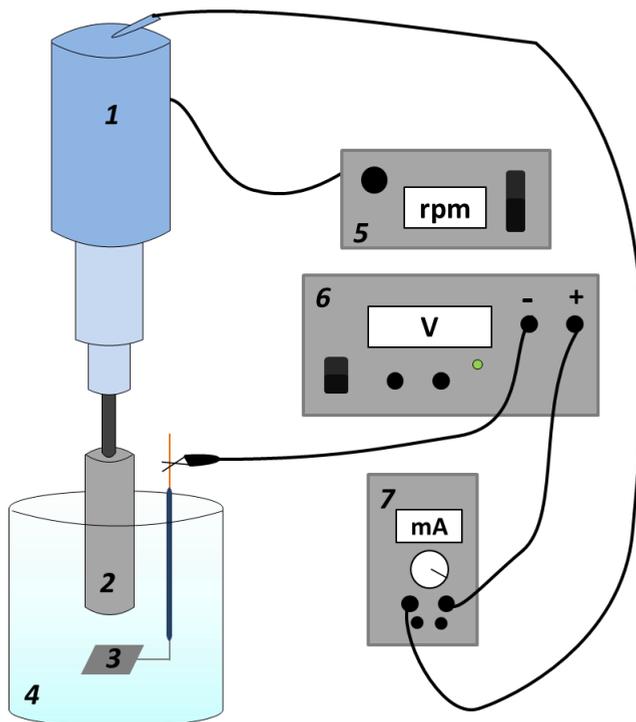


Figura III.1. Esquema del montaje experimental durante el proceso de anodizado electroquímico (1: Electrodo de disco rotatorio, 2: Barra de Fe, 3: Contraelectrodo de Pt, 4: Electrolito, 5: Controlador de velocidad, 6: Fuente de potencial y 7: Multímetro).

Tal y como muestra la Figura III.1, el electrodo de trabajo se conectó a un Electrodo de Disco Rotatorio (RDE, *Rotating Disk Electrode*) (Autolab), que a su vez, estaba acoplado tanto a un control motor de velocidades (Autolab) para poder variar la velocidad de giro del electrodo, como al polo positivo de una fuente de potencial (Elektro-Automatik) que establecía el voltaje necesario para el proceso. Del mismo modo, el contraelectrodo de platino se conectó al polo negativo de la fuente de potencial. No obstante, entre la fuente de potencial y el RDE, se conectó un multímetro (Tenma) en serie, para poder registrar los valores de densidad de corriente (i) frente al tiempo, durante el anodizado. Dichos valores se registraban mediante un ordenador conectado al multímetro.

Los electrodos se sumergieron en una disolución de etilenglicol (PanReac AppliChem) con un 3% vol. de agua destilada y 0.1 M de NH_4F (fluoruro de amonio) (Sigma-Aldrich), actuando como electrolito en el proceso de anodizado y cerrando así el circuito establecido para el proceso. No obstante, para el estudio de la influencia del contenido en agua y NH_4F , se variaron las concentraciones (tal y como se explicará más adelante en este mismo subapartado). Del mismo modo, se realizó el estudio de cada uno de los parámetros influyentes en el proceso de anodizado electroquímico, con el objetivo de conseguir obtener los valores más adecuados para la síntesis de nanoestructuras de óxido de hierro.

A continuación, se nombran y describen cada uno de los parámetros de anodizado estudiados durante la presente Tesis Doctoral, con el objetivo de encontrar aquellos valores que permitan obtener nanoestructuras de óxido de hierro con buenas propiedades fotoelectroquímicas, para ser aplicadas como fotocatalizadores en el campo energético:

- Condiciones hidrodinámicas de flujo: para el estudio de las condiciones hidrodinámicas de flujo durante el proceso de anodizado, el RDE acoplado al electrodo controlaba la velocidad de giro, tal como muestra la Figura III.1. De ese modo, las velocidades de rotación del electrodo estudiadas fueron: 0, 1000, 2000 y 3000 rpm, correspondientes a números de Reynolds de ~ 0 , 165, 325 y 490, respectivamente [17]. Para el cálculo del número de Reynolds se utilizó la ecuación (III.1). Los ensayos se realizaron a una diferencia de potencial de 50 V y 25 °C, durante 15 minutos.

$$Re = \frac{\omega \cdot \rho \cdot r^2}{\mu} \quad \text{(III.1)}$$

Donde ω es la velocidad angular y se define como $2\cdot\pi\cdot f/60$ (siendo f la velocidad de rotación en rpm), ρ es la densidad de la disolución con un valor de $1.113\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (el electrolito es prácticamente en su totalidad etilenglicol, por lo que la densidad de la disolución se puede asemejar a la del etilenglicol), r es el radio del electrodo sumergido con un valor de 0.475 cm y μ es la viscosidad absoluta de la disolución (se puede tomar la viscosidad absoluta del etilenglicol) con un valor de $0.161\text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

- Temperatura del electrolito: el control de la temperatura del electrolito durante el proceso de anodizado, se realizó mediante una celda de doble camisa conectada a un baño termostático y con tapa, para conseguir un sistema isoterma. Dicho sistema, permite el control de la temperatura mediante un baño que circula a través de la doble camisa de la celda. De este modo, el electrolito se mantiene a la temperatura deseada durante el anodizado. Las diferentes temperaturas estudiadas fueron: 25, 40, 50 y 60 °C [18]. Los ensayos se realizaron a una diferencia de potencial de 50 V durante 15 minutos, tanto en condiciones estáticas (0 rpm) como hidrodinámicas de flujo (1000 rpm). La Figura III.2, muestra un esquema del montaje utilizado durante los ensayos realizados para estudiar la influencia de la temperatura de anodizado.

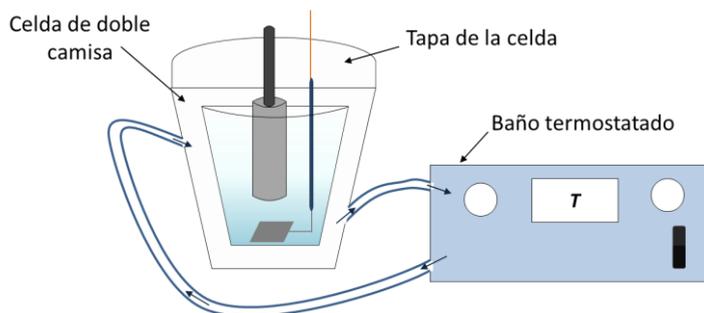


Figura III.2. Esquema del montaje experimental para el estudio de la influencia de la temperatura durante el proceso de anodizado.

- Potencial aplicado: la variación del potencial durante el estudio de su influencia, se realizó estableciendo el valor deseado en la fuente de potencial. Así pues, al aplicar dicho potencial entre ánodo y cátodo, rigurosamente se hablaría de diferencia de potencial aplicado. Sin embargo, para una redacción más ligera se hablará de potencial aplicado para referirse a dicho estudio. De este modo, los potenciales estudiados fueron: 30, 40, 50 y 60 V [19]. Los ensayos se realizaron a 25 °C durante 15 minutos, tanto en condiciones estáticas (0 rpm), como hidrodinámicas de flujo (1000 rpm).
- Concentración de fluoruro de amonio del electrolito: durante el estudio de la concentración de NH_4F , se prepararon diferentes disoluciones en base etilenglicol con 3% vol. de H_2O y variando la concentración de NH_4F : 0.015, 0.050, 0.100, 0.200 y 0.300 M. Los ensayos se realizaron a una diferencia de potencial de 50 V y a 25 °C durante 15 minutos, tanto en condiciones estáticas (0 rpm), como hidrodinámicas de flujo (1000 rpm).
- Contenido en agua del electrolito: la variación del contenido en H_2O del electrolito se realizó preparando diferentes disoluciones en base etilenglicol con 0.1 M NH_4F y diferentes cantidades de agua destilada. Los valores estudiados fueron 0, 1, 2, 3, 4 y 5% vol. de H_2O . Los ensayos se realizaron a una diferencia de potencial de 50 V y a 25 °C durante 15 minutos, tanto en condiciones estáticas (0 rpm), como hidrodinámicas de flujo (1000 rpm).
- Tiempo de anodizado: los diferentes tiempos estudiados durante el proceso de anodizado fueron: 5, 10, 15, 30 y 60 minutos. Los ensayos se realizaron a una diferencia de potencial de 50 V y a 25 °C, tanto en condiciones estáticas (0 rpm), como hidrodinámicas de flujo (1000 rpm).

Tras el proceso de anodizado electroquímico, las barras de hierro se cortaron con una micro cortadora automática (Buehler, IsoMet 4000). Este proceso fue necesario, ya que cada barra tenía una longitud de 5 cm, y sin embargo, en los ensayos posteriores, se necesitaban muestras de aproximadamente 0.5 cm de longitud para poder calentarlas en el horno y poder acoplarlas en las celdas utilizadas. Del mismo modo, cortando cada barra a la medida necesaria para los ensayos posteriores, se consigue un aprovechamiento máximo del material.

3.1.3. Proceso de posanodizado

Las nanoestructuras de óxido de hierro que se obtienen tras el proceso de anodizado electroquímico del hierro tienen una estructura amorfa, es decir, no cristalina. De este modo, dichas nanoestructuras presentan mucha recombinación de pares electrón-hueco, lo que imposibilita un buen comportamiento al ser utilizadas en aplicaciones fotoelectroquímicas. Así pues, es necesario realizar un proceso de posanodizado para transformar la estructura amorfa en una estructura cristalina, que disminuya la recombinación y permita su aplicación en el campo fotoelectroquímico [8,11,15,16].

El proceso de posanodizado consiste en un calentamiento de las muestras a temperatura, velocidad y atmósfera de calentamiento controlados. Para ello, se empleó un horno tubular horizontal (Carbolite Gero, Eurotherm) de cuarzo, el cual permitía controlar la temperatura y las rampas de calentamiento a utilizar. Además, tenía una entrada/salida de gases que permitía trabajar en diferentes atmósferas.

Durante la realización de los ensayos se trabajó con diferentes condiciones de calentamiento:

- Temperatura: se trabajó con temperaturas de 300, 400 y 500 °C.
- Velocidad de calentamiento: las rampas de calentamiento utilizadas fueron de 2, 5 y 15 °C·min⁻¹. Además, se realizaron también ensayos sin rampa de calentamiento, es decir, introduciendo las muestras directamente en el horno una vez alcanzada la temperatura deseada.
- Atmósfera: se realizó el calentamiento tanto en atmósfera de aire (oxidante, por su contenido en O₂), como en atmósfera de argón (no oxidante).

Los ensayos se realizaron durante un tiempo de calentamiento de 1 hora (tiempo durante el que la muestra está a la temperatura deseada, sin incluir el proceso de calentamiento/enfriamiento) y con enfriamiento por convección natural [20].

Durante los diferentes procesos de preanodizado, anodizado electroquímico y posanodizado, la superficie de hierro sometida a cada proceso iba cambiando sus tonalidades debido a que cambiaba su composición y estructura. El primer paso, era de una superficie de hierro heterogénea y oxidada por la humedad del ambiente, a una superficie de hierro homogénea (tras el proceso de preanodizado); a continuación, de hierro a óxido de hierro amorfo (tras el anodizado electroquímico); y finalmente, de óxido de hierro amorfo a óxido de hierro en fase cristalina (tras el proceso de posanodizado). La Figura III.3 muestra el cambio de la tonalidad de la superficie de hierro expuesta a cada proceso.



Figura III.3. Cambio en la tonalidad de la superficie de hierro tras cada proceso.

Se puede observar, que la superficie de la barra de hierro recibida por los proveedores mostraba una superficie no homogénea con imperfecciones y con óxido. Tras el preanodizado, en el cual se llevó a cabo el pulido y el baño de etanol en ultrasonidos, la superficie quedó homogénea y sin imperfecciones, teniendo la tonalidad característica del hierro sin oxidar. Una vez anodizada, la superficie cambió de color a un tono dorado, característico del óxido de hierro (Fe_2O_3) en su fase amorfa. Finalmente, tras el calentamiento de las muestras, se obtuvo una estructura cristalina cuyo tono característico era entre azul oscuro y grisáceo.

3.2. Caracterización estructural de las nanoestructuras de óxido de hierro

3.2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo permite obtener imágenes superficiales con resoluciones del orden de nanómetros. El funcionamiento es muy similar al de la microscopía electrónica de barrido, pero con mayores resoluciones.

El funcionamiento básico del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, consiste en incidir un barrido de electrones sobre la superficie de la muestra a analizar y recoger las señales emitidas para obtener información sobre la topología de dicha muestra.

En primer lugar, una fuente de emisión de campo produce y acelera haces de electrones en una columna de vacío. Estos haces de electrones son denominados *electrones primarios*. Los electrones primarios son desviados por unas lentes hacia la superficie de la muestra, para realizar un barrido completo. Cuando se produce la interacción entre los electrones primarios y la superficie de la muestra, se emiten

electrones secundarios. El ángulo y la velocidad de estos electrones secundarios aportan información sobre la topografía de la superficie estudiada.

Generalmente, la energía de los electrones secundarios emitidos es baja, por lo que son atraídos fácilmente por un detector que produce una señal eléctrica. Esta señal eléctrica se amplifica y se transforma en una imagen digital que es proyectada en la pantalla del ordenador. De este modo, se obtiene la imagen FE-SEM de la muestra estudiada, aportando información acerca de la superficie de la muestra con gran resolución [21–23].

Las nanoestructuras fueron caracterizadas morfológicamente mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (ZEISS, ULTRA55). Las imágenes se adquirieron a 10.000 y 30.000 aumentos, utilizando un voltaje de aceleración de 3 kV.

3.2.2. Microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman

El microscopio láser confocal de barrido permite un escaneo a distintas profundidades de la superficie de las muestras a analizar, pudiendo crear finalmente una estructura 3D de la muestra. La microscopía láser confocal de barrido incorpora la espectroscopía Raman, la cual proporciona información sobre la estructura cristalina de las muestras basándose en la interacción de la luz con la materia. De este modo, las nanoestructuras, las cuales presentan rugosidad y porosidad en su superficie, pueden ser estudiadas en diferentes puntos y determinar, por medio del láser confocal, la estructura cristalina en cada punto. Además, es una técnica no destructiva y que no requiere un pretratamiento de las muestras [24].

Cuando la materia es iluminada con luz monocromática pueden ocurrir tres cosas, que la luz sea reflejada, absorbida o dispersada. Esta última es en la que se basa la

técnica de espectroscopía Raman. Al iluminar una muestra con el láser, la luz monocromática puede dispersarse de dos formas: elástica o inelásticamente. La diferencia entre ambas radica en la diferencia de longitud de onda entre los fotones incidentes y dispersados. En primer lugar, cuando un fotón incide sobre la materia, excita a un electrón desde su estado vibracional hasta un estado virtual de energía, y posteriormente, dicho electrón se relaja emitiendo un fotón dispersado para volver a su estado inicial. Si efectivamente, dicho electrón vuelve a su estado vibracional inicial, se habla de *dispersión elástica* o *dispersión Rayleigh* [25,26]. La Figura III.4 muestra un esquema del comportamiento del electrón cuando se da la dispersión Rayleigh. Este tipo de dispersión es la que experimenta la mayor parte de la luz dispersada.

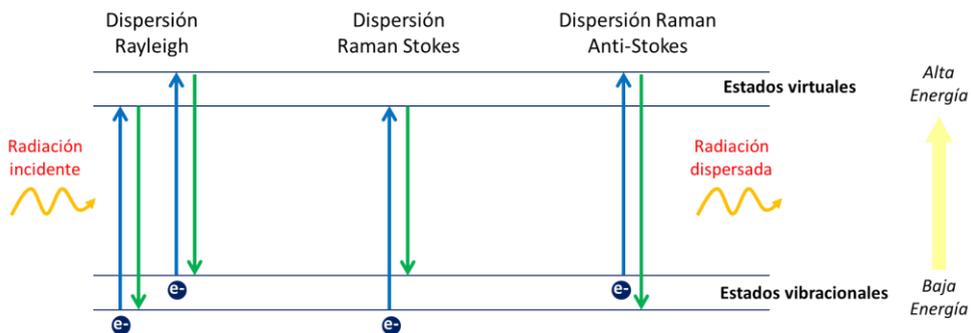


Figura III.4. Diagramas de las diferentes formas de dispersión de la luz al incidir sobre la materia.

Sin embargo, una pequeña parte de la luz es dispersada de forma inelástica, es decir, los fotones incidentes y dispersados tienen diferente longitud de onda. Esta *dispersión inelástica* también es llamada *dispersión Raman*, y puede ser *Stokes* o *Anti-Stokes*. Cuando el electrón es excitado a un estado virtual, y posteriormente, tras ser relajado, vuelve a un estado con mayor energía que el estado inicial, aparecen las líneas de *dispersión Raman Stokes*. Por otra parte, cuando el electrón se excita desde un estado vibracional inicial, y tras ser relajado, vuelve a un estado

de menor energía que el inicial, aparecen las líneas de *dispersión Raman Anti-Stokes*. La dispersión Raman Stokes incluye la transición de menores a mayores estados vibracionales de energía, lo que implica que sus bandas son más intensas que las Anti-Stokes. Por este motivo, las bandas medidas en la espectroscopía Raman son principalmente las Stokes [25,27].

Una vez se realizan las medidas de espectroscopía Raman, se obtiene lo que se denomina un *espectro Raman*. Es decir, un gráfico de intensidad Raman en función de la diferencia de frecuencia entre la radiación incidente y dispersada (dicha diferencia es denominada *desplazamiento Raman*). El espectro obtenido de la muestra se compara con patrones establecidos, para poder determinar la estructura de dicha muestra.

La estructura cristalina de las nanoestructuras sintetizadas se analizó mediante un microscopio láser confocal de barrido con espectroscopía Raman (WITec). Los espectros Raman se obtuvieron mediante un láser neón con una longitud de onda de 632 nm y con una potencia de 750 μW , aproximadamente.

3.3 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las nanoestructuras de óxido de hierro

3.3.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica no destructiva que estudia la interfase electrodo/electrolito, permitiendo así, investigar sus propiedades eléctricas, su estructura y las reacciones que tienen lugar [28,29].

Concepto de impedancia eléctrica

En primer lugar, para introducir el concepto de impedancia electroquímica se debe hablar previamente del concepto de *resistencia eléctrica* (R). La resistencia eléctrica es la propiedad de un elemento de un circuito de oponer resistencia al paso de corriente eléctrica a su través [28,30]. Esta es la relación más sencilla entre voltaje (E) y corriente (I), y se define mediante la ley de Ohm (ecuación (III.2)):

$$R = \frac{E}{I} \quad \text{(III.2)}$$

Esta relación se limita a circuitos con un único elemento, este es, el resistor ideal. Las características del resistor ideal son principalmente: que cumple la ley de Ohm a cualquier valor de corriente y potencial, que su valor de resistencia es independiente de la frecuencia, y además, que las señales de corriente alterna y potencial están en fase.

No obstante, en el mundo real existen elementos con un comportamiento mucho más complejo. Si se sustituye el resistor ideal por un condensador o inductor ideal, sus señales de corriente alterna y potencial no están en fase. Por este motivo, se utiliza un término mucho más amplio que resistencia o capacitancia puras, llamado impedancia. Así pues, la impedancia es una medida de la resistencia al paso de corriente eléctrica que opone un circuito, teniendo en cuenta las diferencias entre el potencial aplicado y la corriente de respuesta [31].

Principios de la técnica de EIS

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica que trabaja en el dominio de la frecuencia, y se basa en el principio de que una interfase puede ser considerada como un conjunto de elementos pasivos de un circuito eléctrico

(resistencia, capacitancia e inductancia). El principio de dicha técnica consiste en aplicar una perturbación eléctrica (potencial) de pequeña amplitud, a un electrodo sumergido en un electrolito, y medir la corriente de respuesta. Es importante destacar que la perturbación eléctrica se aplica cuando el sistema se encuentra en estado estacionario, ya que si el sistema no se encuentra en estado estacionario, algunos de sus parámetros pueden cambiar (temperatura, grosor de capa, etc.), lo que puede causar grandes problemas en la medida de EIS [29,30].

Otra consideración a tener en cuenta, es que las medidas de EIS son más sencillas para sistemas lineales que no-lineales, y sin embargo, la mayoría de los sistemas electroquímicos son no-lineales (es decir, el doble de potencial no da lugar al doble de corriente de respuesta). Así pues, si la señal aplicada al sistema electroquímico es de pequeña amplitud (por debajo de 10 mV según bibliografía [32,33]), el sistema se convierte en pseudo-lineal. De este modo, para las medidas de EIS, se aplica al sistema una perturbación sinusoidal de potencial (E) en función del tiempo, tal como muestra la ecuación (III.3).

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad \text{(III.3)}$$

Donde E_0 es la amplitud expresada en V, ω es la frecuencia radial expresada en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\omega=2\cdot\pi\cdot f$, siendo f frecuencia expresada en Hz) y t es el tiempo.

Y siendo el sistema considerado como pseudo-lineal, la respuesta del mismo es una señal sinusoidal de corriente (I) en función del tiempo, de diferente amplitud (I_0) y con una diferencia de fase (ϕ), tal y como se indica en la ecuación (III.4). Además, la Figura III.5 muestra los gráficos de la señal de entrada y la señal de salida con el correspondiente desfase entre ellos.

$$I = I_0 \sin(\omega t - \phi) \quad \text{(III.4)}$$

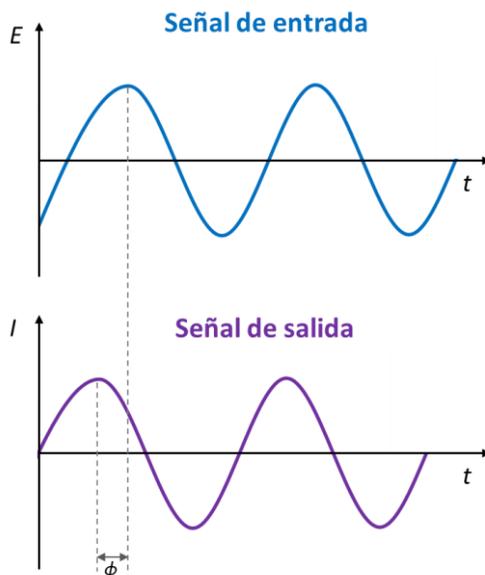


Figura III.5. Representación gráfica de las señales de entrada y salida de un sistema electroquímico en el dominio del tiempo.

Si se aplica la ley de Ohm, del cociente del potencial entre la corriente se obtiene la impedancia electroquímica (Z), tal y como se muestra en la ecuación (III.5) (siendo Z_0 la magnitud) [30,31,34].

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \phi)} \quad \text{(III.5)}$$

Aplicando la relación de Euler (ecuación (III.6), donde $j=\sqrt{-1}$) a la ecuación (III.5), se obtiene la impedancia compleja de acuerdo a la ecuación (III.7).

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j \sin\theta \quad \text{(III.6)}$$

$$Z(\omega) = \frac{E_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t - j\phi)} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi) \quad \text{(III.7)}$$

Así pues, se expresa la impedancia con su parte real y su parte imaginaria (ver ecuaciones (III.8) y (III.9)).

$$Z_{Re} \equiv Z' = Z_0 \cos \omega t \quad \text{(III.8)}$$

$$Z_{Im} \equiv Z'' = Z_0 \sin \omega t \quad \text{(III.9)}$$

Representación gráfica de resultados

Los datos obtenidos mediante la técnica de EIS, son representados en varios gráficos que permiten el análisis de los mismos y la extracción de conclusiones sobre los materiales estudiados. Estos son, el gráfico de Nyquist y los gráficos de Bode (Bode-fase y Bode-Módulo).

En primer lugar, el gráfico de Nyquist (también conocido como gráfico Cole-Cole) es uno de los más utilizados para el estudio de parámetros como la resistencia del electrolito (R_s), la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}), etc. En este gráfico se representa la parte imaginaria de la impedancia (término capacitivo o inductivo) frente a la parte real de la misma (término resistivo). De este modo, se obtiene una serie de puntos que forman un semicírculo (o varios, según la complejidad del sistema estudiado) asociado a una constante de tiempo (o varias, según el número de semicírculos que aparezcan). No siempre es observable el semicírculo completo, pero sus dimensiones aportan información sobre el material estudiado. Así, el corte de la parte izquierda del semicírculo (obtenida a altas frecuencias) con el eje de

abscisas aporta el valor de R_s , mientras que el diámetro del semicírculo indica el valor de R_{tc} [29–31].

De esta manera, la representación de los datos en un amplio rango de frecuencias permite obtener configuraciones típicas según los mecanismos electroquímicos presentes, sin embargo, no se puede obtener en qué rango de frecuencias se trabaja en cada momento debido a la configuración del propio gráfico. Cabe destacar, que para la correcta obtención de la configuración electroquímica que se estudia, es necesario asemejar los datos a un circuito eléctrico equivalente. De este modo, se pueden realizar simulaciones de los datos para obtener los valores característicos del circuito, y por tanto, los valores característicos del sistema electroquímico que se está estudiando. La Figura III.6, muestra un ejemplo de un gráfico de Nyquist y su circuito eléctrico equivalente, compuesto por una resistencia en serie con un conjunto condensador-resistencia en paralelo. Este es el sistema más sencillo en el que aparece una única constante de tiempo.

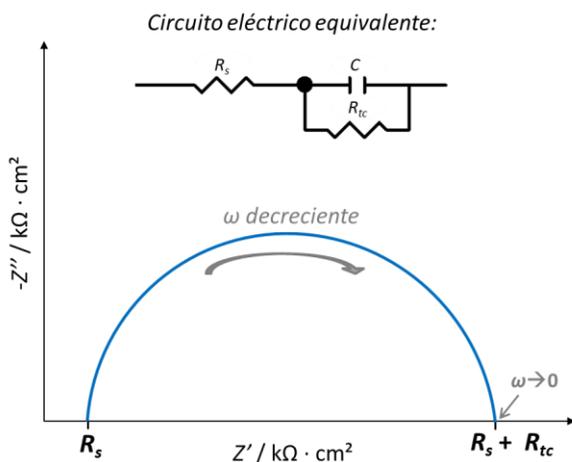


Figura III.6. Ejemplo de gráfico de Nyquist.

Por otra parte, los gráficos de Bode son una representación de los datos en el dominio de la frecuencia. El gráfico de Bode-módulo representa el logaritmo del módulo de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia, mientras que el gráfico de Bode-fase es una representación del ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia [29–31]. La Figura III.7 muestra un ejemplo de los gráficos de Bode.

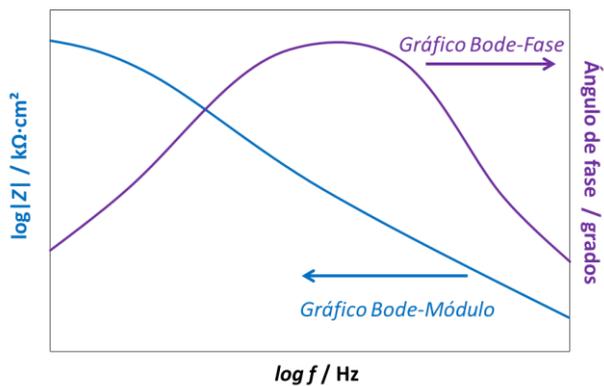


Figura III.7. Ejemplo de diagramas Bode-Fase y Bode-Módulo.

Al ser una representación en el dominio de la frecuencia, se puede estudiar el cambio de las propiedades electroquímicas en función de la frecuencia a la que se adquieren los datos. Del mismo modo que ocurre en el gráfico de Nyquist, en el gráfico de Bode-fase aparecen uno o varios semicírculos asociados a las diferentes constantes de tiempo del sistema.

Validación de los datos experimentales

Para poder validar los datos experimentales obtenidos de EIS, se han de cumplir las siguientes condiciones básicas:

- Estabilidad → El sistema no varía con el tiempo y vuelve a su estado estacionario al eliminar la perturbación.
- Linealidad → El sistema cumple la ley de Ohm.
- Causalidad → La respuesta del sistema se debe únicamente a la perturbación aplicada y no a otros factores.
- Finito → La impedancia debe ser una función continua, y tomar valores finitos para todo el rango de frecuencias $[0, \infty]$.

Para comprobar que se cumplen las premisas anteriores, se utilizan las transformaciones de Kramers-Kronig (K-K) [29,33,35,36]:

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad \text{(III.10)}$$

$$Z'(\omega) = Z'(0) + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\left(\frac{\omega}{x}\right)Z''(x) - Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad \text{(III.11)}$$

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad \text{(III.12)}$$

Por tanto, si el error entre los datos y las transformadas K-K es pequeño, se puede considerar que los datos experimentales quedan validados.

Condiciones experimentales

Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica se realizaron en una celda electroquímica con configuración de tres electrodos, donde la nanoestructura actuaba como electrodo de trabajo, una punta de platino (Pt) como contraelectrodo y un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) (3M KCl) como referencia. La disolución de trabajo fue 1 M KOH, y el área de la nanoestructura expuesta a dicha disolución de 0.26 cm².

Las medidas se realizaron con un potenciostato (Autolab, PGSTAT302N), tanto a potencial a circuito abierto (OCP, *Open Circuit Potential*) como a 0.35 V (vs. Ag/AgCl). El rango de frecuencias de adquisición de datos fue de 100 kHz a 10 mHz, con una amplitud de 0.01 V. Los ensayos se realizaron tanto a oscuras como en condiciones de iluminación solar simulada AM 1.5 (100 mW·cm⁻²) utilizando un simulador solar (LOT, LSE-340/850.27B). La celda electroquímica estaba situada dentro de una caja metálica de cobre que actuaba como jaula de Faraday para evitar descargas eléctricas mediante el apantallamiento eléctrico y para evitar la exposición a la luz ambiental y el ruido electromagnético exterior. La Figura III.8 muestra una imagen de la configuración empleada. Previamente a la realización de las medidas de impedancia, las muestras se dejaron a las condiciones de ensayo (OCP/potencial y/o oscuridad/iluminación) durante 30 minutos para alcanzar el estado estacionario del sistema.

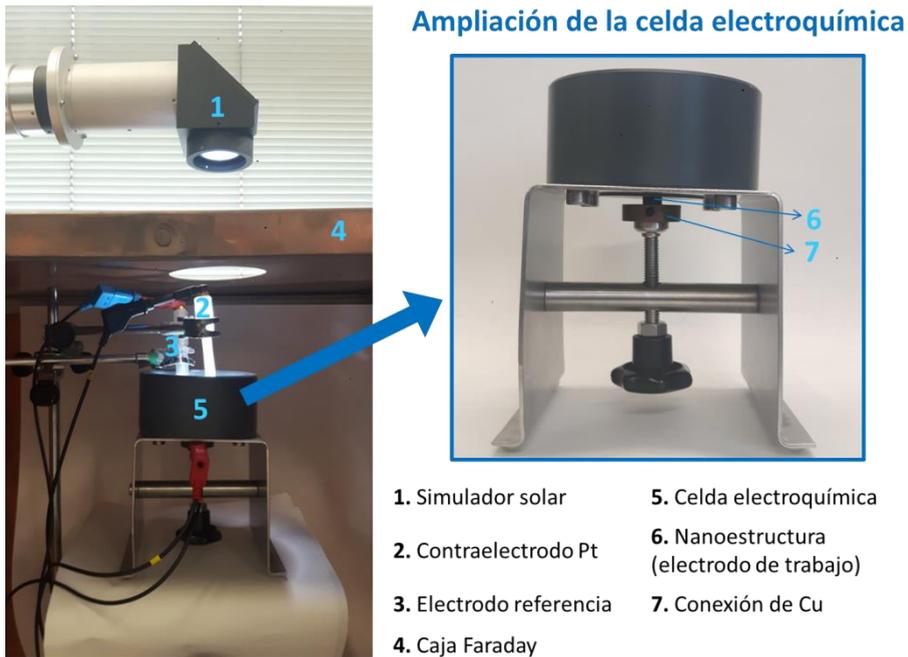


Figura III.8. Simulador solar y celda electroquímica empleados para los ensayos electroquímicos y fotoelectroquímicos.

3.3.2. Análisis de Mott-Schottky

Tipos de semiconductores

Las propiedades de un semiconductor vienen marcadas principalmente por su estructura electrónica. Considerando la cantidad de átomos como infinita, en lugar de hablar de átomos se utiliza el concepto de *bandas de energía*. Cada banda de energía está compuesta por diferentes orbitales atómicos de los átomos individuales. Además, al considerar la diferencia entre los orbitales moleculares dentro de las bandas de energía suficientemente pequeña, se consideran las bandas de energía como *niveles de energía* continuos.

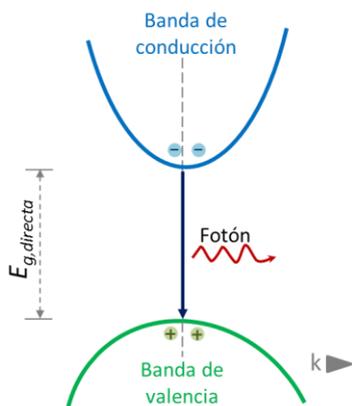
Las bandas de energía que más interés suscitan para el estudio de las propiedades de los semiconductores, son el nivel más alto de energía ocupado (*banda de valencia*, E_V) y el nivel más bajo de energía vacío (*banda de conducción*, E_C). La diferencia entre estas dos bandas se denomina *energía de banda prohibida* (E_g , *Band Gap Energy*) [37,38].

Según la anchura de banda prohibida del material se pueden distinguir tres tipos de materia:

- Aislantes: la anchura de banda prohibida es suficientemente grande como para que los electrones que ocupan la banda de valencia no puedan excitarse hasta la banda de conducción.
- Semiconductores: la anchura de banda prohibida no es tan grande como la de los aislantes, por tanto, los electrones pueden ser excitados desde la banda de valencia hasta la de conducción.
- Conductores: las bandas de valencia y de conducción están prácticamente superpuestas, por lo que se podría decir que la anchura de banda prohibida es prácticamente nula.

Además, según el tipo de estructura de las bandas se puede diferenciar entre energía de banda prohibida directa o indirecta. Se habla de E_g directa cuando en el diagrama de energía frente al momento cristalino (k), los electrones situados en el mínimo de la banda de conducción tienen el mismo momento que los situados en el máximo de la banda de valencia. Sin embargo, si el momento es diferente, se habla de E_g indirecta. Así pues, para la recombinación entre electrón-hueco, en el caso de que el material presente E_g directa, únicamente se emite un fotón. Mientras que si el material presenta E_g indirecta, además de la emisión de un fotón durante la recombinación, también sería necesario al menos un fonón para conservar el momento cristalino [39–42]. La Figura III.9 ilustra la estructura de bandas descrita para materiales con energía de banda prohibida directa e indirecta.

Energía de banda prohibida directa



Energía de banda prohibida indirecta

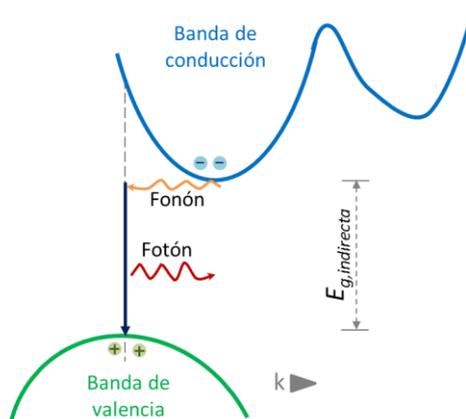


Figura III.9. Estructura de bandas de materiales con energía de banda prohibida directa e indirecta.

En un semiconductor, los electrones pueden ser excitados de la banda de valencia a la de conducción (dejando así, un *hueco* de carga positiva en la banda de valencia) de forma térmica, fotoquímica o mediante la inclusión de elementos externos en la estructura (proceso denominado *dopado*). Al realizar un dopado de la estructura, se añaden niveles intermedios de energía entre la banda de valencia y de conducción, de forma que se facilita la movilidad de los electrones. Si el semiconductor no ha sido dopado se habla de *semiconductor intrínseco* (ver Figura III.10). Sin embargo, cuando el semiconductor sí que ha sido dopado con elementos externos se habla de *semiconductor extrínseco* (ver Figura III.11). Dentro de la categoría de los semiconductores extrínsecos existen, a su vez, dos subcategorías: semiconductores de *tipo n* y semiconductores de *tipo p*. El primer tipo de semiconductores, tiene como portadores de carga mayoritarios los electrones (*donantes de carga*). A su vez, los semiconductores de tipo p tienen como portadores de carga mayoritarios los huecos (*aceptores de carga*) [37].

Nivel de Fermi

Como se ha comentado anteriormente, los electrones pueden excitarse y pasar a ocupar niveles de energía superiores. Así pues, se denomina *nivel de Fermi* (E_F) a aquel nivel de energía donde existe un 0.5 de probabilidad de ocupación por los electrones. Por tanto, en un semiconductor intrínseco, dicho nivel de Fermi se encontraría justo en el punto intermedio entre la banda de valencia y la de conducción (tal como se muestra en la Figura III.10).

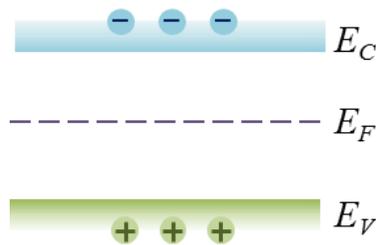


Figura III.10. Estructura de un semiconductor intrínseco.

Sin embargo, cuando el semiconductor está dopado, el nivel de Fermi se desplaza respecto a dicho punto intermedio. Cuando el semiconductor es de tipo n, el nivel de Fermi se encuentra próximo a la banda de conducción, mientras que para un semiconductor de tipo p se sitúa próximo a la banda de valencia [37,38]. La Figura III.11 muestra la distribución de los niveles de energía para ambos tipos de conductores, donde *A* se refiere a aceptores de carga y *D* a donantes de carga.

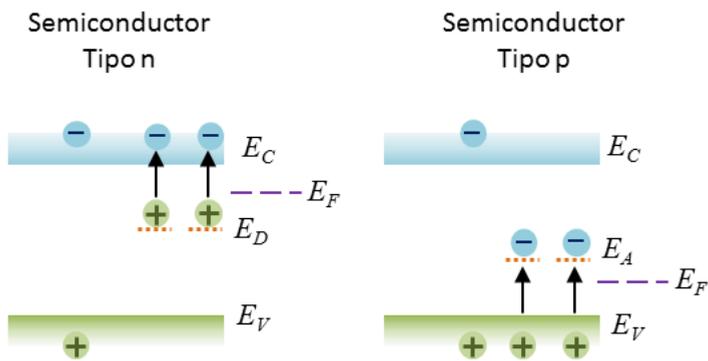


Figura III.11. Distribución de los niveles de energía para semiconductores de tipo n y tipo p.

Interfase electrodo-electrolito

Cuando un semiconductor se sumerge en un electrolito, debe haber un equilibrio entre sus fases, es decir, su potencial electroquímico debe ser el mismo. La disolución viene caracterizada por el potencial redox del electrolito, mientras que el potencial redox del semiconductor viene marcado por su nivel de Fermi. Por tanto, si ambos potenciales no están igualados, existe un desplazamiento de cargas para alcanzar el equilibrio. Estas cargas se encuentran en la denominada *región de carga espacial*. Así, existen dos zonas que son: la doble capa interfacial y la doble capa de carga espacial.

Si el semiconductor es de tipo n, el nivel de Fermi se encuentra por encima del potencial redox del electrolito, por tanto, existe una transferencia de los electrones desde el electrodo a la disolución. Así, el potencial redox de la disolución no se modificará prácticamente, mientras que en la región de carga del semiconductor aparecerá una carga neta positiva. De este modo, a medida que se profundice en el semiconductor alejándose de la interfase, las bandas serán más negativas. Esto produce un doblamiento de bandas (en particular, se doblan hacia arriba con respecto al potencial del seno del semiconductor). Debido a que los electrones

(portadores de carga para un semiconductor tipo n), se eliminan de la región de carga espacial, se habla de que dicha región se encuentra en *condiciones de agotamiento*.

En cambio, cuando el semiconductor es de tipo p, el nivel de Fermi se encuentra por debajo del potencial redox del electrolito, por lo que en este caso los electrones pasan del electrolito al electrodo produciéndose también un doblamiento de bandas, pero en este caso hacia abajo respecto al potencial del seno del semiconductor. Del mismo modo, debido a que los huecos se eliminan de la región de carga espacial, se habla de que dicha región se encuentra en *condiciones de agotamiento* [43–45]. La Figura III.12 muestra el doblamiento de capas que se produce para un semiconductor tipo n y otro de tipo p que se encuentran sumergidos en una disolución y en equilibrio.

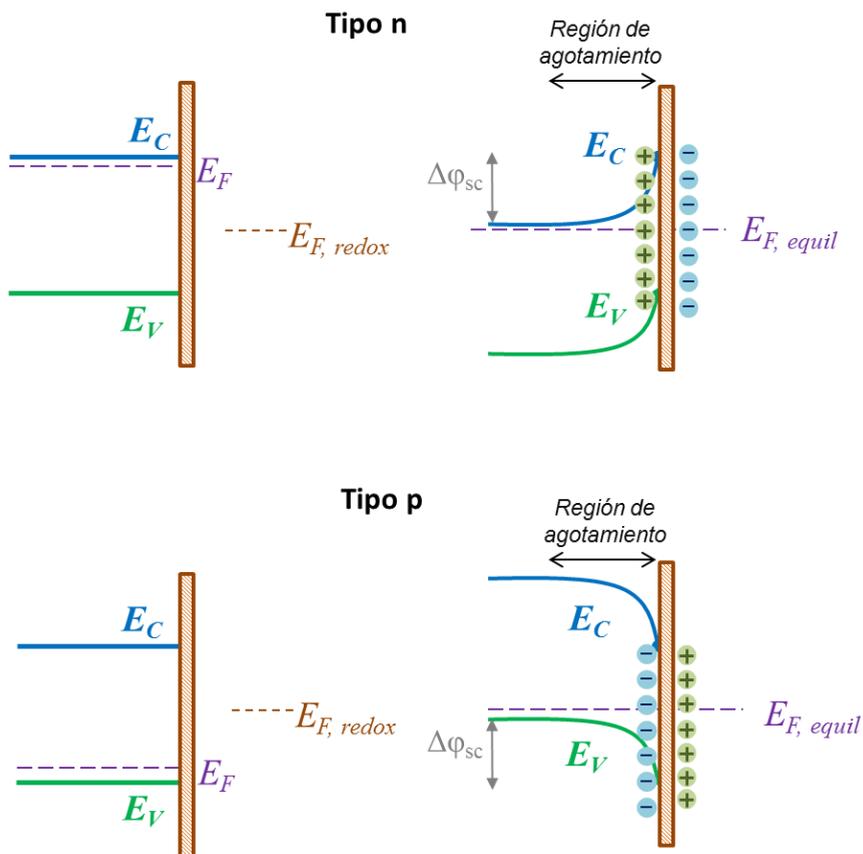


Figura III.12. Doblamiento de capas para semiconductores de tipo n y tipo p.
 $\Delta\phi_{sc}=[E_F-E_{F,redox}]/e$.

Influencia del potencial aplicado sobre las bandas de energía

El potencial aplicado modifica el nivel de Fermi dando lugar a tres opciones posibles (ver Figura III.13 y Figura III.14):

- A un potencial aplicado determinado, el nivel de Fermi está igualado al potencial redox de la disolución, y por tanto, no existe transferencia de carga ni agotamiento de la región espacial de carga. A este potencial se le

llama *potencial de banda plana* (E_{FB}). La ecuación (III.13) define el potencial de banda plana en función del potencial aplicado (E) y la diferencia de potencial en la región de carga espacial del semiconductor cuando éste se encuentra sumergido en una disolución ($\Delta\phi_{SC}$) [43,44]:

$$\Delta\phi_{SC} = E - E_{FB} \quad \text{(III.13)}$$

- Cuando el potencial aplicado es mayor que el E_{FB} para semiconductores de tipo n, o menor que el E_{FB} para los de tipo p, las regiones de carga espacial se encuentran en *condiciones de agotamiento*.
- Cuando el potencial aplicado es menor que el E_{FB} para semiconductores de tipo n, o mayor que el E_{FB} para semiconductores de tipo p, las regiones de carga espacial se encuentran en *condiciones de acumulación*.

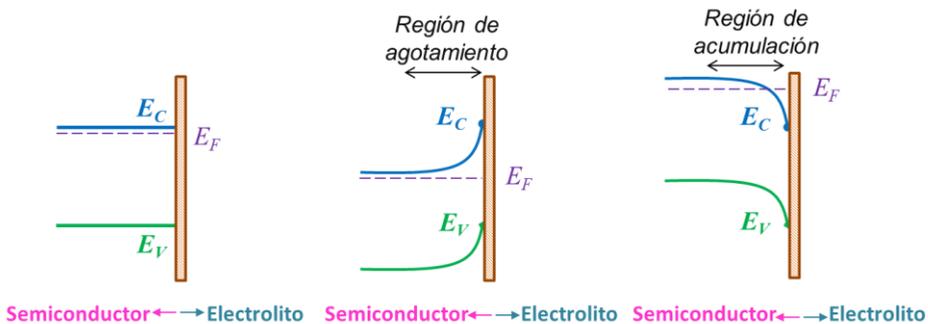


Figura III.13. Efecto del potencial sobre las bandas de energía en un semiconductor tipo n.

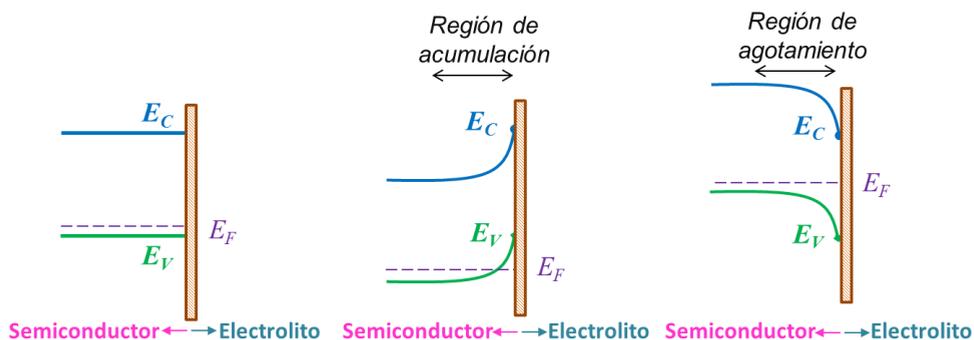


Figura III.14. Efecto del potencial sobre las bandas de energía en un semiconductor tipo p.

Análisis de Mott-Schottky

La formación de una capa pasiva de óxido en la superficie de un metal sigue un comportamiento de semiconductor que se puede describir mediante el análisis de Mott-Schottky. Dicho análisis permite determinar el tipo de semiconductor (tipo n o tipo p) que se está estudiando, el valor del potencial de banda plana y la densidad de donantes (defectos en su estructura).

El análisis de Mott-Schottky se basa en el estudio de la capacitancia. Se entiende por capacitancia una medida de la cantidad de energía eléctrica almacenada para una diferencia de potencial aplicado. La ecuación (III.14) muestra la ecuación característica de Mott-Schottky [38,41,46,47]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{1}{C_{SC}^2} \approx \frac{2}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot e \cdot A \cdot N_q} \cdot \left(E - E_{FB} - \frac{k \cdot T}{e} \right) \quad \text{(III.14)}$$

Donde C es la capacitancia total, C_H la capacitancia de la capa Helmholtz, C_{SC} la capacitancia del semiconductor en la región de carga espacial, ϵ_r la constante dieléctrica del semiconductor estudiado, ϵ_0 la constante de permisividad a

vacío ($8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$), e la carga del electrón ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), A el área de la superficie del semiconductor estudiado, N_q la densidad defectos (N_D si es densidad donantes o N_A si es de aceptores), E el potencial aplicado, E_{FB} el potencial de banda plana, k la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), y T es la temperatura absoluta.

Cabe destacar que existen dos capacitancias a tener en cuenta, que son la capacitancia de la capa Helmholtz o de la doble capa, y la capacitancia del semiconductor en la región de carga espacial. La capacitancia de la región de carga espacial es mucho menor que la de la doble capa, por tanto, el término $1/C_H$ es despreciable frente al término $1/C_{SC}$ [46].

Para la determinación de los parámetros mencionados anteriormente, se utiliza el gráfico de Mott-Schottky, que se basa en la representación de $1/C^2$ frente al potencial aplicado. De la visualización del gráfico se puede obtener el tipo de semiconductor estudiado. Es decir, si la pendiente es positiva, se trata de un semiconductor de tipo n, mientras que si es negativa, se trata de un semiconductor de tipo p [48–50]. Además, se puede obtener el valor del potencial de banda plana mediante la extrapolación de la zona lineal del gráfico hasta su corte con el eje de abscisas [44,49]. La Figura III.15 muestra un ejemplo de dos gráficos de Mott-Schottky característicos de semiconductores de tipo n y de tipo p, respectivamente.

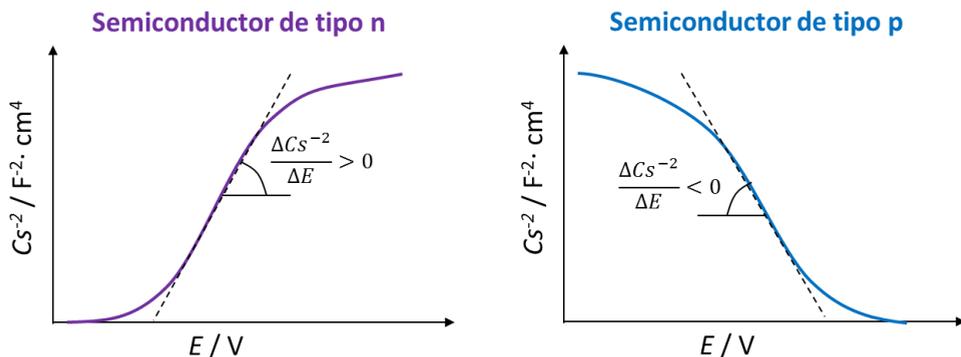


Figura III.15. Gráficos del análisis de Mott-Schottky característicos de semiconductores de tipo n y de tipo p.

Otro parámetro a determinar es la *densidad de donantes/aceptores* (según se trate de un semiconductor de tipo n o de tipo p), que se obtiene mediante extrapolación de $C = 0$ (ver ecuación (III.15)) [38,51].

$$N_{A/D} = \frac{2}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot e \cdot \theta} \quad \text{(III.15)}$$

Donde N_q la densidad defectos (N_D si es densidad donantes o N_A si es de aceptores), ϵ_r la constante dieléctrica del semiconductor estudiado, ϵ_0 la constante de permisividad a vacío ($8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$), e la carga del electrón ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), y θ la pendiente de la zona lineal del gráfico de Nyquist (obtenido del análisis de Mott-Schottky).

Hay que tener en cuenta, que la capacitancia se calcula a partir de medidas de impedancias y suponiendo que el circuito equivalente del modelo es una resistencia y una capacitancia en serie, siendo dicha capacitancia calculada mediante el término imaginario de la impedancia (Z'') de acuerdo a la ecuación (III.16) [30].

$$Z'' = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot C} \quad \text{(III.16)}$$

Condiciones experimentales

Los ensayos de Mott-Schottky se realizaron en una celda electroquímica (ver Figura III.8) con una configuración de tres electrodos, donde la nanoestructura actuaba como electrodo de trabajo, una punta de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) como referencia. La disolución de trabajo fue 1 M KOH, y el área de la nanoestructura expuesta a dicha disolución fue de 0.26 cm².

Las medidas se realizaron con un potenciostato, variando el potencial desde el valor de OCP en dirección negativa a una velocidad de barrido de 28 mV·s⁻¹, con una amplitud de señal de 0.01 V. Los ensayos se realizaron a una frecuencia de 5 kHz, tanto a oscuras como en condiciones de iluminación solar simulada AM 1.5 (100 mW·cm⁻²) utilizando un simulador solar. La configuración utilizada se muestra en la Figura III.8.

4. Discusión de resultados

Este apartado de la presente Tesis Doctoral, se centra en la discusión de los resultados obtenidos durante la formación de nanoestructuras de óxido de hierro por anodizado electroquímico, para su aplicación como fotocatalizadores en el campo energético. Se analizaron diferentes parámetros influyentes en el proceso de anodizado durante la formación de las nanoestructuras, para determinar aquellos valores que mejoren el comportamiento de las mismas para ser utilizadas en el campo de la fotocatalisis.

En particular, se estudiaron los siguientes parámetros relativos a la síntesis de los fotocatalizadores:

1. Condiciones hidrodinámicas de flujo durante el anodizado
2. Temperatura del electrolito durante el anodizado
3. Potencial aplicado durante el anodizado
4. Contenido en H₂O y en NH₄F del electrolito utilizado durante el anodizado
5. Tiempo de anodizado
6. Temperatura, velocidad y atmósfera de calentamiento durante el proceso de posanodizado

El proceso de anodizado electroquímico, genera nanoestructuras que presentan una estructura amorfa. Esta estructura amorfa, no permitiría que las nanoestructuras fueran evaluadas electroquímica o fotoelectroquímicamente, ni que fueran aplicadas como fotocatalizadores. Por lo tanto, es necesario un calentamiento de las nanoestructuras obtenidas tras el anodizado, para poder transformar la estructura amorfa en una estructura cristalina [8,11,15,16]. De este modo, las nanoestructuras cristalinas sí que pueden ser caracterizadas y aplicadas como fotocatalizadores en el campo energético.

Por este motivo, en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, el primer paso ha de ser un estudio previo de las nanoestructuras que permita la obtención de una estructura cristalina. Dicho estudio se trata de un calentamiento a temperatura, velocidad y atmósfera controladas (que se correspondería con el punto 6 de los parámetros estudiados para la síntesis de los fotocatalizadores), para poder transformar la estructura de las muestras, de amorfa a cristalina. De este modo, se podrá realizar posteriormente la caracterización y aplicación de las nanoestructuras, y por ende, la evaluación de los distintos parámetros de anodizado electroquímico. Por todo lo comentado, el primer punto de la discusión de resultados es un estudio

previo del proceso de calentamiento de las nanoestructuras anodizadas, para formar nanoestructuras cristalinas ordenadas. Tras el mismo, se determinarán la temperatura, velocidad y atmósfera de calentamiento, necesarias para poder estudiar cómo influyen los parámetros del proceso de anodizado sobre las propiedades estructurales, electroquímicas y fotoelectroquímicas de las nanoestructuras.

4.1. Estudio previo de las nanoestructuras

Como se ha comentado, las nanoestructuras obtenidas presentan una estructura amorfa que imposibilita su utilización como fotocatalizadores en aplicaciones fotoelectroquímicas. Por este motivo, se debe realizar un calentamiento posterior al anodizado (tratamiento de posanodizado), que permita la obtención de una estructura cristalina.

4.1.1. Formación de las nanoestructuras

Durante el proceso de anodizado electroquímico de las barras de hierro para la formación de las nanoestructuras, se registró la densidad de corriente frente al tiempo para obtener la curva característica de dicha formación. A través de la curva del proceso de anodizado, se puede intuir qué tipo de nanoestructuras se esperan obtener. La Figura III.16 muestra la curva del registro obtenida durante el anodizado del hierro a 50 V durante 15 minutos, y se puede observar que la curva presenta la forma característica de una formación nanotubular. Así, se observaron las tres zonas características de la formación de nanotubos de óxido de hierro, por lo que se esperaba que las nanoestructuras obtenidas tuvieran morfología tubular.

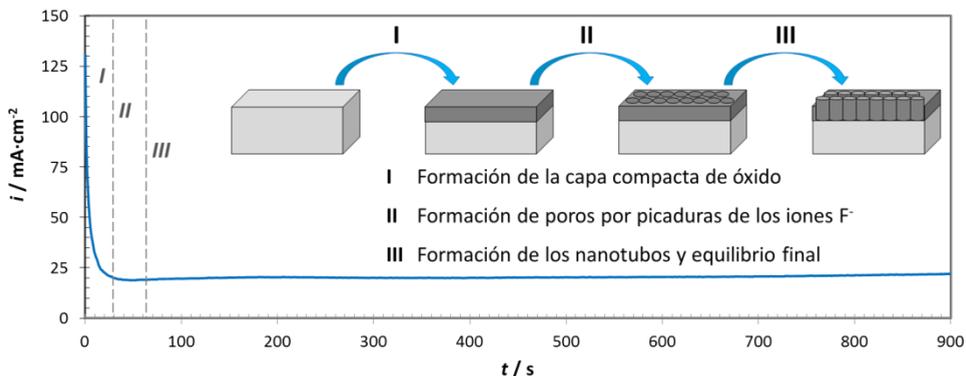
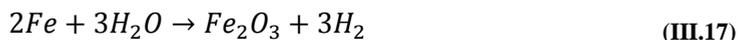


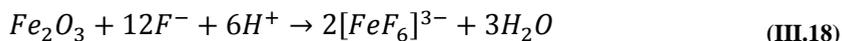
Figura III.16. Registros de la densidad de corriente frente al tiempo, durante el anodizado electroquímico del hierro a 50 V durante 15 minutos. Se indican las tres zonas características de la curva de formación.

Durante los primeros segundos (etapa I), la curva muestra un descenso rápido de la densidad de corriente desde $130 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ hasta menos de $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, aproximadamente. Este descenso, se asocia a una mayor resistencia opuesta por parte de la estructura, lo que dificulta el paso de corriente eléctrica a su través. Esto se debe, a que durante los primeros segundos del anodizado electroquímico del hierro, se forma una capa compacta de óxido de hierro (Fe_2O_3). Dicho óxido es aislante, y por tanto, los electrones tienen dificultad para atravesar la capa y circular a través del circuito eléctrico hasta ser medidos. La ecuación (III.17) describe la formación de dicha capa compacta.



A continuación, en la Figura III.16 se observa un ligero aumento de la densidad de corriente (etapa II). Dicho aumento, se asocia con la acción de los iones fluoruro (F^-) al potencial aplicado, que producen pequeñas picaduras en la capa compacta, dando lugar a una estructura porosa que facilita el paso de corriente a su través. De este modo, la resistencia disminuye ligeramente y, por tanto, la densidad de

corriente registrada aumenta. Este proceso es rápido, y la ecuación que describe la picadura de la capa compacta por los F^- a través de la formación del complejo $[FeF_6]^{3-}$, es la ecuación (III.18).



En la última etapa del proceso (etapa III), continúa la disolución de la capa compacta y la repulsión catión-catión, dando lugar a la formación de una estructura tubular. Finalmente, se alcanza el equilibrio entre la formación de la nueva capa compacta y su disolución por la acción de los fluoruros, deteniéndose así la formación nanotubular [4,12,16,52]. La Figura III.16 muestra que el registro de densidad de corriente frente al tiempo de anodizado es constante a partir de la última etapa. Tras los 15 minutos de anodizado, se consideran formadas las nanoestructuras tubulares.

4.1.2. Caracterización estructural

4.1.2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico se observaron en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, para determinar la morfología obtenida a gran resolución. La Figura III.17a muestra la imagen de la parte superior de las nanoestructuras, donde se observan las aberturas superiores de los tubos. Esta morfología está relacionada con las curvas del registro de la densidad de corriente frente al tiempo, las cuales marcaban un comportamiento característico de la formación de nanotubos. Además, en la Figura III.17b se muestra la sección transversal de las nanoestructuras, confirmando así la presencia de dicha estructura tubular. Las nanoestructuras alcanzaron una longitud de $1\mu m$

aproximadamente, y un diámetro exterior de 70-85 nm con una anchura de la pared tubular de ~30 nm.

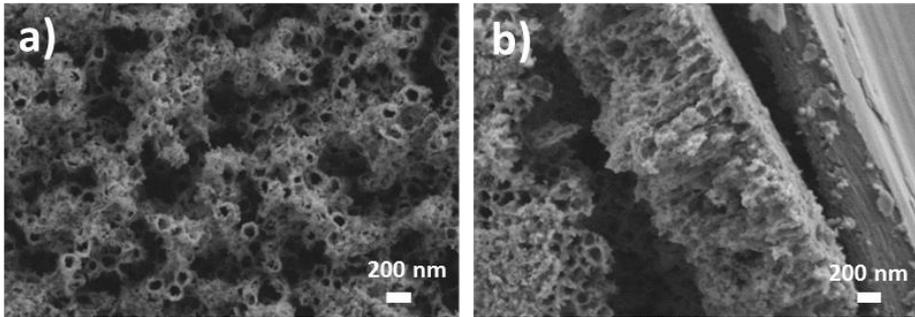


Figura III.17. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras de óxido de hierro tras el anodizado electroquímico a 50 V durante 15 minutos.

Como se ha comentado anteriormente, las nanoestructuras sintetizadas tenían una estructura amorfa, y fue necesario transformarla en una estructura cristalina para poder ser utilizadas como fotocatalizadores. Para ello, se calentaron las nanoestructuras en aire a diferentes temperaturas: 300, 400 y 500 °C. La Figura III.18 muestra las secciones transversales de las diferentes nanoestructuras que se obtuvieron tras el tratamiento térmico, a cada una de las **temperaturas de calentamiento** estudiadas.

En la Figura III.18a, se observa la morfología obtenida tras calentar las nanoestructuras a una temperatura de 300 °C. Si se compara dicha morfología con la obtenida directamente tras el anodizado electroquímico, es decir, antes del tratamiento de calentamiento (Figura III.17b), se puede observar que las nanoestructuras son similares, aunque tras el calentamiento, la parte superior de las nanoestructuras adquirió una morfología de nanoesponja. Esto fue debido, a que la temperatura no era lo suficientemente alta como para cambiar de forma

considerable toda la nanoestructura, y el cambio simplemente afectó a la parte superior de las muestras.

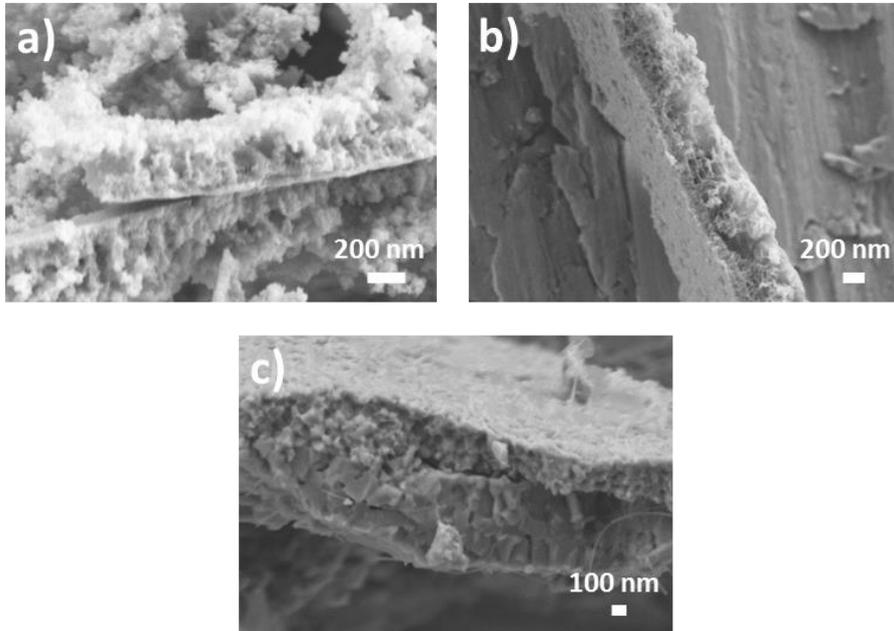


Figura III.18. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras tras el proceso de calentamiento a 300 (a), 400 (b) y 500 °C (c).

Cuando la temperatura aumentó hasta 400 °C (ver Figura III.18b), apareció un cambio en la nanoestructura, diferenciándose ligeramente dos capas. La primera de ellas (capa inferior) era tubular, mientras que la capa superior tenía morfología de nanoesponja. Por último, cuando la temperatura de calentamiento fue de 500 °C, la morfología de las nanoestructuras adquirió una nueva estructura de bicapa con las dos capas claramente diferenciadas (ver Figura III.18c), y más compacta que en el caso del calentamiento a 400 °C. Además, la capa superior de nanoesponjas que aparecía a 400 °C, se convirtió en una capa de nanoesferas cuando la temperatura fue de 500 °C. De este modo, al calentar a 500 °C, la estructura que se obtuvo tenía

una morfología de bicapa, formada por una capa inferior con estructura tubular compacta, y una capa superior formada por pequeñas nanoesferas.

La nueva nanoestructura de bicapa puede ser beneficiosa para aplicaciones energéticas, ya que combina las buenas propiedades fotocatalíticas de las nanoesferas, junto con la mejora del transporte electrónico que proporcionan los nanotubos crecidos directamente sobre el sustrato metálico y en contacto con las nanoesferas [9]. Así, las nanoesferas tienen elevada área superficial, lo que permite captar de forma efectiva la luz solar y generar pares electrón-hueco [53]. La capa nanotubular, por su parte, minimiza algunos de los inconvenientes que presenta el óxido de hierro, ya que con sus paredes finas, permite que los huecos fotogenerados puedan salir rápidamente de la nanoestructura y llegar a la disolución a pesar de su corta longitud de difusión. Además, los electrones son dirigidos por los nanotubos hasta el sustrato metálico, superando así su poca movilidad de carga y la alta probabilidad de recombinación existente durante el trayecto [10,54,55]. De este modo, los huecos (h^+) salen a la interfase nanoestructura-disolución para oxidar al medio, mientras que los electrones (e^-) pasan al sustrato metálico, para circular a través del circuito eléctrico hacia el cátodo y llevar a cabo la reducción del medio.

Una vez establecida la temperatura de calentamiento de 500 °C, se procedió a estudiar la **velocidad de calentamiento**. Para ello, se calentaron las nanoestructuras en aire a 500 °C y a diferentes velocidades. Se estudiaron velocidades de 2 y 15 °C·min⁻¹, y además, se introdujo una muestra directamente en el horno tras alcanzar los 500 °C. En este último caso, se comprobó que la nanoestructura, que se introdujo directamente en el horno tras alcanzar la temperatura deseada, se estropeó por completo. Esto fue debido, a que el cambio de temperatura fue demasiado brusco y la superficie de la nanoestructura se desconchó, lo que imposibilitó su aplicación como fotocatalizador, ya que no había

contacto eléctrico entre la nanoestructura y el sustrato metálico. La Figura III.19 muestra una imagen de la superficie de dicha muestra. En cuanto a los otros grados de calentamiento estudiados, se comprobó que no había diferencias morfológicas entre ellas, siendo la morfología presente en ambas una estructura de bicapa (véase Figura III.18c).

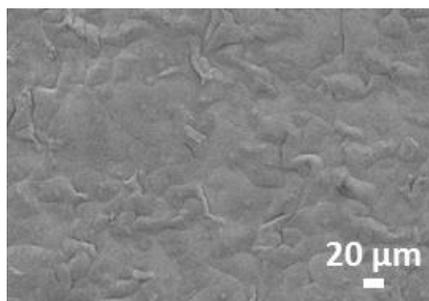


Figura III.19. Imagen FE-SEM de la superficie de la muestra introducida directamente en el horno al alcanzar los 500 °C.

El siguiente parámetro que se estudió fue la **atmósfera de calentamiento**. Para ello, con el objetivo de estudiar una atmósfera no oxidante, se calentaron las muestras en una atmósfera de argón. Se estudió dicha atmósfera a diferentes velocidades de calentamiento, ya que en la bibliografía, los estudios variaban dicho parámetro en función de si la atmósfera de calentamiento era oxidante o no oxidante [7,15]. No obstante, la opción de introducir la muestra en el horno una vez alcanzada la temperatura, se descartó porque la nanoestructura se desconchaba por completo. Así pues, se añadió una velocidad de calentamiento intermedia a las que se había estudiado previamente con atmósfera oxidante (aire). Las velocidades estudiadas fueron: 2, 5 y 15 °C·min⁻¹.

Tras analizar la morfología de las nanoestructuras calentadas a diferentes velocidades a través de FE-SEM, se observó que no había diferencias entre ellas. Por tanto, se decidió realizar el proceso de calentamiento de las muestras

posteriores a $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para emplear menor tiempo durante el proceso. La Figura III.20 muestra una imagen transversal de la estructura obtenida.

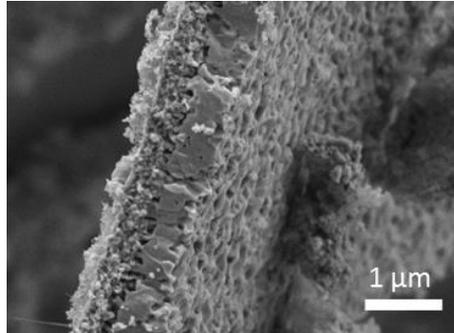


Figura III.20. Imagen FE-SEM de la nanoestructura calentada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y en atmósfera de argón.

En todos los casos, la estructura obtenida fue una estructura de bicapa con una capa nanoesférica superior y una nanotubular inferior, del mismo modo que la conseguida en atmósfera de aire.

4.1.2.2. Microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman

La estructura de las nanoestructuras obtenidas tras el anodizado electroquímico se observó a través de un microscopio láser confocal de barrido con espectroscopía Raman. La Figura III.21 muestra el espectro Raman de una nanoestructura tras ser anodizada y sin ser sometida a ningún calentamiento. Como se puede observar, el espectro no presentó picos característicos de ninguna de las fases cristalinas del óxido de hierro. Por tanto, se demuestra que tras el anodizado electroquímico, las nanoestructuras de óxido de hierro obtenidas fueron amorfas.

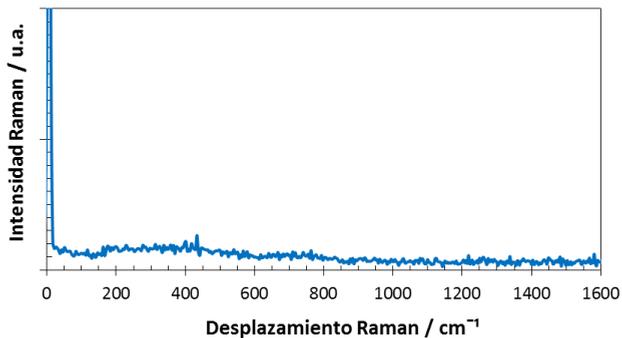


Figura III.21. Espectro Raman de las nanoestructuras de óxido de hierro tras el anodizado electroquímico.

Así pues, para convertir dicha estructura amorfa en cristalina, es necesario un calentamiento (proceso de posanodizado) [8,11,13]. De este modo, las nanoestructuras podrán ser empleadas como fotocatalizadores. Así pues, la Figura III.22 muestra los diferentes espectros Raman de las muestras calentadas a diferentes temperaturas (300, 400 y 500 °C), y en dos atmósferas de calentamiento (aire y argón). Cabe destacar, que se observó que las distintas velocidades de calentamiento no influían en los espectros Raman, del mismo modo que no lo hacían en las morfologías observadas mediante FE-SEM.

En primer lugar, analizando las diferentes temperaturas de calentamiento en aire, se puede observar que el pico que apareció a un desplazamiento Raman de 229 cm⁻¹ (correspondiente al modo A_{1g} de la hematita (α -Fe₂O₃) [56]), apareció en los espectros de las muestras calentadas a todas las temperaturas. Sin embargo, hay que resaltar que para la muestra calentada a 500 °C, su intensidad era mayor y más definida, lo que indicaba un grado de cristalinidad mayor de la hematita (cuya estructura cristaliza en una forma romboédrica [57,58]).

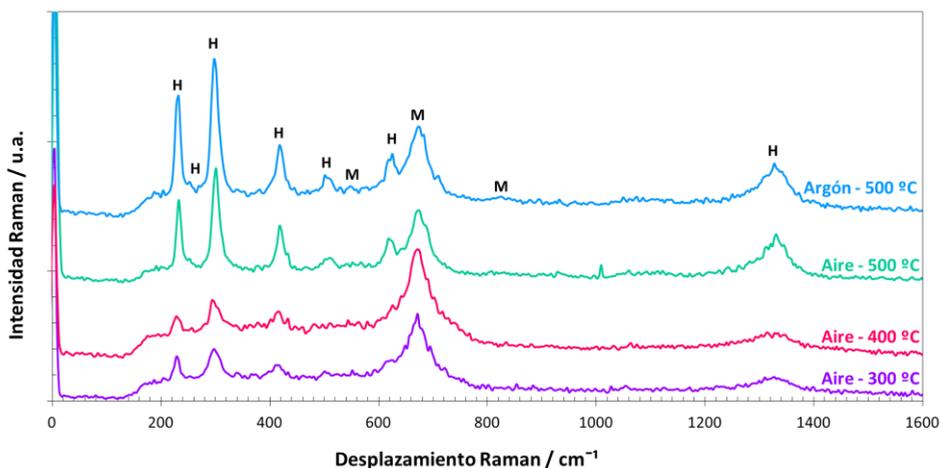


Figura III.22. Espectros Raman obtenidos para las muestras sintetizadas por anodizado electroquímico, y calentadas a diferentes temperaturas y en diferentes atmósferas de calentamiento. *H: Hematita, M: Magnetita.*

Además, aparecieron para los espectros de todas las temperaturas los picos a: 249 cm^{-1} (E_g), 295 cm^{-1} (E_g), 414 cm^{-1} (E_g) y 1317 cm^{-1} (2^o orden), que también están asociados a la hematita [56,59,60]. Estos picos también eran más intensos y definidos para las muestras calentadas a 500 °C . Sin embargo, fijándose en el espectro de la muestra calentada a dicha temperatura, se puede observar que aparecieron dos picos adicionales de la hematita a 500 cm^{-1} (A_{1g}) y a 615 cm^{-1} (E_g). Por tanto, se puede decir, que el aumento de la temperatura aumentó ligeramente la cristalinidad de las muestras, siendo la muestra con mayor grado de cristalinidad aquella calentada a 500 °C . Por otra parte, para todas las muestras sintetizadas a las diferentes temperaturas, apareció un pico a 672 cm^{-1} (T_{2g}), que se asocia a la magnetita (Fe_3O_4) [56]. Así pues, se puede concluir que las nanoestructuras calentadas a las diferentes temperaturas estudiadas, estaban compuestas principalmente por hematita, con pequeñas cantidades de magnetita en su estructura.

Analizando el espectro de la nanoestructura que fue calentada a 500 °C en atmósfera de argón, se puede observar que aparecían los mismos picos que en el espectro de la nanoestructura calentada a la misma temperatura pero en aire, y además, aparecieron algunos picos adicionales. Estos picos aparecieron a desplazamientos Raman de 554 cm^{-1} y 820 cm^{-1} , aproximadamente, y estaban asociados a la magnetita [56,61]. Por tanto, se puede concluir que la nanoestructura que fue calentada a 500 °C en atmósfera de argón también estaba formada principalmente por hematita, aunque contenía pequeñas cantidades de magnetita en su estructura, aunque en mayor proporción que las calentadas en aire.

4.1.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica

4.1.3.1. Análisis de Mott-Schottky

El análisis de Mott-Schottky se debe realizar a una frecuencia determinada. Dicha frecuencia debe ser aquella que no afecte a las propiedades capacitivas del material analizado, para poder estudiar sus propiedades sin añadir factores externos que las modifiquen. Para ello, es necesario realizar un estudio de frecuencias que permita obtener aquel valor mínimo de frecuencia, a partir del cual las propiedades capacitivas de las nanoestructuras estudiadas no se vean modificadas.

El estudio de capacitancias (C) se realizó en una celda electroquímica con una configuración de tres electrodos, actuando la nanoestructura como electrodo de trabajo, una punta de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) como referencia. La disolución de trabajo fue 1 M KOH, y el área de la nanoestructura expuesta a dicha disolución fue de 0.26 cm^2 . Las frecuencias estudiadas fueron: 100, 500, 1000, 3000, 5000 y 10000 Hz. La Figura III.23 muestra las gráficas obtenidas tras la representación de las capacitancias frente al potencial.

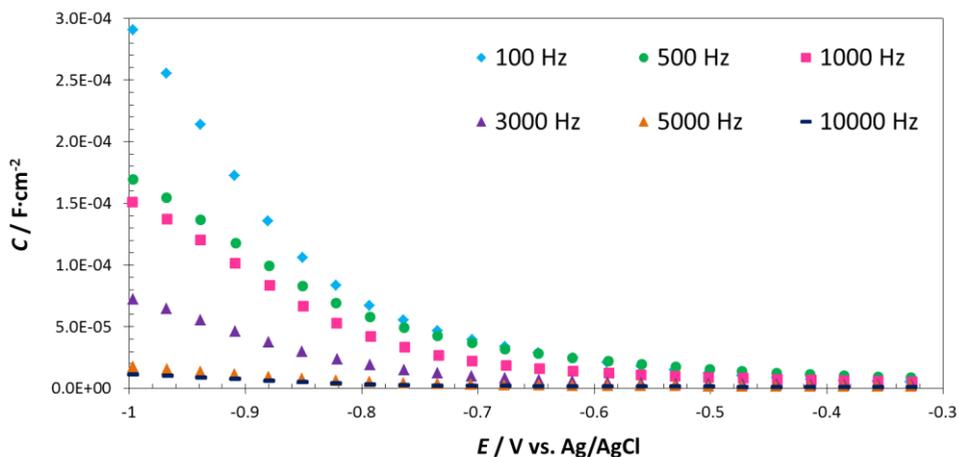


Figura III.23. Representación de la capacitancia en función del potencial aplicado, para cada una de las frecuencias estudiadas en el análisis de Mott-Schottky.

Se puede observar, que los valores de capacitancia en función del potencial, obtenidos a una frecuencia de 5000 Hz, no variaron con respecto a los valores registrados a una frecuencia de 10000 Hz. Esto indicó que a partir de 5000 Hz, la capacitancia de las nanoestructuras no se veía modificada por la frecuencia. Por tanto, se estableció para los posteriores ensayos de Mott-Schottky de las nanoestructuras un valor de frecuencia fijo de 5000 Hz.

La Figura III.24 muestra los diferentes gráficos de Mott-Schottky obtenidos para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico, y calentadas a 500 °C a una velocidad de 15 °C·min⁻¹, en atmósferas de aire y argón. Los ensayos se realizaron tanto a oscuras como con luz solar simulada AM 1.5 (100 mW·cm⁻²). Se puede observar, que la parte lineal de las curvas tiene una pendiente positiva, lo que indica que las nanoestructuras correspondían a un semiconductor de tipo n [9,62]. Además, cuanto mayor es la pendiente de dicha zona lineal, menor es el número de defectos en la nanoestructura, y viceversa [9,49]. Por tanto, la Figura III.24 muestra que las nanoestructuras calentadas en argón tenían mayor

número de defectos que aquellas calentadas en aire y que, bajo condiciones de iluminación, el número de defectos para una misma muestra aumentaba. Esto es debido a que la luz favorece la formación de pares electrón-hueco fotogenerados y, por tanto, aumenta el número de defectos en la nanoestructura [9,63,64].

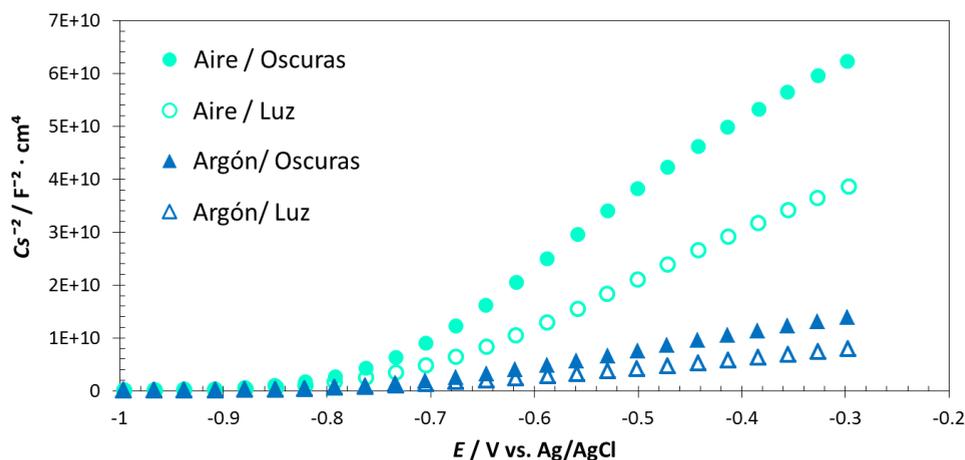


Figura III.24. Gráficos Mott-Schottky de las nanoestructuras anodizadas y calentadas en diferentes atmósferas de calentamiento.

Para poder cuantificar dicha cantidad de defectos (densidad de donantes, por corresponder a semiconductores de tipo n), se aplicó la ecuación (III.15) [49,65], teniendo en cuenta los valores de las pendientes de las zonas lineales de las curvas. Se asumió un valor de constante dieléctrica para la hematita de 80, de acuerdo con la bibliografía [66–68]. Los valores obtenidos se indican en la Tabla III.1.

La Tabla III.1 muestra que todas las nanoestructuras tenían valores de densidad de donantes del orden de 10^{19} cm^{-3} , siendo dicho orden el esperado para las nanoestructuras de óxido de hierro de acuerdo a la bibliografía [67,69]. Sin embargo, las que mayor número de N_D tenían fueron aquellas calentadas en argón

(tanto para condiciones de oscuridad como de luz), como ya se intuía viendo la Figura III.24.

Tabla III.1. Valores medios de N_D y E_{FB} de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico y calentadas a 500 °C en diferentes atmósferas.

Atmósfera de calentamiento	Condiciones	$N_D (\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}) / \text{cm}^{-3}$	$E_{FB} / \text{V (vs. Ag/AgCl)}$
Aire	Oscuras	1.24	-0.77
	Iluminación	1.92	-0.73
Argón	Oscuras	5.57	-0.74
	Iluminación	9.78	-0.74

Dicho aumento se debió, por una parte, a que en atmósferas no oxidantes (como es el caso de la atmósfera de argón), se promueve la formación de vacantes de oxígeno [7,9,15,70,71]. Esto es porque según el principio de Le Chatelier (ecuación (III.19)), si la atmósfera es no oxidante, la reacción se favorece hacia la derecha para compensar la carencia de oxígeno, por lo que se favorece la formación de vacantes de oxígeno ($v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$).



Por otra parte, la mayor cantidad de magnetita en la estructura de las muestras calentadas en atmósfera de argón, también aumentó la conductividad y el número de defectos. Esto es como consecuencia de que la magnetita (cuyo E_g es de 0.1 eV, aproximadamente), tiene una estructura de espinela inversa, y los electrones y huecos saltan entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} localizados en los huecos octaédricos, lo que aumenta la conductividad de la magnetita frente a la hematita [7,15,70–72].

En cuanto al potencial de banda plana, la Tabla III.1 muestra que los valores para todas las nanoestructuras se encontraban en torno a -0.7 V (vs. Ag/AgCl). Esto se corresponde con los valores encontrados en bibliografía para la hematita [9,73,74], por lo que las diferentes atmósferas de calentamiento estudiadas no influyeron en el E_{FB} .

4.1.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los ensayos de EIS de las nanoestructuras se realizaron tanto a OCP como a 0.35 V (vs. Ag/AgCl). Se realizaron a OCP, para tener una primera caracterización de las muestras sin aplicar ninguna fuerza impulsora externa. En cambio, los ensayos de EIS a 0.35 V (vs. Ag/AgCl) se realizaron para promover la separación de cargas y disminuir la recombinación al aplicar dicho potencial. De este modo, se está caracterizando el material de forma más aplicada, ya que en la aplicación energética se imponen distintos potenciales, por lo que se debe conocer cómo se comportan las nanoestructuras bajo dichas condiciones. Ambos ensayos se realizaron tanto a oscuras como con luz solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$).

La Figura III.25 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos para las nanoestructuras calentadas a 500 °C en atmósfera de aire y de argón, en condiciones de oscuridad y de iluminación. Como se puede observar, en todos los casos la impedancia disminuyó al aplicar luz, ya que la luz genera pares electrón-hueco que aumentan la conductividad de la nanoestructura, disminuyendo así su resistencia al paso de corriente eléctrica [9,63]. Además, la Figura III.25 también muestra que las impedancias fueron menores para las muestras calentadas en argón. Esto es debido, a que una atmósfera no oxidante aumenta el número de vacantes de oxígeno (como se ha comentado en el *subapartado 4.1.3.1.*), y por tanto, la conductividad, por lo que la impedancia disminuye [7,9,15,70,71].

En el gráfico de Nyquist, el componente de la parte real de la impedancia se asocia a la resistencia de transferencia de carga [9,15]. De este modo, la Figura III.25 muestra que al aplicar luz, la transferencia de carga disminuyó ligeramente, mientras que cuando se aplicó un potencial externo (en particular 0.35 V (vs. Ag/AgCl)), la transferencia de carga disminuyó en mayor grado. Esto demuestra, que la influencia del potencial aplicado fue mayor que la de la luz. Además, en condiciones de iluminación y con potencial aplicado, tanto el componente real como imaginario de la impedancia disminuyeron de forma importante con respecto al resto de casos. Esto indicó la gran influencia del potencial en las cargas generadas debido a la iluminación, ya que la luz genera pares electrón-hueco y el potencial se encarga de promover su separación para evitar la recombinación [9]. Así, la sinergia entre ambos disminuyó de forma considerable el valor de la impedancia.

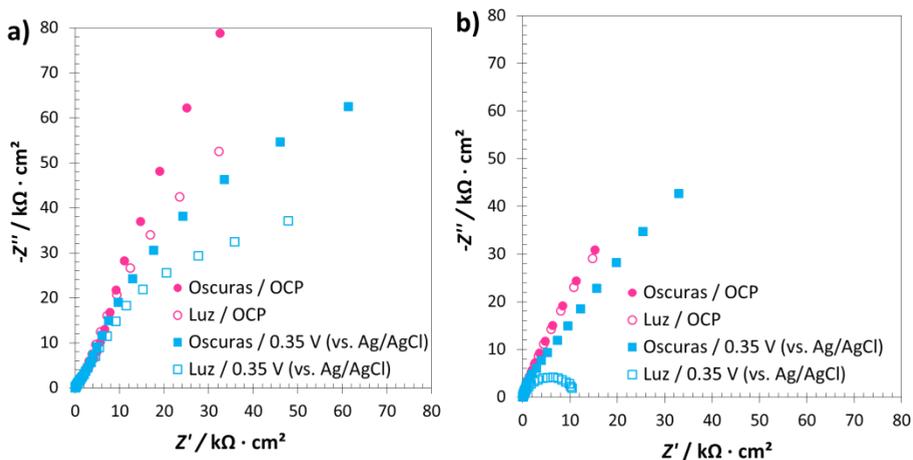


Figura III.25. Diagramas experimentales de Nyquist de las muestras calentadas a 500 °C en atmósferas de aire (a) y argón (b).

En cuanto a los gráficos de Bode-fase (Figura III.26), se puede observar que aparecieron tres constantes de tiempo para las muestras calentadas en aire (Figura III.26a), pero únicamente dos para las muestras calentadas en atmósfera de argón (Figura III.26b), como resultado de una superposición de dos constantes de tiempo a bajas frecuencias, y otra constante de tiempo a altas frecuencias. Por tanto, para las muestras calentadas en las dos atmósferas, existían tres constantes de tiempo en total. A su vez, el gráfico de Bode-modulo (Figura III.26) indicó que el módulo de la impedancia disminuyó bajo condiciones de iluminación. Además, también se puede observar que el valor de la impedancia a altas frecuencias era similar en todos los casos, independientemente de la atmósfera de calentamiento y las condiciones de ensayo.

Los datos experimentales se ajustaron a un circuito eléctrico equivalente, que se muestra en la Figura III.27. Dicho circuito consta de un elemento resistivo asociado a la resistencia de la disolución (R_s), dos grupos de resistencia y elemento de fase constante (R-CPE) en paralelo asociados a la nanoestructura bicapa (R_1 -CPE₁ para la capa de nanoesferas y R_2 -CPE₂ para la capa nanotubular), y por último, otro grupo R_3 -CPE₃ asociado a la capa compacta de óxido de hierro que se sitúa en la parte inmediatamente inferior de la nanoestructura tras el calentamiento. Cabe resaltar, que se utilizaron elementos de fase constante (R-CPE) en lugar de capacitores puros, para tener en cuenta la dispersión de la frecuencia y la no idealidad del sistema.

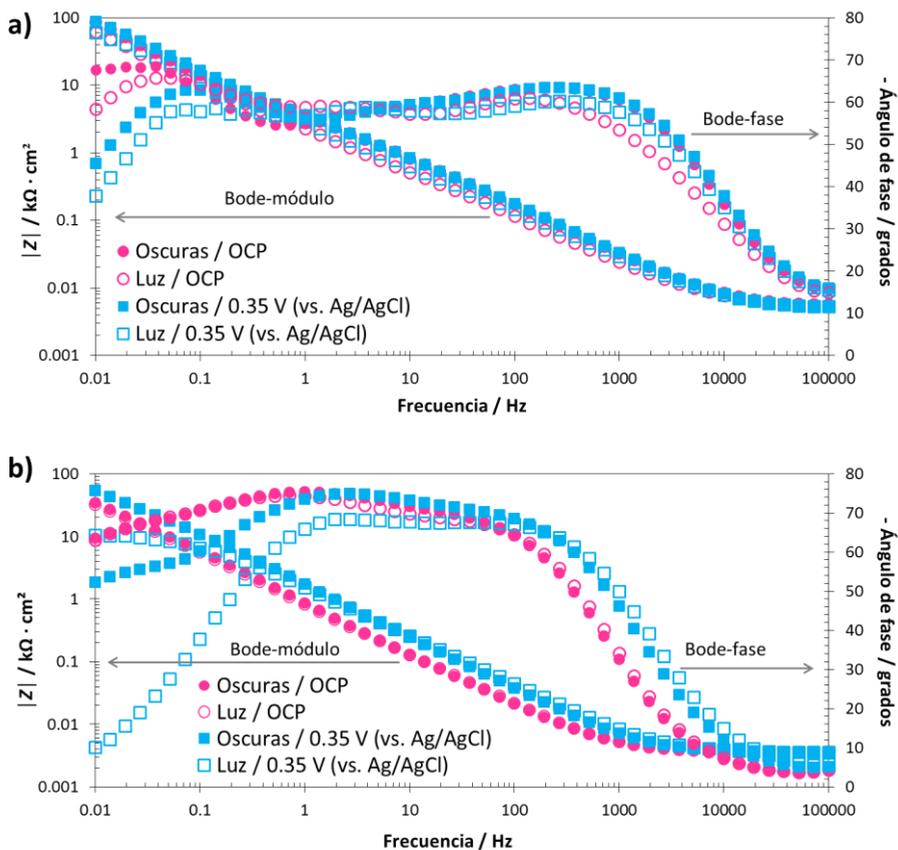


Figura III.26. Diagramas de experimentales Bode-fase y Bode-módulo de las muestras calentadas a 500 °C en atmósferas de aire (a) y argón (b).

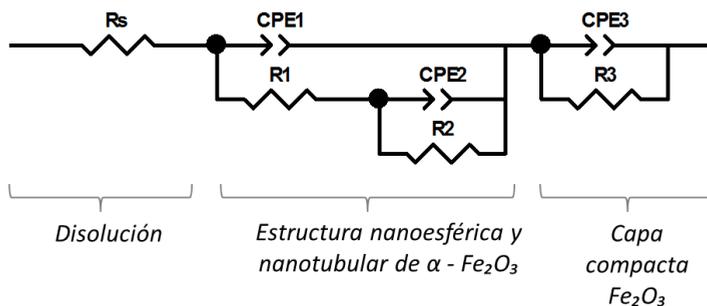


Figura III.27. Circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales de EIS al modelo teórico propuesto.

Los datos experimentales obtenidos de las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica se ajustaron al circuito eléctrico equivalente que aparece en la Figura III.27. La Tabla III.2 muestra los valores obtenidos de cada resistencia del sistema tras el ajuste, y además, aparece el parámetro χ^2 para indicar el error cometido en dicho ajuste. Se puede observar que χ^2 adquirió valores del orden de 10^{-3} en todos los casos, lo que indicó el buen ajuste de los datos experimentales al circuito teórico propuesto.

Tabla III.2. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito teórico, para las nanoestructuras calentadas a 500 °C en atmósferas de aire y argón.

Condiciones	$R_S / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_2 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_3 / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	χ^2 ($\cdot 10^{-3}$)
Aire					
Oscuras OCP	4.9	915.6	4350.2	591.3	0.9
Iluminación OCP	4.6	1220.0	3000.5	175.2	1.1
Oscuras 0.35 V (vs. Ag/AgCl)	4.5	770.4	2650.4	152.4	0.8
Iluminación 0.35 V (vs. Ag/AgCl)	4.5	542.8	1425.8	90.7	1.1
Argón					
Oscuras OCP	3.6	350.3	5273.2	137.2	0.4
Iluminación OCP	3.5	198.0	4269.5	135.5	0.4
Oscuras 0.35 V (vs. Ag/AgCl)	3.5	76.8	2500.1	126.7	2.7
Iluminación 0.35 V (vs. Ag/AgCl)	3.2	65.4	905.9	7.0	0.3

La Tabla III.2 muestra que los valores de R_1 eran menores que los de R_2 , indicando que la capa de nanoesferas tenía mayor conductividad eléctrica, y por tanto, ofrecía menor resistencia al paso de corriente eléctrica a su través. A su vez, el valor de R_3

era el más elevado de todas las resistencias, ya que se asociaba con la capa compacta de óxido de hierro, cuya conductividad era la más baja debido a la poca porosidad que tiene en comparación con la bicapa nanoestructurada. Como se ha comentado anteriormente, la luz genera pares electrón-hueco, por lo que aumenta la conductividad, y por tanto, disminuye la resistencia. Del mismo modo, al aplicar el potencial también disminuye la resistencia, como ocurre en otros estudios bibliográficos [9]. En general, los valores más bajos de resistencia eran aquellos de la nanoestructura calentada en argón, debido a que una atmósfera no oxidante mejora la conductividad como se ha comentado en los apartados anteriores, y por ende, disminuye la resistencia [7,9,15,70,71].

Tras realizar los ensayos de impedancias con la combinación de todas las variables posibles, se observó que la información que aportaban era similar. Así pues, la opción más interesante para las aplicaciones fotoelectroquímicas de las nanoestructuras era la de realizar los ensayos con iluminación y con potencial aplicado, debido a la propia definición de fotoelectroquímica. De este modo, los siguientes ensayos de impedancias se realizaron bajo dichas condiciones.

Así mismo, tras establecer que las condiciones de posanodizado que mejores propiedades le aportaron a las nanoestructuras fueron:

- Temperatura \rightarrow 500 °C
- Velocidad \rightarrow 15 °C·min⁻¹
- Atmósfera \rightarrow argón

Se fijaron dichas condiciones de calentamiento para el resto de ensayos de los parámetros de anodizado electroquímico.

4.2. Influencia de las condiciones hidrodinámicas de flujo durante el anodizado

La mayoría de los estudios encontrados en bibliografía sobre anodizado electroquímico de hierro para la obtención de nanoestructuras, se realizaban en condiciones estáticas de flujo (0 rpm) [4,8,75–78]. Sin embargo, algunos autores [7,11], probaron a agitar el electrolito con un agitador magnético para mejorar la difusión del proceso, y poder mejorar así las condiciones de anodizado del hierro. Durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, se realizó un estudio novedoso, no realizado anteriormente para el anodizado electroquímico del hierro, en el que se agitó el propio electrodo (barra de hierro) durante todo el proceso de anodizado electroquímico. De este modo, la agitación es más homogénea, ya que gira todo el electrodo en su conjunto, lo que mejora considerablemente la difusión del proceso. Además, las nanoestructuras obtenidas aplicando diferentes velocidades de rotación del electrodo presentan diferentes propiedades morfológicas, electroquímicas y fotoelectroquímicas. En la bibliografía, existen estudios de la velocidad de rotación del electrodo durante el anodizado de diferentes materiales como el titanio [79] o wolframio [80], indicando la mejora en las propiedades de las nanoestructuras obtenidas. No obstante, no existen estudios previos en los que se aplique dicha técnica durante el anodizado del hierro. Así pues, en este subapartado, se muestran los resultados obtenidos del estudio de la influencia de las condiciones hidrodinámicas de flujo durante el proceso de anodizado electroquímico del hierro.

Con el fin de controlar la velocidad de giro del electrodo durante el proceso, se conectaron las barras de hierro a un RDE que, a su vez, estaba acoplado a un controlador que permitió fijar las diferentes velocidades. De este modo, se trabajó tanto en condiciones estáticas (0 rpm), como en diversas condiciones hidrodinámicas de flujo (1000, 2000 y 3000 rpm), con el objetivo de analizar las

propiedades estructurales, electroquímicas y fotoelectroquímicas de las nanoestructuras obtenidas.

4.2.1. Formación de las nanoestructuras

Las barras de hierro se anodizaron a un potencial de 50 V en una disolución de etilenglicol con 0.1 M NH_4F y 3% vol. de H_2O , durante 15 minutos. Se aplicaron diferentes velocidades de rotación del electrodo durante el proceso, y se registraron los valores de densidad de corriente frente al tiempo. La Figura III.28 muestra los registros obtenidos. Se puede observar que todas las curvas muestran las tres zonas características de la formación de nanoestructuras tubulares.

La primera etapa es la formación de la capa compacta de óxido de hierro, siguiendo la reacción mostrada en la ecuación (III.17). En esta etapa, la disminución de la densidad de corriente fue desde $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ hasta menos de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el caso de las muestras anodizadas a 0 rpm, es decir, en condiciones estáticas de flujo. Sin embargo, en las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, dicha bajada de densidad de corriente alcanzó valores menores de $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pero sin llegar a hasta los $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La segunda etapa, se corresponde con la picadura de la capa compacta por los iones fluoruro junto con la acción del potencial aplicado, siguiendo la reacción descrita en la ecuación (III.18). La Figura III.28 muestra un ligero aumento de la densidad de corriente en todas las curvas obtenidas en dicha segunda etapa.

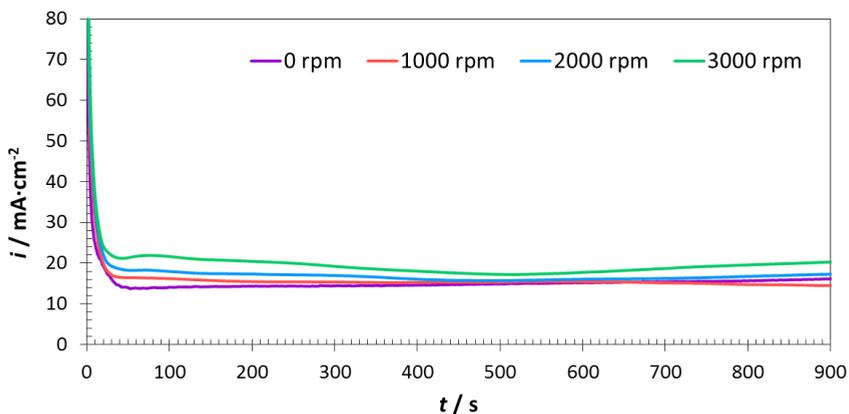


Figura III.28. Registros de la densidad de corriente frente al tiempo, durante el anodizado electroquímico del hierro a las diferentes velocidades de rotación del electrodo.

En la tercera y última etapa, continúa la disolución de la capa compacta y la repulsión catión-catión, dando lugar a la formación de nanoestructuras tubulares. Finalmente, cuando se alcanza el equilibrio, la densidad de corriente se estabiliza y permanece prácticamente constante, por lo que la formación de las nanoestructuras tubulares se detiene. Observando la Figura III.28, se puede determinar que la densidad de corriente alcanzada por la muestra sintetizada a 0 rpm fue menor que en el caso de aquellas sintetizadas rotando el electrodo. Además, a medida que se aumentó la velocidad de giro del electrodo durante el anodizado, las densidades de corriente alcanzadas fueron superiores. Esto se debe a que el equilibrio estaba controlado por la difusión, por tanto, como la velocidad de rotación del electrodo durante el anodizado mejoraba la difusión de los iones F^- , la densidad de corriente era superior [81].

4.2.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural de las nanoestructuras se realizó mediante FE-SEM para evaluar su morfología. También se empleó la microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman para poder determinar la estructura cristalina de las nanoestructuras.

4.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico, en condiciones estáticas e hidrodinámicas de flujo, se observaron en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con el objetivo de evaluar las diferentes morfologías obtenidas, en función de la velocidad de rotación aplicada al electrodo. La Figura III.29 muestra las imágenes tomadas, tanto a 10000 aumentos para observar la superficie obtenida (Figura III.29 a, c, e y f), como a 30000 aumentos para ver con más detalle las diferentes morfologías (Figura III.29 b, d, f y h).

En primer lugar, la Figura III.29 a y b muestra la morfología de las nanoestructuras obtenidas en condiciones estáticas (0 rpm). Se puede observar, que apareció una capa de iniciación porosa sobre la nanoestructura prácticamente en toda su superficie. Esta capa de iniciación cubría parcialmente la parte superior de los nanotubos, por lo que la luz no tenía un fácil acceso a los mismos [82]. Esto puede empeorar el comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras, ya que al no poder incidir la luz sobre los nanotubos, no se obtienen las ventajas que presenta dicha morfología nanotubular, y las propiedades fotoelectroquímicas de las nanoestructuras empeoran.

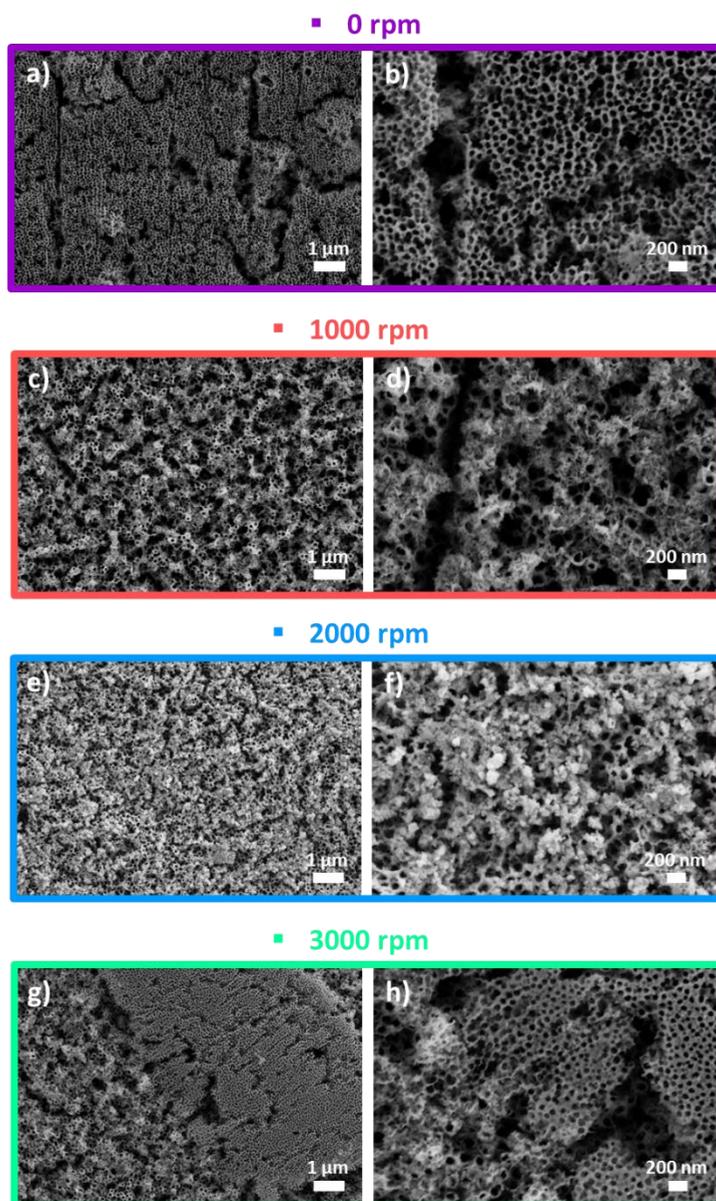


Figura III.29. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras de óxido de hierro sintetizadas por anodizado electroquímico, a las diferentes velocidades de rotación del electrodo.

La Figura III.29 c y d muestra la morfología de las nanoestructuras obtenidas al aplicar una velocidad de giro del electrodo durante el anodizado de 1000 rpm. En este caso, no apareció ningún tipo de capa de iniciación, y se observó claramente la morfología tubular de la nanoestructura. Por tanto, al no estar cubierta la parte superior de los nanotubos, la luz solar puede incidir directamente sobre los mismos, formando pares electrón-hueco y mejorando el comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras. Así, la nanoestructura conserva los beneficios de la geometría tubular, es decir, se mejora el transporte de los electrones a través de los nanotubos. Además, las finas paredes de los tubos, evitan el problema de la corta difusión de los huecos desde el interior de la nanoestructura, hasta la interfase electrodo/electrolito [10,54,55,83].

La morfología obtenida al aplicar una velocidad de rotación del electrodo de 2000 rpm se observa en la Figura III.29 e y f. En este caso, la morfología que se obtuvo fue mucho más caótica, apareciendo los tubos pegados entre sí formando pequeños aglomerados. Esto se debía, a que la velocidad de giro fue muy elevada para la correcta formación de las nanoestructuras tubulares de óxido de hierro, por lo que los nanotubos no tenían una forma definida. Esto hace que la luz no tenga fácil acceso a las nanoestructuras, y no se obtengan los beneficios de la geometría tubular. Con todo esto, las propiedades fotoelectroquímicas de las nanoestructuras se verían empeoradas con respecto a la morfología nanotubular obtenida al anodizar a una velocidad de giro del electrodo de 1000 rpm.

Finalmente, en la Figura III.29 g y h, se puede observar la morfología obtenida al aplicar una velocidad de giro del electrodo de 3000 rpm. En este caso, la morfología obtenida fue una combinación de las morfologías observadas para las muestras sintetizadas a 0 y 2000 rpm. Por una parte, apareció una capa compacta porosa sobre las nanoestructuras que las cubría parcialmente (como ocurría en el caso de las muestras anodizadas a 0 rpm), y por otra parte, los nanotubos parecían

estar pegados entre sí formando pequeños aglomerados (como sucedía al anodizar a 2000 rpm). Esta combinación probablemente se debe a que la velocidad de giro de 3000 rpm era muy elevada, por lo que el vórtice formado en el electrolito era muy grande, llegando hasta la barra de hierro, lo que dio lugar a que el anodizado se realizara en condiciones no homogéneas. Así pues, la nanoestructura obtenida presentó tanto el inconveniente de la capa compacta cubriendo parcialmente su estructura, como el debido a que los nanotubos se pegaran entre sí perdiendo la geometría tubular. De este modo, se esperaría que las propiedades fotoelectroquímicas de las nanoestructuras sintetizadas a 3000 rpm empeoraran notablemente, en comparación con las muestras sintetizadas al resto de condiciones hidrodinámicas de flujo.

En cuanto a las medidas de la sección transversal de la capa formada por las nanoestructuras, se puede comprobar en la Tabla III.3 que no hubo diferencias notables, estando todas ellas en torno a 830 nm. A pesar de que se observa que entre las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo existió un ligero aumento a medida que aumentó la velocidad de rotación del electrodo, dicho aumento no superó el 7% en ninguno de los casos. Por tanto, no se puede concluir que existe una diferencia considerable entre ellas. Esto indica, que las condiciones hidrodinámicas de flujo no tuvieron una influencia destacable en el espesor de las nanoestructuras formadas, aunque sí la tuvieron en su morfología.

Tabla III.3. Valores medios de las medidas de la sección transversal de las diferentes nanoestructuras, obtenidas en función de la velocidad de rotación de electrodo aplicada.

Velocidad rotación electrodo / rpm	Espesor / nm
0	832
1000	811
2000	819
3000	866

4.2.2.2. Microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman

Las muestras anodizadas a las diferentes velocidades de rotación del electrodo fueron calentadas a 500 °C durante 1 hora en atmósfera de argón. La velocidad de calentamiento fue de 15 °C·min⁻¹, y el enfriamiento fue por convección natural dentro del horno. Estas condiciones de calentamiento fueron establecidas en el subapartado 4.1., y fijadas para el resto de ensayos de los parámetros del anodizado electroquímico. Tras el calentamiento, las nanoestructuras se analizaron mediante microscopía láser confocal con espectroscopía Raman para determinar su estructura cristalina. La Figura III.30 muestra los espectros Raman obtenidos para las muestras sintetizadas a las diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Se puede observar, que los espectros mostrados en la Figura III.30 son muy similares para todas las nanoestructuras analizadas, es decir, aparecen los mismos picos a los mismos desplazamientos Raman.

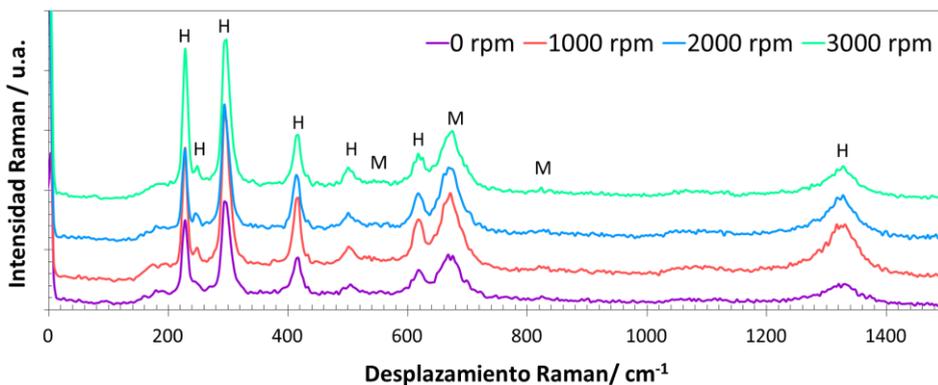


Figura III.30. Espectros Raman obtenidos para las muestras sintetizadas por anodizado electroquímico, a diferentes velocidades de rotación del electrodo. H: Hematita, M: Magnetita.

En particular, aparecieron los picos a 229 cm⁻¹ (A_{1g}), 249 cm⁻¹ (E_g), 295 cm⁻¹ (E_g), 414 cm⁻¹ (E_g), 500 cm⁻¹ (A_{1g}), 615 cm⁻¹ (E_g) y 1317 cm⁻¹ (2^o orden) asociados a la

hematita, y también los picos a 554 cm^{-1} , 672 cm^{-1} y $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ asociados a la magnetita [56,57,59–61]. Esto indica que las nanoestructuras estaban compuestas por hematita con pequeñas cantidades de magnetita. Además, se puede concluir que la velocidad de rotación del electrodo durante el anodizado no influye en la estructura cristalina de las nanoestructuras obtenidas.

4.2.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica

Las nanoestructuras sintetizadas se estudiaron con el fin de ser aplicadas como fotocatalizadores en aplicaciones fotoelectroquímicas. Por tanto, para poder evaluar sus propiedades tanto electroquímicas como fotoelectroquímicas, se caracterizaron mediante diferentes técnicas. Dichas técnicas fueron, en primer lugar, el análisis de Mott-Schottky para determinar la densidad de donadores de carga y el potencial de banda plana. Y en segundo lugar, la espectroscopía de impedancia electroquímica para evaluar las diferentes resistencias asociadas a las nanoestructuras. Además, se realizaron ensayos para determinar la anchura de banda prohibida de las diferentes nanoestructuras.

4.2.3.1. Análisis de Mott-Schottky

El análisis de Mott-Schottky de las diferentes nanoestructuras se realizó tanto a oscuras como con iluminación solar simulada AM 1.5 ($100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-1}$). La Figura III.31 muestra los diferentes gráficos de Mott-Schottky obtenidos.

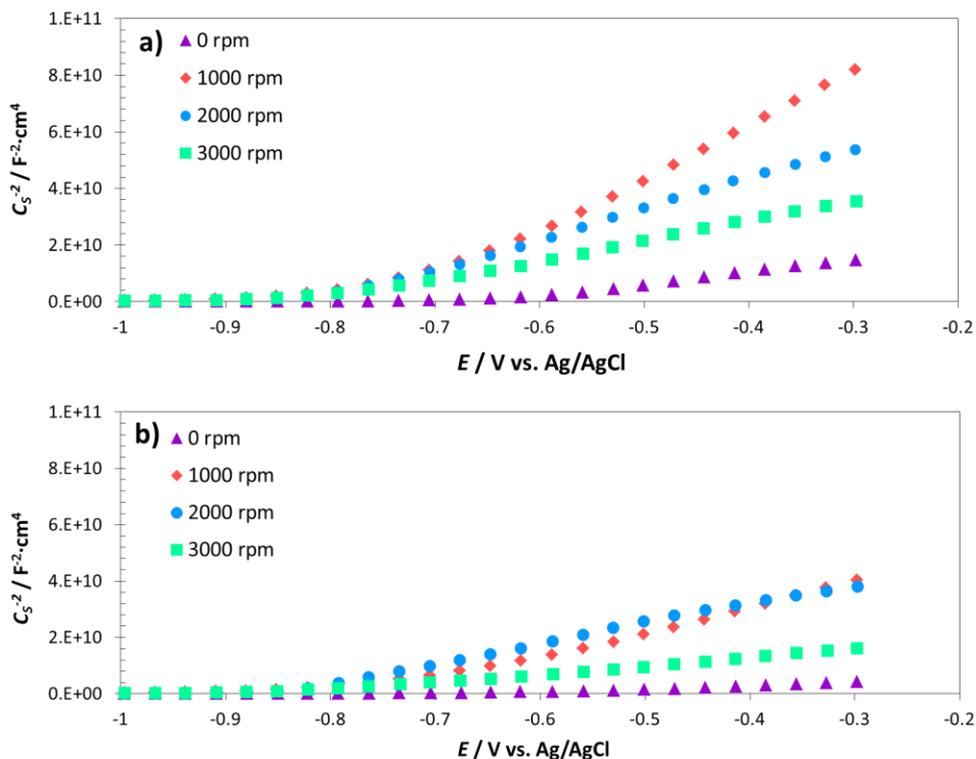


Figura III.31. Gráficos Mott-Schottky de las nanoestructuras anodizadas a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Valores obtenidos en condiciones de oscuridad (a) e iluminación (b).

En primer lugar, observando la Figura III.31, se puede apreciar que la parte lineal de las curvas tiene pendiente positiva, por lo que todas las nanoestructuras corresponden a un semiconductor de tipo n [9,62]. Cuanto mayor es la pendiente, menor es la densidad de donadores de carga [9,49] y viceversa, de acuerdo con la ecuación (III.14). Por tanto, se puede observar que para una misma velocidad de rotación del electrodo, los valores obtenidos a oscuras presentaron menor número de defectos que los obtenidos con iluminación solar. Esto fue debido a la fotogeneración de pares electrón-hueco bajo iluminación [9,63,64].

Los valores de los gráficos se cuantificaron aplicando la ecuación (III.15), y los resultados se muestran en la Tabla III.4. Se puede observar que prácticamente todos los valores de N_D eran del orden de 10^{19} cm^{-3} , lo que está de acuerdo con los valores encontrados en bibliografía [65–67,69,84].

Tabla III.4. Valores medios de N_D y E_{FB} de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Condiciones	Velocidad rotación electrodo / rpm	$N_D (\cdot 10^{19}) / \text{cm}^{-3}$	$E_{FB} / \text{V (vs. Ag/AgCl)}$
Oscuras	0	3.98	-0.64
	1000	1.02	-0.76
	2000	1.64	-0.80
	3000	2.47	-0.80
Iluminación	0	14.35	-0.63
	1000	2.22	-0.78
	2000	2.44	-0.85
	3000	5.80	-0.82

Si se analizan los valores medidos en condiciones de oscuridad, se observa que la muestra que menor número de defectos presentó fue la sintetizada a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm. Sin embargo, la que mayor cantidad de defectos presentó fue la de 0 rpm, seguida de la de 3000 rpm. Esta gran cantidad de defectos en la estructura puede ser perjudicial para las aplicaciones fotoelectroquímicas, ya que parte de los defectos actuarían como trampas para electrones o huecos, y disminuirían el rendimiento de las nanoestructuras [85].

Lo mismo ocurre al observar los valores en condiciones de iluminación, siendo los valores más bajos los de las muestras sintetizadas a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, y los más altos los de las muestras sintetizadas a 0 y 3000 rpm. Por tanto, la muestra que parecía presentar los valores más adecuados de N_D para ser empleada como fotocatalizador fue la sintetizada a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm.

En cuanto al valor del potencial de banda plana, en la Tabla III.4 se puede observar que no hay diferencias acusadas en los valores obtenidos para las diferentes muestras sintetizadas, estando los valores comprendidos entre -0.6 y -0.8 V (vs. Ag/AgCl), lo que está de acuerdo con los valores encontrados en bibliografía para nanoestructuras de óxido de hierro [9,65,74]. Por tanto, la velocidad de rotación del electrodo durante el anodizado electroquímico del hierro no afecta considerablemente al valor de E_{FB} .

4.2.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La Figura III.32 muestra los diagramas experimentales de Nyquist obtenidos con iluminación solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), y a 0.35 V (vs. Ag/AgCl) para promover la separación de cargas y evitar la recombinación. Las impedancias más bajas obtenidas fueron las de la muestra sintetizada a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm. Esto se debe, a que la morfología de la muestra era nanotubular con las aberturas de los tubos sin obstruir, lo que mejora el transporte del electrón y la difusión de los huecos, y por tanto, mejora las propiedades fotoelectroquímicas de la nanoestructura.

Sin embargo, las impedancias de las muestras sintetizadas a 0, 2000 y 3000 rpm eran más altas. Esto es debido, por una parte, a que la capa de iniciación presente en las nanoestructuras sintetizadas a 0 y 3000 rpm tapaba la parte superior de los nanotubos, y por tanto, dificultaba el acceso de la luz. Además, la capa de iniciación era porosa, pero no presentaba forma tubular ni paredes delgadas como los nanotubos, por lo que no se mejoró tanto el transporte de los electrones ni la difusión de los huecos. Todo ello hizo que las impedancias fueran mayores que para el caso de las nanoestructuras tubulares obtenidas al anodizar las muestras a una velocidad del electrodo de 1000 rpm.

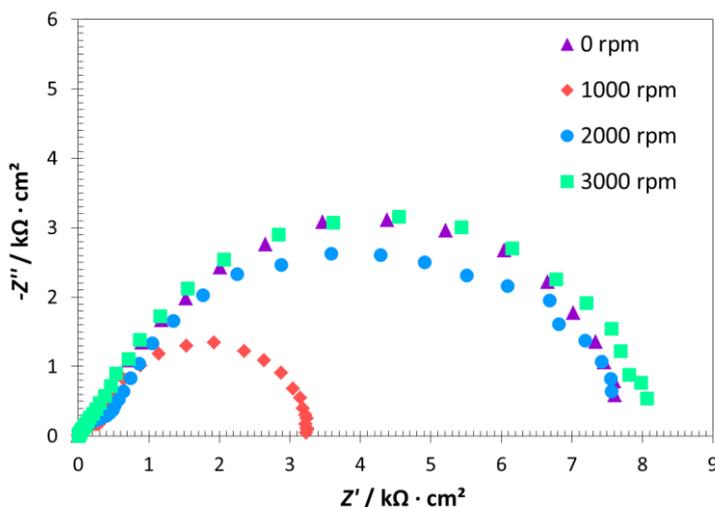


Figura III.32. Diagramas experimentales de Nyquist de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico, a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Valores obtenidos con iluminación solar simulada a 0.35 V (vs. Ag/AgCl).

Por otra parte, el aglutinamiento de los nanotubos y la consecuente pérdida de geometría tubular (como ocurría en las nanoestructuras sintetizadas a 2000 y 3000 rpm), también es perjudicial para el transporte electrónico y la difusión de los huecos, por lo que la impedancia también fue mayor.

Los diagramas de Bode-fase y Bode-módulo se muestran en la Figura III.33. En primer lugar, se puede observar que el diagrama Bode-fase indicó la presencia de dos constantes de tiempo, que se correspondían con una constante a altas frecuencias, y otras dos constantes superpuestas a bajas frecuencias, sugiriendo así un total de tres constantes de tiempo para las nanoestructuras. Así pues, los datos se ajustaron al circuito eléctrico equivalente empleado en el *subapartado 4.1.3.2.* (Figura III.27). Este circuito constaba de un elemento resistivo (R_s) y tres grupos R - CPE , los dos primeros en paralelo, y a su vez, en serie con el tercero. La R_s se asocia a la resistencia del electrolito, los grupos R_1 - CPE_1 y R_2 - CPE_2 en paralelo se

asocian a la parte superior y tubular de las nanoestructuras, y finalmente, el tercer grupo R_3-CPE_3 , se asocia a la capa compacta de óxido de hierro que queda bajo la nanoestructura tras el calentamiento.

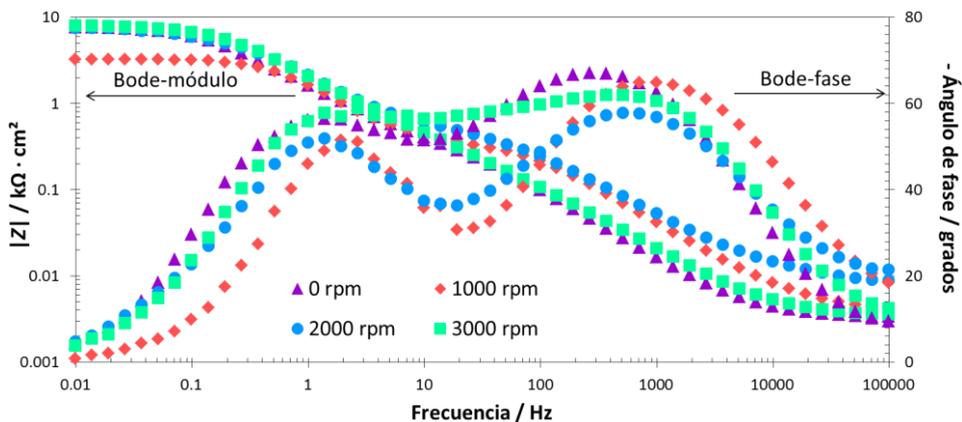


Figura III.33. Diagramas experimentales de Bode-fase y Bode-módulo de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico, a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Valores obtenidos con iluminación solar simulada y a 0.35 V (vs. Ag/AgCl).

La Tabla III.5 indica los valores numéricos de las resistencias, obtenidos tras el ajuste al circuito eléctrico equivalente. El valor de χ^2 obtenido fue menor de 10^{-3} en todos los casos, indicando el buen ajuste de los datos experimentales al circuito propuesto. Así pues, los valores de R_5 fueron similares para todas las muestras estudiadas, ya que R_5 se asocia con la resistencia del electrolito, y éste era el mismo en todos los casos. Los valores más altos de resistencias fueron los de R_3 , debido a que dicha resistencia se asocia a la capa compacta de óxido que queda debajo de las nanoestructuras, por tanto, su conductividad es menor y la resistencia ofrecida al paso de corriente mayor. En cuanto a R_1 , los valores fueron los más bajos, ya que estas resistencias son las asociadas a la parte superior nanoesférica de las nanoestructuras. Así pues, dicha parte de la nanoestructura capta mejor la luz solar, y al estar compuesta por pequeñas nanoesferas ofrece muy poca resistencia al paso

de corriente eléctrica. Finalmente, los valores de R_2 asociados a la parte tubular de las nanoestructuras tenían un valor intermedio entre R_1 y R_3 , ya que su geometría mejora el transporte electrónico y la difusión de los huecos. Por ende, la resistencia que opone al paso de corriente es baja, aunque no tanto como la de la parte superior nanoesférica de las muestras.

Tabla III.5. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito teórico, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Velocidad rotación electrodo / rpm	$R_S / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_2 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_3 / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
0	3.2	100	588.6	7.6
1000	3.0	2.7	325.8	2.9
2000	2.8	8.0	481.2	7.3
3000	2.1	4.5	965.0	7.4

Se puede comprobar en la Tabla III.5, que en general los valores más bajos de resistencia fueron los obtenidos para las nanoestructuras anodizadas a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm. Esto se debe, a la desaparición de la capa de iniciación, y a la geometría tubular que mejoró las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de dicha nanoestructura.

4.2.3.3. Evaluación de la energía de banda prohibida

En este subapartado se analizan los ensayos realizados para calcular el valor de la energía de banda prohibida de cada una de las nanoestructuras sintetizadas. El objetivo es determinar si la velocidad de rotación del electrodo durante la síntesis de las nanoestructuras influye en dicho valor.

Los ensayos se realizaron en una celda electroquímica con una configuración de tres electrodos, actuando la nanoestructura como electrodo de trabajo, una punta de platino como contraelectrodo, y un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) como referencia. La celda electroquímica se encontraba situada dentro de una caja de Faraday para estar aislada del ruido ambiental. Se realizaron ensayos potencioestáticos a 0.35 V (vs. Ag/AgCl), para promover la separación de cargas y evitar así la recombinación. Se registró la densidad de corriente obtenida mientras las muestras eran irradiadas con luz modulada (20 nm con luz, 10 nm a oscuras), mediante una lámpara de xenón de 300 W, dentro del rango de longitudes de onda de 300 a 600 nm.

La **energía de banda prohibida óptica** se obtuvo aplicando la ecuación de Tauc [9,86–89]:

$$\alpha \cdot h \cdot \nu = A \cdot (h \cdot \nu - E_g)^n \quad \text{(III.20)}$$

Donde α es el coeficiente de absorción (que se asume proporcional a la densidad de fotocorriente i_{ph} [90,91]), $h \cdot \nu$ es la energía del fotón en eV, A es una constante del material, E_g es la energía de banda prohibida, y n es una constante que depende de la transición electrónica. Si se habla de transición directa (energía de banda prohibida directa), n toma el valor de $\frac{1}{2}$. Sin embargo, si la transición es indirecta (energía de banda prohibida indirecta), n adquiere el valor de 2.

Habitualmente, para la hematita se asociaba una energía de banda prohibida indirecta, considerando que sus bandas de energía eran parabólicas con respecto al momento. No obstante, recientemente, algunos trabajos consideran que la hematita presenta un valor de E_g directa debido a los efectos cuánticos [92–94].

Así pues, en el presente subapartado de la Tesis Doctoral, se realiza el análisis de ambos tipos de energía de banda prohibida, en función de la velocidad de rotación del electrodo utilizada.

La determinación del valor de E_g directa se realizó mediante la representación gráfica de $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$ frente a la energía del fotón (Figura III.34).

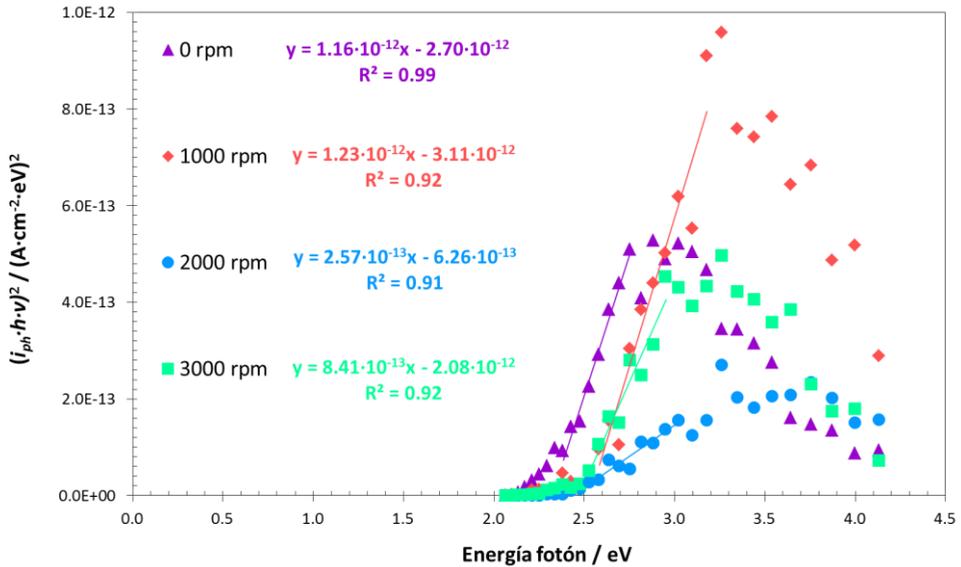


Figura III.34. Representación gráfica de $(i_{ph} \cdot h \cdot \nu)^2$ frente a la energía del fotón, para el cálculo de la anchura de banda prohibida directa.

Para el cálculo numérico, se ajustó linealmente el primer tramo de cada curva, tal como se indica en la Figura III.34. De este modo, a partir del valor de la ordenada en el origen obtenido del ajuste y de la aplicación de la ecuación de Tauc (ecuación (III.20)), se obtuvo el valor de E_g directa. Los valores se muestran en la Tabla III.6.

Tabla III.6. Valores medios de la energía de banda prohibida directa, para las nanoestructuras sintetizadas a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Velocidad rotación electrodo / rpm	Energía de banda prohibida directa / eV
0	2.3
1000	2.5
2000	2.4
3000	2.5

En la Tabla III.6, se puede observar que los valores estaban comprendidos en el rango de 2.3-2.5 eV, lo que está de acuerdo con los valores encontrados en literatura [39,87,92,95], que marcan una energía de banda prohibida directa para la hematita en torno a 2.1 eV. Además, la Tabla III.6 muestra que no hubo diferencia entre los valores obtenidos para las muestras sintetizadas a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Por tanto, se evidencia que las condiciones hidrodinámicas de flujo no afectan al valor de E_g directa de las nanoestructuras.

Cabe destacar, que valores de energía de banda prohibida más pequeños conllevarían una absorción de mayor rango del espectro solar, generando así mayor cantidad de pares electrón-hueco [92]. Sin embargo, para llevar a cabo de forma adecuada la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua, se requiere que el valor de la energía de banda prohibida directa esté cercano a 2 eV, de modo que la energía de los portadores de carga sea suficiente para separar la molécula de H₂O [92,96–98]. Por tanto, según los valores de E_g obtenidos para las nanoestructuras, se podría esperar un buen resultado tras su aplicación en fotoelectroquímica, particularmente, en la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua para la obtención de hidrógeno.

La determinación del valor de E_g indirecta se realizó mediante la representación gráfica de $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/2}$ frente a la energía del fotón (Figura III.35).

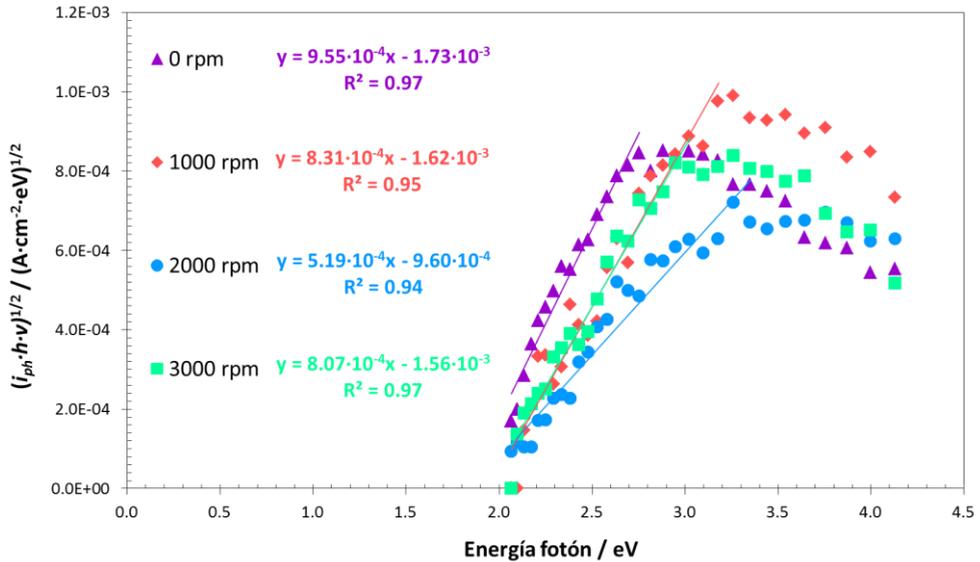


Figura III.35. Representación gráfica de $(i_{ph} \cdot h \cdot \nu)^{1/2}$ frente a la energía del fotón para el cálculo de la anchura de banda prohibida indirecta.

El cálculo numérico se realizó del mismo modo que para la E_g directa, ajustando linealmente el primer tramo de cada curva, y a partir del valor de la ordenada en el origen obtenido y de la aplicación de la ecuación de Tauc (ecuación (III.20)), se obtuvieron los valores de la E_g indirecta. La Tabla III.7 muestra dichos valores.

Tabla III.7. Valores medios de la energía de banda prohibida indirecta, para las nanoestructuras sintetizadas a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Velocidad rotación electrodo / rpm	Energía de banda prohibida indirecta / eV
0	1.8
1000	1.9
2000	1.8
3000	1.9

Tal y como se observa en la Tabla III.7, los valores obtenidos para la energía de banda prohibida indirecta fueron ligeramente inferiores que los de E_g directa, y similares para todas las nanoestructuras estudiadas (entre 1.8-1.9 eV). Esto indica, que no existía influencia de la velocidad de rotación del electrodo sobre el valor de la E_g indirecta de las nanoestructuras. Los valores también eran del mismo orden que los encontrados en bibliografía [39,87,92,95].

En resumen, se puede afirmar que sintetizar las muestras a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm durante el anodizado electroquímico, favorece la formación de nanoestructuras tubulares con buena conductividad eléctrica. De este modo, las nanoestructuras serán adecuadas para su aplicación en los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua. Así pues, el resto de ensayos de los diferentes parámetros del anodizado electroquímico se realizaron en condiciones hidrodinámicas de flujo, con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, y también en condiciones estáticas (0 rpm), para poder tener una comparación con las condiciones estándar utilizadas en la mayoría de estudios bibliográficos.

4.3. Influencia de la temperatura del electrolito durante el anodizado

La temperatura del electrolito durante el proceso de anodizado electroquímico, es un parámetro que afecta considerablemente a las propiedades de las nanoestructuras obtenidas [78]. Existen diversos estudios que realizan el anodizado electroquímico del hierro a temperatura ambiente [7,10,75,86]. Sin embargo, también hay estudios en los que la temperatura es de 60 °C [4,10,52]. Por este motivo, es necesario realizar un estudio de la influencia de la temperatura de anodizado dentro de este rango, para poder establecer cómo influye, tanto en las propiedades estructurales como electroquímicas y fotoelectroquímicas, de las nanoestructuras formadas.

Así pues, en este subapartado, se estudian diferentes temperaturas del electrolito (25, 40, 50 y 60 °C) durante el anodizado, y se determina cuál es la más adecuada para la formación de nanoestructuras, que puedan ser aplicadas como fotocatalizadores en el campo energético.

4.3.1. Formación de las nanoestructuras

El anodizado electroquímico de las barras de hierro, se realizó a un potencial de 50 V en una disolución de etilenglicol con 0.1 M NH_4F y 3% vol. H_2O , durante 15 minutos. Las diferentes temperaturas del electrolito fueron aplicadas con ayuda de una celda de doble camisa, y un baño termostático con control de la temperatura, tal como se indica en la Figura III.2.

Los registros obtenidos durante el proceso de formación se muestran en la Figura III.36. Se puede observar, que las curvas obtenidas, tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo, reflejaron la forma característica de una formación nanotubular [4,12,99]. Es decir, las curvas presentaron una caída abrupta de la densidad de corriente a los pocos segundos de comenzar el proceso, lo que se

asociaba con la formación de una capa compacta de óxido de hierro, según la ecuación (III.17). Seguidamente, hubo una pequeña subida de dicha densidad de corriente, asociada a las picaduras en la capa compacta por acción conjunta de los iones fluoruro y el potencial aplicado, de acuerdo a la ecuación (III.18). Finalmente, hubo equilibrio entre formación y disolución de la capa, dando lugar a la formación de la estructura nanotubular. No obstante, el comportamiento tras alcanzar el equilibrio fue diferente según las condiciones de síntesis.

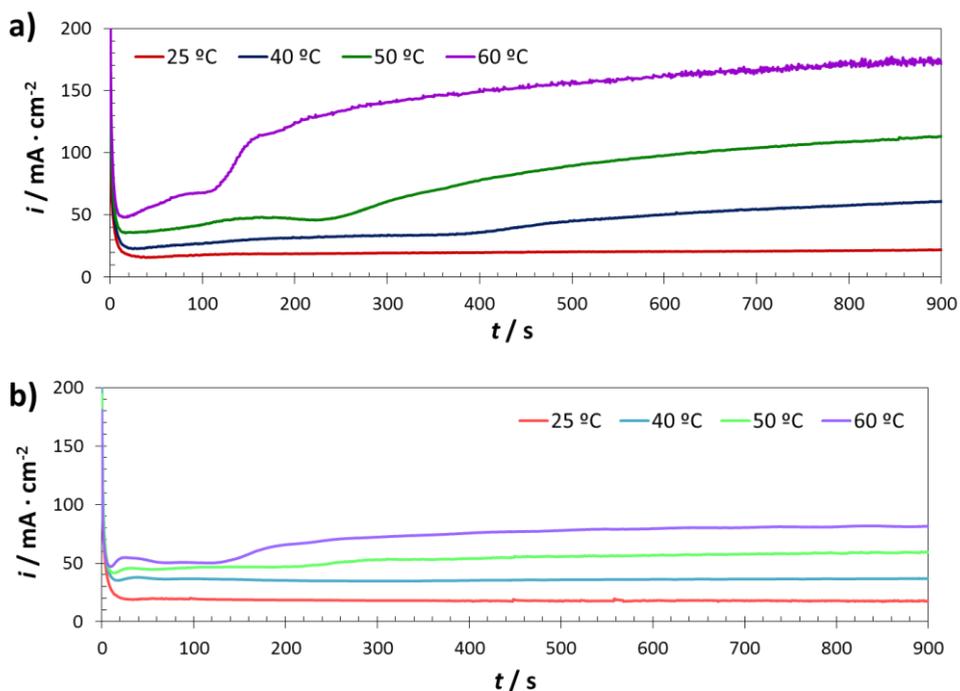


Figura III.36. Registros de la densidad de corriente frente al tiempo, durante el anodizado electroquímico del hierro a diferentes temperaturas del electrolito. Velocidad de rotación del electrodo aplicada durante el proceso de 0 rpm (a) y 1000 rpm (b).

En primer lugar, analizando los registros de las nanoestructuras formadas a 0 rpm (Figura III.36a), se puede observar que conforme aumentó la temperatura, aumentó también la densidad de corriente alcanzada durante todo el proceso. Además, se

puede observar que al trabajar a 25 °C, se mantuvo el equilibrio durante todo el tiempo de anodizado. Sin embargo, esto no ocurrió para el resto de temperaturas aplicadas.

En la Figura III.36a, se puede observar que cuando la temperatura aplicada fue de 40 °C, la densidad de corriente comenzó a aumentar a partir de los 400 segundos de anodizado, aproximadamente, rompiéndose así el equilibrio. Al anodizar a 50 °C, el incremento fue más acusado y se dio más pronto, aproximadamente tras 200 segundos de anodizado. Y finalmente, a la temperatura de 60 °C, el aumento de la densidad de corriente ocurrió prácticamente a los 100 segundos de comenzar la formación, y fue mucho más acusado que a temperaturas más bajas. Así, dicha rotura del equilibrio y aumento indefinido de la densidad de corriente, que ocurrió durante el anodizado del hierro a partir de 40 °C, implicó que la estructura tubular no se conservó.

En el caso de las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura III.36b), se puede observar que a 25 °C se conservó el equilibrio. Además, analizando la curva de la nanoestructura anodizada a 40 °C, se aprecia que también se mantuvo el equilibrio durante todo el proceso de formación. Esto se debe a que las condiciones hidrodinámicas de flujo mejoran la difusión y la disipación de calor, y así, el equilibrio se mantiene. De este modo, la representación gráfica siguió el comportamiento característico de la formación de una estructura nanotubular. No ocurría lo mismo a temperaturas mayores, ya que el equilibrio sí que se rompió a los 240 y 140 segundos, aproximadamente, para las muestras anodizadas a 50 y 60 °C, respectivamente. Esto indica que las curvas no siguieron el comportamiento típico de la formación de nanoestructuras tubulares. Cabe destacar, que la rotura del equilibrio se produjo más tarde que en el caso de las muestras anodizadas en condiciones estáticas a la misma temperatura. Esto es debido, a que como se ha comentado, las condiciones hidrodinámicas mejoran la

difusión y la disipación de calor, por lo que el tiempo en el que se mantuvo el equilibrio aumentó ligeramente. Así mismo, el aumento de la densidad de corriente fue menor y más suave.

Además, comparando los valores de densidad de corriente para una temperatura dada, se observa que los valores alcanzados por las muestras anodizadas a 1000 rpm fueron ligeramente superiores que los de las muestras sintetizadas a 0 rpm (exceptuando el rango a partir del cual se rompe el equilibrio), debido a la mejora de la difusión [81,100].

4.3.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural de las nanoestructuras se realizó mediante diferentes técnicas: microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman. De este modo, se determinó la morfología y estructura cristalina de cada una de las nanoestructuras sintetizadas a las diferentes temperaturas.

4.3.2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Las nanoestructuras sintetizadas se observaron en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo para estudiar las distintas morfologías obtenidas. Se tomaron imágenes de las muestras tras el anodizado a 0 rpm (Figura III.37), y tras su calentamiento (Figura III.39), así como de las muestras anodizadas a 1000 rpm antes (Figura III.38), y después ser calentadas (Figura III.40). Las distintas figuras muestran las imágenes tomadas a 10000 (a, c, e y g) y 30000 aumentos (b, d, f y h).

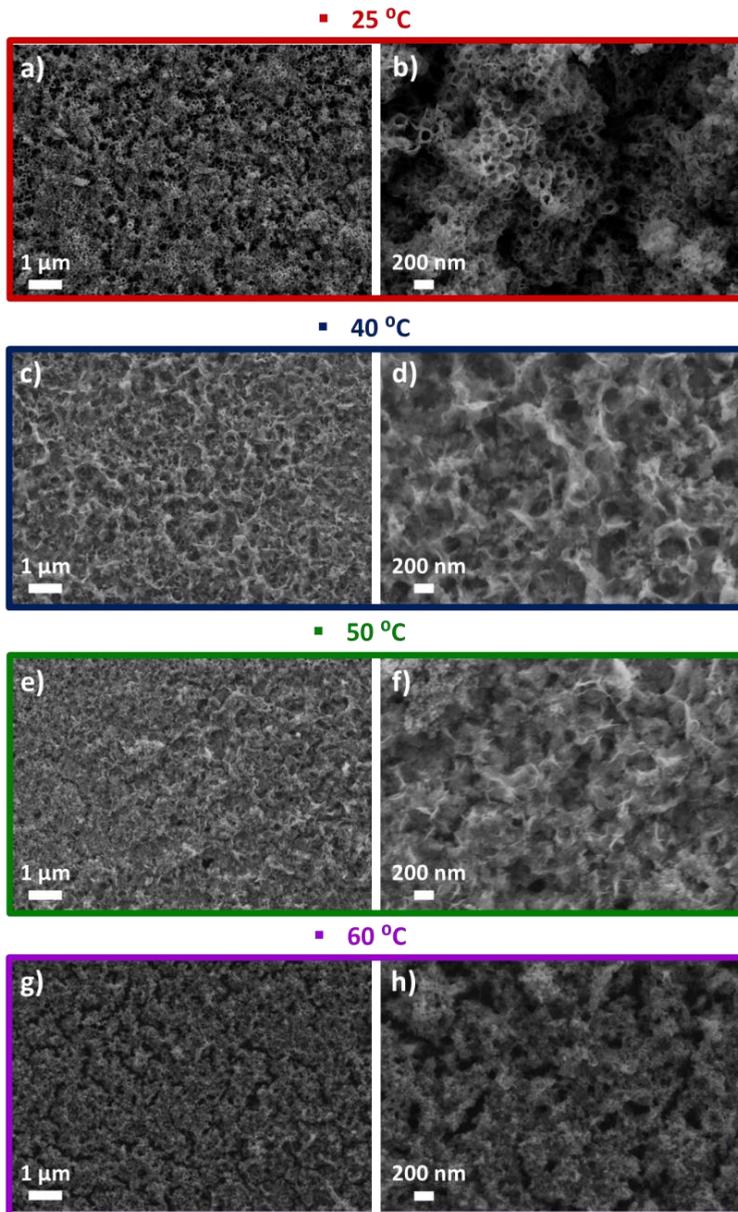


Figura III.37. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro a diferentes temperaturas del electrolito y a 0 rpm.

En primer lugar, en la Figura III.37, aparecen las diferentes nanoestructuras formadas tras el anodizado en condiciones estáticas y a las diferentes temperaturas. Se puede observar que la morfología obtenida a 25 °C (Figura III.37 a y b) fue nanotubular, con un principio de capa de iniciación que cubría parcialmente las bocas de los tubos. Cuando la temperatura aumentó hasta 40 °C (Figura III.37 c y d), la nanoestructura comenzó a colapsar debido a la alta temperatura, y únicamente aparecieron algunas partes porosas como resultado del aglutinamiento de los nanotubos. A los 50 °C (Figura III.37 e y f), la nanoestructura colapsó totalmente, y no se observó ningún tipo de estructura porosa, sino algunas zonas granulares. Lo mismo ocurrió a 60 °C (Figura III.37 g y h), donde la estructura no presentó ningún tipo de porosidad, sino que era una nanoestructura granular. Esto fue debido, a que únicamente las muestras anodizadas a 25 °C mantuvieron el equilibrio asociado a la formación de nanotubos (ver Figura III.36a). Sin embargo, a temperaturas superiores, la rotura del equilibrio condujo a la pérdida de la nanoestructura tubular, como se demuestra en el análisis de las imágenes FE-SEM.

Por otro lado, en la Figura III.38 se observan las nanoestructuras formadas a 1000 rpm a las diferentes temperaturas del electrolito. La nanoestructura sintetizada a 25 °C (Figura III.38 a y b) mostró una morfología tubular, sin capa de iniciación y completamente homogénea. Esto se debe, a que a dicha temperatura, el equilibrio en el registro i vs. t durante la formación de los nanotubos se mantuvo (ver Figura III.36b), y por tanto, la nanoestructura tubular también. Además, comparando dicha nanoestructura con la sintetizada a la misma temperatura pero en condiciones estáticas (Figura III.37 a y b), se puede observar que la nanoestructura sintetizada a 1000 rpm era mucho más homogénea en su superficie, y los tubos estaban completamente definidos sin presentar capa de iniciación. Esto es debido, a que las condiciones hidrodinámicas de flujo mejoraron la difusión y

disipación del calor, lo que dio lugar a una formación más homogénea de la nanoestructura tubular.

Analizando la nanoestructura obtenida a 1000 rpm con una temperatura de 40 °C (Figura III.38 c y d), destaca que la morfología fue tubular. Esto difiere con lo que ocurría en el caso de la muestra anodizada a la misma temperatura pero en condiciones estáticas, la cual perdía la morfología tubular y presentaba únicamente algunas zonas porosas. Esto se observaba también en el registro de i vs. t durante el anodizado, ya que al anodizar las muestras a 0 rpm y 40 °C, tenía lugar a una rotura del equilibrio en el registro, perdiendo así la curva característica de una formación tubular. Sin embargo, al anodizar a la misma temperatura de 40 °C pero a 1000 rpm, la curva de i vs. t mantenía el equilibrio hasta el final de la formación, presentando así el registro característico de la formación de nanotubos de óxido de hierro. Así pues, las condiciones hidrodinámicas de flujo son un factor determinante durante el proceso de síntesis de nanoestructuras, sobre todo a la temperatura de 40 °C, ya que el anodizado a 0 rpm dio lugar a una morfología colapsada casi por completo, mientras que a 1000 rpm mantuvo la estructura nanotubular.

En el caso de las muestras anodizadas a 50 °C (Figura III.38 e y f), la nanoestructura tubular desapareció, y la morfología era similar a la obtenida tras anodizar a la misma temperatura y a 0 rpm. Lo mismo ocurrió en el caso de las muestras anodizadas a 60 °C (Figura III.38 g y h), donde desapareció por completo la nanoestructura y la morfología era granular, como en el caso del anodizado a 60 °C y 0 rpm.

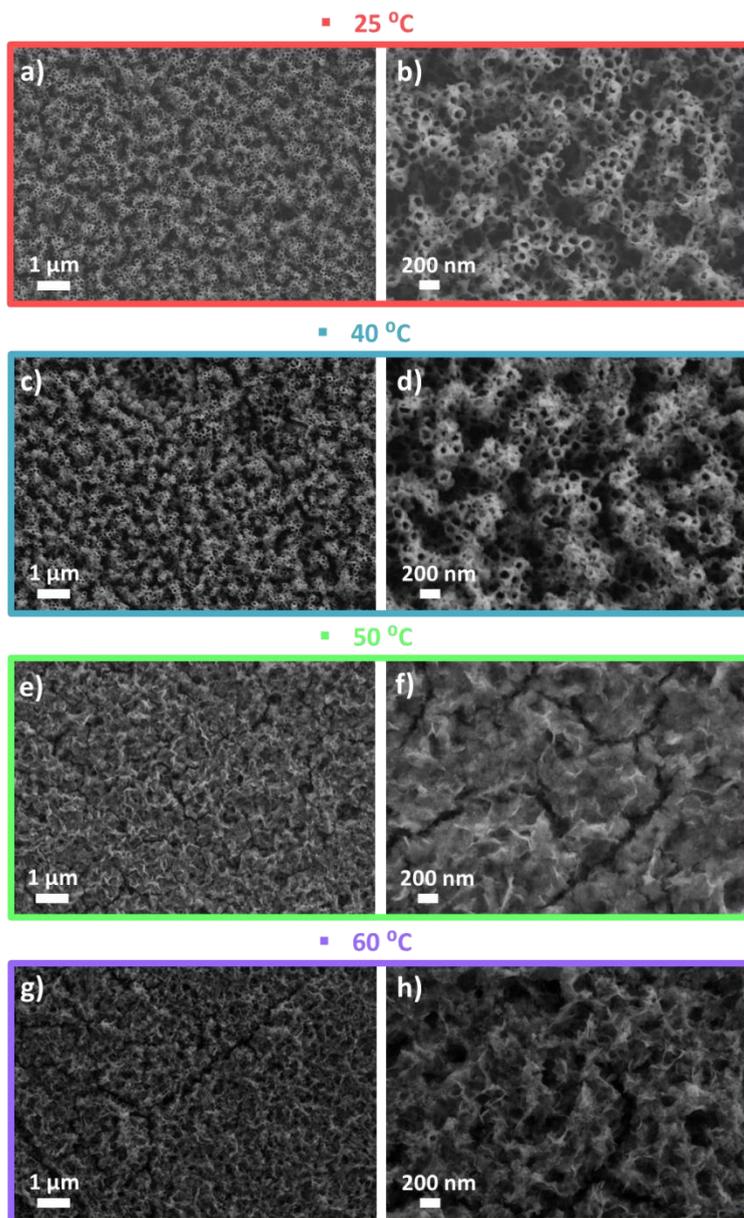


Figura III.38. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro a diferentes temperaturas del electrolito y a 1000 rpm.

La gran diferencia de morfología entre las muestras sintetizadas a las diferentes temperaturas, puede ser debida a que la temperatura favorece la disolución de la capa compacta por acción de los iones F^- , por tanto, la disolución es más rápida que la formación, y los nanotubos se disuelven y desaparecen de la superficie. Además, temperaturas elevadas pueden promover también la difusión de iones Fe , por lo que la erosión del óxido es mayor, contribuyendo a la desaparición de los nanotubos de la superficie [99].

Por otro lado, las muestras anodizadas y calentadas a $500\text{ }^{\circ}C$ durante 1 hora, en atmósfera de argón y a una velocidad de calentamiento de $15\text{ }^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$ se observaron mediante FE-SEM. La Figura III.39 muestra las imágenes de las nanoestructuras anodizadas a 0 rpm a las diferentes temperaturas, y posteriormente calentadas. En primer lugar, las imágenes de las muestras anodizadas a $25\text{ }^{\circ}C$ y calentadas (Figura III.39 a y b) indican que los nanotubos se compactaron, dejando una superficie porosa. Sin embargo, aparecieron nanohojas a lo largo de toda la superficie. Estas nanohojas eran de pared muy fina, lo que puede presentar ventajas en cuanto al comportamiento fotoelectroquímico de las muestras, ya que como se ha comentado anteriormente, los huecos fotogenerados en el óxido de hierro tienen longitudes de difusión cortas. Por tanto, las paredes tan finas de las nanohojas pueden mejorar dicha difusión, y evitar así, la recombinación de los pares electrón-hueco [101]. No obstante, la presencia de gran cantidad de nanohojas en la superficie puede cubrir ciertas partes de la nanoestructura porosa de debajo, lo que imposibilitaría el acceso de la luz a dichas zonas.

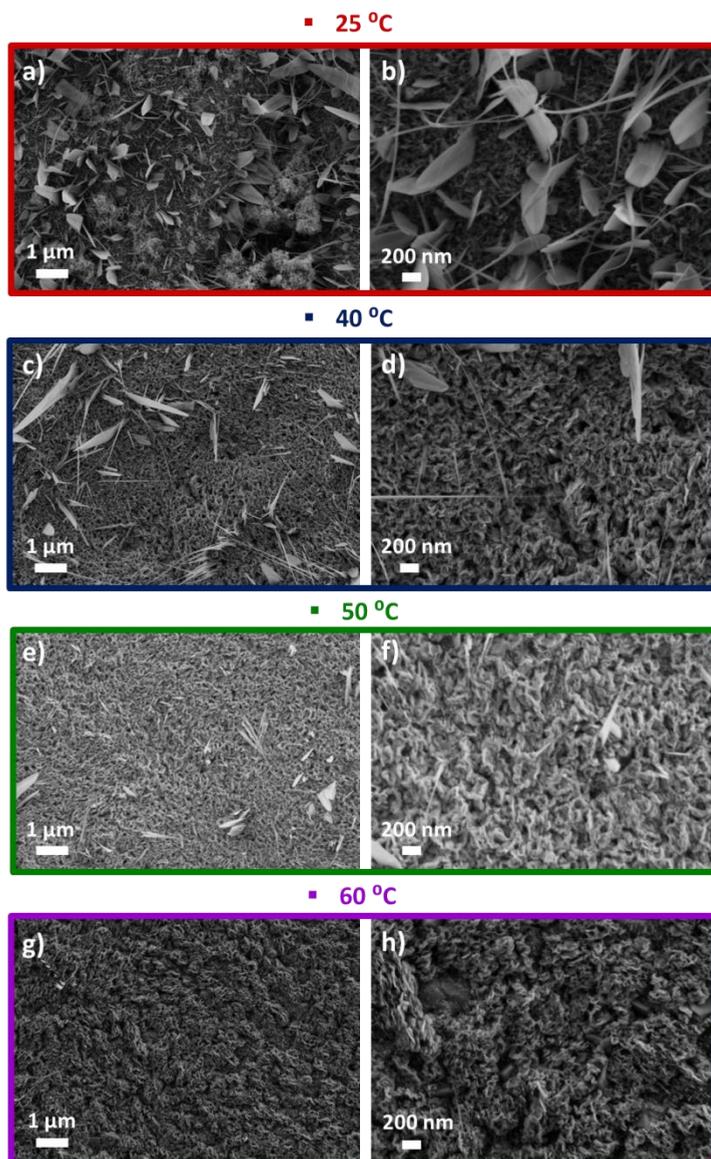


Figura III.39. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas por anodizado electroquímico del hierro a diferentes temperaturas del electrolito y a 0 rpm, y calentadas posteriormente en argón a 500 °C durante 1 hora.

En el caso de las muestras anodizadas a 40 °C, la superficie presentó algunas nanohojas en su superficie, pero en menor cantidad que en el caso de anodizar a 25 °C. Sin embargo, la diferencia fundamental radica en que la superficie se compactó en mayor grado, y la porosidad de la capa era menor. Esto mismo ocurrió en el caso de la muestra anodizada a 50 °C, donde la estructura era más compacta y prácticamente no aparecieron nanohojas en la superficie. Finalmente, en el caso del anodizado a 60 °C, la estructura era diferente, ya que la estructura granular que provenía del anodizado (Figura III.37 g y h) dio lugar a una estructura formada por pequeñas nanohojas agrupadas formando agregados, y algunos cristales precipitados en la superficie.

En resumen, calentar las muestras anodizadas a 0 rpm dio lugar a la compactación de la nanoestructura formada, así como a la aparición de nanohojas o cristales precipitados en la superficie, según la temperatura empleada durante el anodizado electroquímico.

Finalmente, en la Figura III.40, aparecen las imágenes FE-SEM de las muestras anodizadas a 1000 rpm a diferentes temperaturas del electrolito, y tras su calentamiento. En el caso de las muestras anodizadas a 25 °C (Figura III.40 a y b), la morfología era similar a la de la nanoestructura sintetizada a la misma temperatura pero en condiciones estáticas de flujo. La superficie nanoestructurada se compactó y aparecieron algunas nanohojas en su superficie, pero en menor cantidad que en el caso de anodizar en condiciones estáticas a la misma temperatura. Esto puede ser beneficioso para el comportamiento fotoelectroquímico de las muestras, ya que al aparecer en menor cantidad, no llegan a tapar la nanoestructura porosa, por lo que permitiría su iluminación completa para la generación de los pares electrón-hueco.

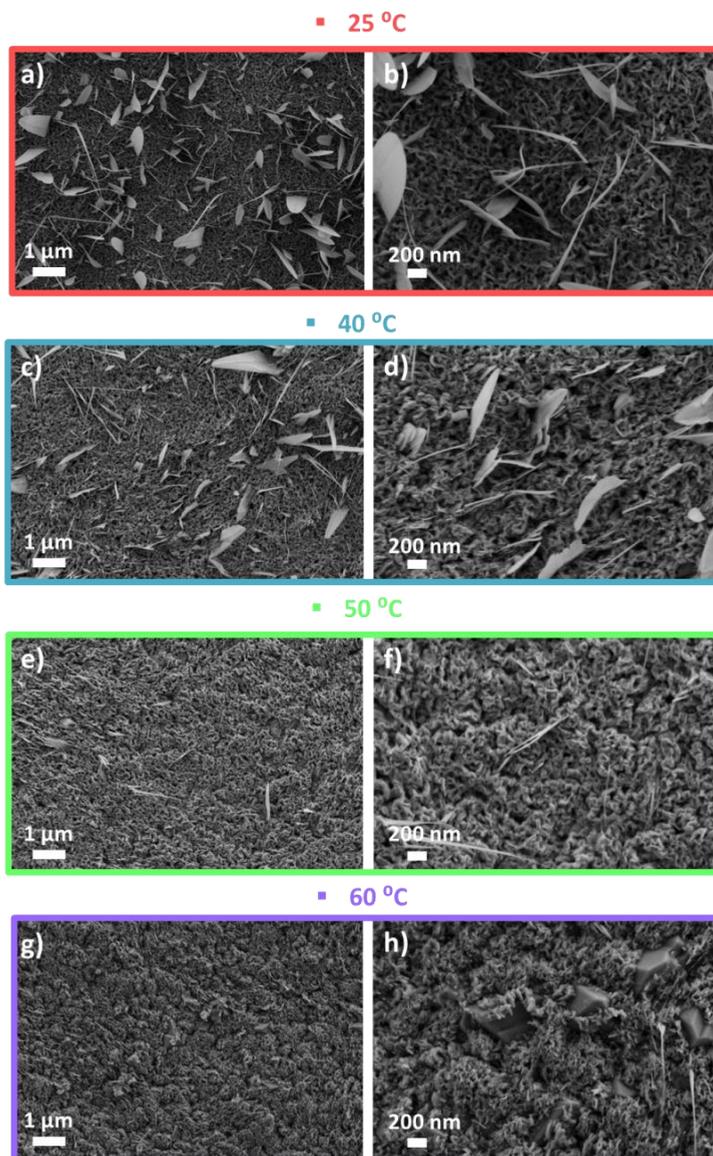


Figura III.40. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas por anodizado electroquímico del hierro a diferentes temperaturas del electrolito y a 1000 rpm, y calentadas posteriormente en argón a 500 °C durante 1 hora.

La morfología de la nanoestructura anodizada a 40 °C y 1000 rpm (Figura III.40 c y d) muestra que la nanoestructura también se compactó tras el calentamiento, y únicamente aparecieron algunas nanohojas en su superficie. Al aumentar la temperatura hasta 50 °C (Figura III.40 e y f), la compactación de la nanoestructura fue mayor. Y finalmente, al anodizar a una temperatura de 60 °C (Figura III.40 g y h), la morfología granular que había tras el anodizado dio lugar a una superficie formada por pequeñas nanohojas agrupadas entre sí, formando pequeños agregados. Además, aparecieron algunos cristales que precipitaron en la superficie, siendo la cantidad mayor en este caso que en el caso de las muestras anodizadas a la misma temperatura pero a 0 rpm.

Con el fin de comprobar si tras la aparición de las nanohojas y compactación de las nanoestructuras se mantenía la morfología de bicapa (con nanoesferas en la parte superior y nanotubular en la parte inferior), la Figura III.41 muestra las imágenes FE-SEM de la sección transversal de las muestras anodizadas a 25 °C.

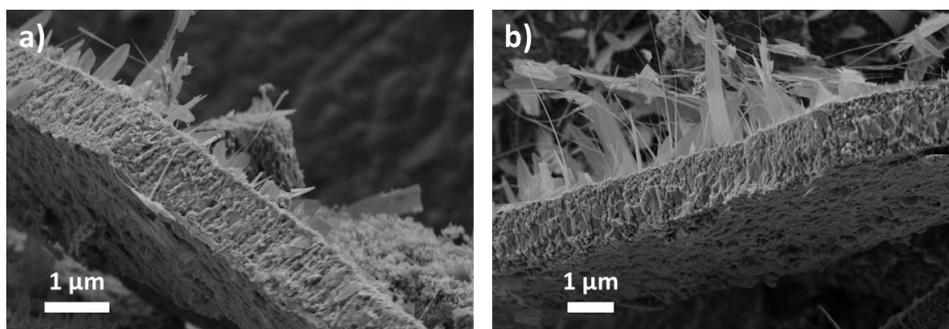


Figura III.41. Imágenes FE-SEM de la sección transversal de las muestras anodizadas a una temperatura del electrolito de 25 °C en condiciones estáticas (a) e hidrodinámicas (b) de flujo, y calentadas en argón a 500 °C durante 1 hora.

En la Figura III.41, se puede apreciar que la morfología de bicapa de las nanoestructuras se conserva tras el anodizado a 25 °C (tanto en condiciones

estáticas (Figura III.41a) como hidrodinámicas (Figura III.41b) de flujo), y su posterior calentamiento a 500 °C en argón durante 1 hora.

4.3.2.2. Microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman

Con el objetivo de determinar la estructura cristalina de las muestras sintetizadas a las diferentes temperaturas de anodizado y calentadas posteriormente, se observaron dichas muestras en el microscopio láser confocal de barrido con espectroscopía Raman. La Figura III.42 muestra los espectros obtenidos.

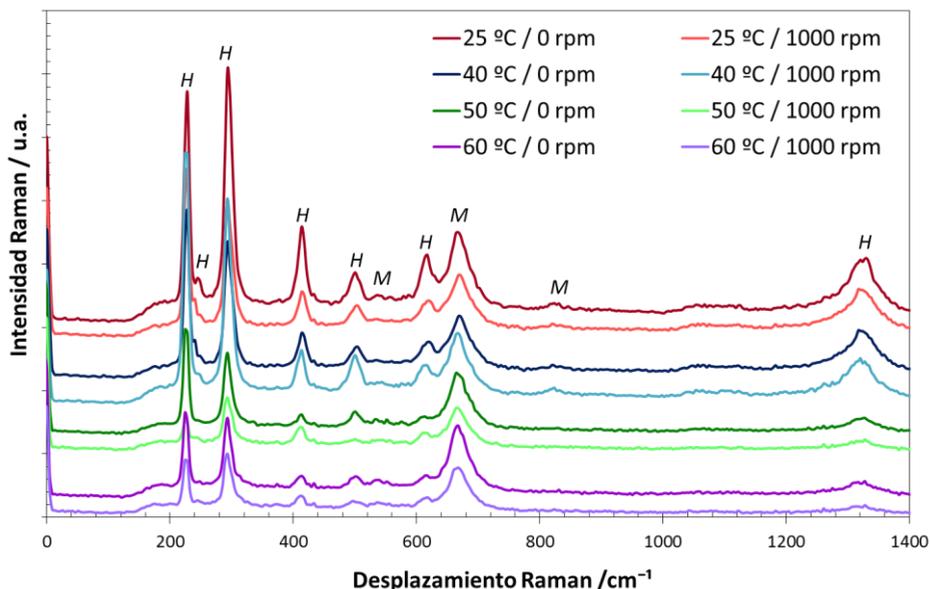


Figura III.42. Espectros Raman obtenidos para las muestras sintetizadas por anodizado electroquímico a las diferentes temperaturas de electrolito y velocidades de rotación del electrodo. *H*: Hematita, *M*: Magnetita.

Se puede observar, que todos los espectros presentaron los picos mismos característicos a los mismos desplazamientos Raman. En particular, todos los espectros mostraron picos a: 229 cm^{-1} (A_{1g}), 249 cm^{-1} (E_g), 295 cm^{-1} (E_g),

414 cm^{-1} (E_g), 500 cm^{-1} (A_{1g}), 615 cm^{-1} (E_g) y 1317 cm^{-1} (2º orden). Dichos picos están asociados a la fase cristalina $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, por tanto, todas las nanoestructuras estaban compuestas principalmente por hematita. Pero además, también aparecieron picos a 554 cm^{-1} , 672 cm^{-1} y $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$, asociados todos ellos a la fase magnetita [56,59–61]. Así pues, las muestras contenían pequeñas trazas de Fe_3O_4 en su estructura.

Sin embargo, cabe destacar que los picos asociados a la hematita disminuyeron su intensidad a medida que la temperatura de anodizado aumenta, lo que parecía indicar, que la proporción de hematita disminuía ligeramente a temperaturas altas de anodizado electroquímico, a pesar de seguir siendo la fase cristalina predominante.

4.3.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica

La caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las muestras se llevó a cabo a través del análisis de Mott-Schottky y EIS. Las técnicas nombradas permiten comprobar si las características de las nanoestructuras son adecuadas para que sean utilizadas como fotocatalizadores en fotoelectroquímica.

4.3.3.1. Análisis de Mott-Schottky

La realización del análisis de Mott-Schottky de las diferentes nanoestructuras se llevó a cabo a oscuras y con iluminación simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-1}$). Los gráficos obtenidos se muestran en la Figura III.43.

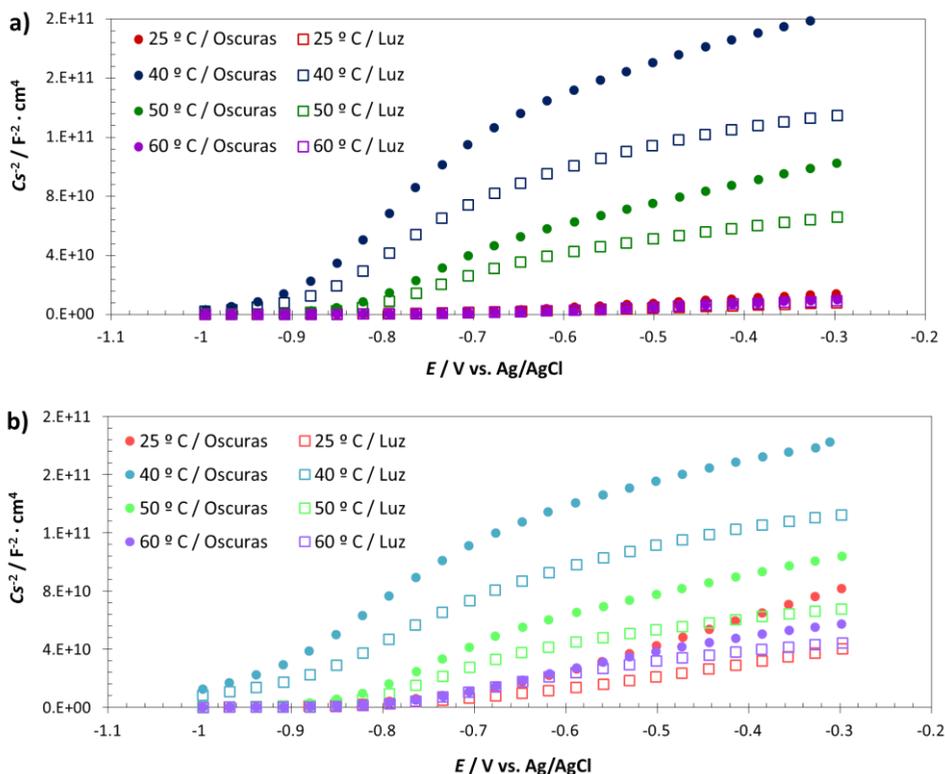


Figura III.43. Gráficos Mott-Schottky de las nanoestructuras anodizadas a las diferentes temperaturas del electrolito y a velocidades de rotación del electrodo de 0 rpm (a) y 1000 rpm (b). Valores obtenidos a oscuras y con iluminación solar simulada.

A partir de la pendiente de la zona lineal de los gráficos, se determinó el tipo de semiconductor, el valor de la densidad de donantes y el valor del potencial de banda plana. Dicha pendiente es positiva, lo que indica que todas las nanoestructuras se comportan como un semiconductor tipo n [48,63,102]. Además, cuanto mayor es la pendiente menor es el valor de N_D , y viceversa [9,49]. Los datos de N_D y E_{FB} se muestran en la Tabla III.8.

Tabla III.8. Valores medios de N_D y E_{FB} , de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes temperaturas del electrolito y diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Temperatura electrolito / °C	Velocidad rotación electrodo / rpm	Condiciones	N_D ($\cdot 10^{19}$) / cm^{-3}	E_{FB} / V (vs. Ag/AgCl)
25	0	Oscuras	5.57	-0.74
		Iluminación	9.78	-0.74
	1000	Oscuras	1.02	-0.76
		Iluminación	2.22	-0.78
40	0	Oscuras	0.31	-0.91
		Iluminación	0.48	-0.90
	1000	Oscuras	0.42	-0.97
		Iluminación	0.59	-0.95
50	0	Oscuras	0.80	-0.87
		Iluminación	1.10	-0.86
	1000	Oscuras	0.73	-0.87
		Iluminación	1.01	-0.86
60	0	Oscuras	7.09	-0.69
		Iluminación	8.39	-0.74
	1000	Oscuras	1.41	-0.80
		Iluminación	1.74	-0.82

Se puede observar, que tanto anodizando en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo, la muestra anodizada a 40 °C fue la que menor N_D presentó, seguida de la muestra anodizada a 50 °C, siendo dichos valores del orden de 10^{18} . Sin embargo, las muestras anodizadas a 25 y 60 °C presentaron los valores más altos (del orden de 10^{19}), y eran muy similares entre ellos. Cabe destacar que el valor de N_D , para un buen comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras, ha de ser elevado para que haya buena conductividad eléctrica. Pero si el valor es demasiado alto puede favorecer la recombinación, lo que resultaría perjudicial para el rendimiento fotoelectroquímico [85].

Según datos bibliográficos [65,67,69,84], un valor adecuado de N_D para nanoestructuras de óxido de hierro, que vayan a ser utilizadas en el campo fotoelectroquímico, es del orden de 10^{19} cm^{-3} . Así pues, se espera que las muestras anodizadas a 25 y 60 °C den mejores resultados al ser aplicadas como fotocatalizadores que el resto de muestras.

En cuanto al valor de E_{FB} , se observa en la Tabla III.8 que todas las nanoestructuras presentaron valores comprendidos entre -0.7 y -0.9 V (vs. Ag/AgCl), independientemente de la temperatura de anodizado aplicada durante su síntesis, por tanto, se puede afirmar que la temperatura durante el anodizado no afecta al valor de E_{FB} de las muestras.

4.3.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Como se ha comentado en el subapartado anterior (*subapartado 4.3.3.1*), las muestras que mayor número de densidad de donantes tenían fueron las muestras anodizadas a 25 y 60 °C, lo que indicaría que dichas muestras presentaban mayor conductividad. Para comprobar dicha premisa, se realizaron las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica, con el objetivo de determinar si dichas muestras eran las que menor resistencia oponían al paso de corriente eléctrica. Las medidas se realizaron aplicando un potencial de 0.35 V (vs. Ag/AgCl).

La Figura III.44 muestra las medidas de EIS bajo iluminación. Se puede observar que, efectivamente, las muestras sintetizadas a 25 y 60 °C, tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo, mostraron los valores de impedancia más bajos. Tanto el componente de Z' como el de Z'' fueron más bajos para dichas muestras, lo que indicó que ofrecían menor resistencia al paso de corriente eléctrica. Además, cabe destacar que la muestra cuya impedancia fue menor, fue la

anodizada a 25 °C y 1000 rpm, por tanto, dicha muestra parece ser la más adecuada para ser empleada como fotocatalizador en aplicaciones fotoelectroquímicas.

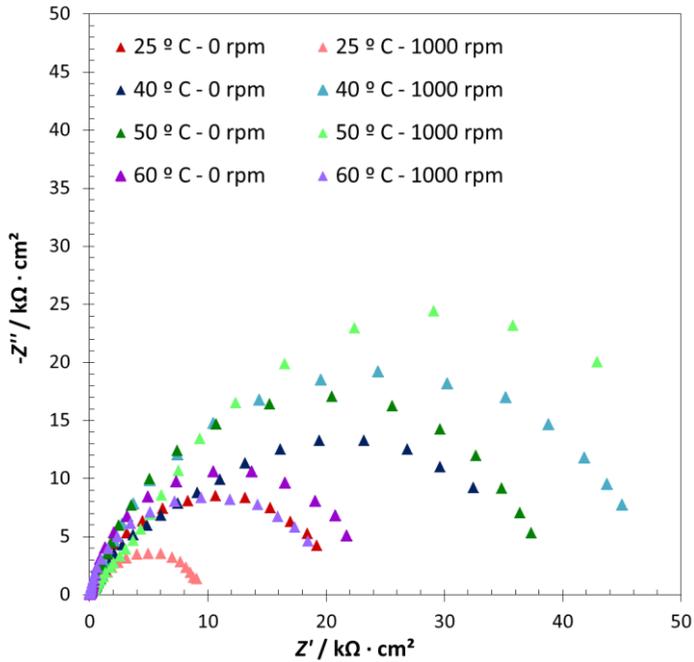


Figura III.44. Diagramas experimentales de Nyquist de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes temperaturas del electrolito, en condiciones estáticas e hidrodinámicas de flujo. Valores obtenidos en condiciones de iluminación solar simulada.

Así pues, los resultados de las medidas de EIS están en concordancia con los de Mott-Schottky, que indicaban que las muestras que mayor número de N_D tenían eran las sintetizadas a 25 y 60 °C. Esto significa, que presentaban mayor conductividad eléctrica, por lo que su valor de impedancia era menor.

Los gráficos de Bode-fase y Bode-módulo, realizados para las muestras sintetizadas a las diferentes temperaturas y velocidades de rotación del electrodo, se muestran en la Figura III.45.

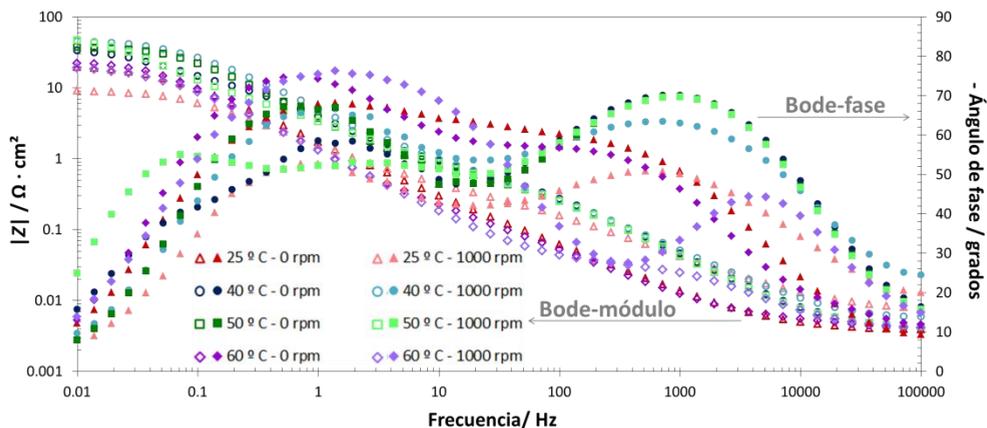


Figura III.45. Diagramas experimentales de Bode-fase y Bode-módulo de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes temperaturas del electrolito, en condiciones estáticas e hidrodinámicas de flujo. Valores obtenidos con iluminación solar simulada.

Del gráfico de Bode-módulo, se puede observar que la resistencia asociada al electrolito (impedancia a altas frecuencias) era similar independientemente de las condiciones de anodizado, ya que depende del electrolito empleado, y en todos los ensayos se utilizó el mismo (1 M KOH). El gráfico de Bode-fase sugiere la presencia de dos constantes de tiempo en todas las muestras, como consecuencia de la superposición de dos constantes a bajas frecuencias, y otra constante a altas frecuencias, lo que da lugar a un total de 3 constantes de tiempo. Las constantes de tiempo que aparecen a bajas frecuencias se asocian a la resistencia de la transferencia electrónica, mientras que las otras constantes que aparecen a altas frecuencias, se asocian a la tendencia a recombinación existente en la interfase electrodo/electrolito. Por tanto, los datos experimentales se ajustaron al circuito eléctrico equivalente formado por: una resistencia R_s asociada al electrolito, dos grupos $R-CPE$ (R_1-CPE_1 y R_2-CPE_2) asociados a la propia nanoestructura, y finalmente, un grupo R_3-CPE_3 asociado a la capa compacta de óxido de hierro que queda debajo de la nanoestructura, como consecuencia del propio proceso de

formación (véase Figura III.27). Los datos de las diferentes resistencias obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla III.9. Cabe destacar, que todos los valores de χ^2 obtenidos fueron del orden de 10^{-3} o menores, lo que indicó el buen ajuste de los datos experimentales al modelo teórico.

Tabla III.9. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito eléctrico equivalente, de las nanoestructuras sintetizadas a las diferentes temperaturas de electrolito y diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Temperatura electrolito / °C	$R_S / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_2 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_3 / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
0 rpm				
25	2.4	2.2	436.0	20.8
40	3.4	76.8	190.0	40.4
50	3.9	461.3	805.5	37.2
60	4.3	165.2	28.3	23.2
1000 rpm				
25	3.5	10.1	410.6	9.3
40	4.5	85.8	679.6	47.5
50	4.0	571.5	4974.0	51.7
60	3.7	28.4	2669.0	18.2

Por una parte, en cuanto a los valores de resistencia obtenidos para las muestras que fueron anodizadas en condiciones estáticas de flujo, en la Tabla III.9 se puede observar, que los valores más altos de R_3 fueron los obtenidos para las muestras anodizadas a 40 y 50 °C. Dichos valores son los asociados a la capa compacta de óxido de hierro que queda debajo de las muestras. Así, su valor tan elevado indica la dificultad que oponía la capa al paso de corriente eléctrica, lo que afecta negativamente al comportamiento fotoelectroquímico de las muestras. En cuanto a las muestras restantes, se puede observar que la muestra anodizada a 25 °C obtuvo un menor valor de R_1 , mientras que la muestra anodizada a 60 °C presentó menor valor de R_2 . Esto indica, que ambas muestras presentaban un carácter

fotoelectroquímico similar, ya que ninguna de ellas presentó menor valor numérico en todas las resistencias obtenidas.

Por otra parte, de las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, la que presentó resistencias menores fue la anodizada a 25 °C. En este caso, sí que fueron todas las resistencias menores que las del resto de muestras, lo que indicó que dicha muestra era la que ofrecía menor resistencia al paso de corriente. Por este motivo, dicha muestra fue la que mejor comportamiento fotoelectroquímico presentó.

4.4. Influencia del potencial aplicado durante el anodizado

El potencial aplicado, es otro de los parámetros que afecta considerablemente al proceso de síntesis de nanoestructuras de óxido de hierro por anodizado electroquímico. Dicho proceso consta de varias etapas. En primer lugar, al sumergir el hierro en el electrolito y aplicar un potencial, se forma rápidamente una capa compacta de Fe_2O_3 . A continuación, el proceso continúa, y dicha capa compacta comienza a hacerse porosa debido a las picaduras. Dichas picaduras tienen lugar por el efecto conjunto de los iones fluoruro del electrolito, y el potencial aplicado. Finalmente, se alcanza un equilibrio entre formación y disolución de capa compacta, dando lugar a la formación de las nanoestructuras tubulares de óxido de hierro [4,12,16,99]. Así pues, el potencial es un factor que se encarga de que la formación de nanoestructuras tenga lugar, y además, determina la morfología las mismas.

A pesar de que existe mucha bibliografía de la influencia del potencial durante el anodizado de otros materiales, como el titanio [103–106], no existe demasiada respecto al hierro [4]. Por este motivo, en el presente subapartado se muestran los resultados obtenidos, tras realizar un estudio de la influencia del potencial aplicado

durante el anodizado. En particular, se estudiaron potenciales de 30, 40, 50 y 60 V, tanto en condiciones estáticas (0 rpm) como en condiciones hidrodinámicas de flujo (velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm).

Además, se evaluaron los registros de densidad de corriente frente al tiempo durante la formación de las nanoestructuras, y se realizó la caracterización estructural de las muestras obtenidas mediante análisis FE-SEM y microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman. Finalmente, se realizó la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las nanoestructuras, a través del análisis de Mott-Schottky y EIS.

4.4.1. Formación de las nanoestructuras

El anodizado electroquímico de las barras de hierro, se realizó en una disolución de etilenglicol con 0.1 M NH_4F y 3% vol. H_2O durante 15 minutos, aplicando diferentes potenciales con la ayuda de una fuente de potencial. Se registró la densidad de corriente frente al tiempo durante el proceso de anodizado electroquímico. La Figura III.46 muestra las curvas obtenidas. Se puede observar que las curvas, tanto en condiciones estáticas (Figura III.46a) como en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura III.46b), muestran las tres etapas características de la formación de nanoestructuras tubulares de óxido de hierro [4,12,95]:

- Formación de la capa compacta de Fe_2O_3 .
- Pequeñas picaduras como consecuencia de los iones F^- del electrolito y del potencial aplicado.
- Equilibrio entre formación y disolución de la capa de óxido, dando lugar a la formación de las estructuras tubulares.

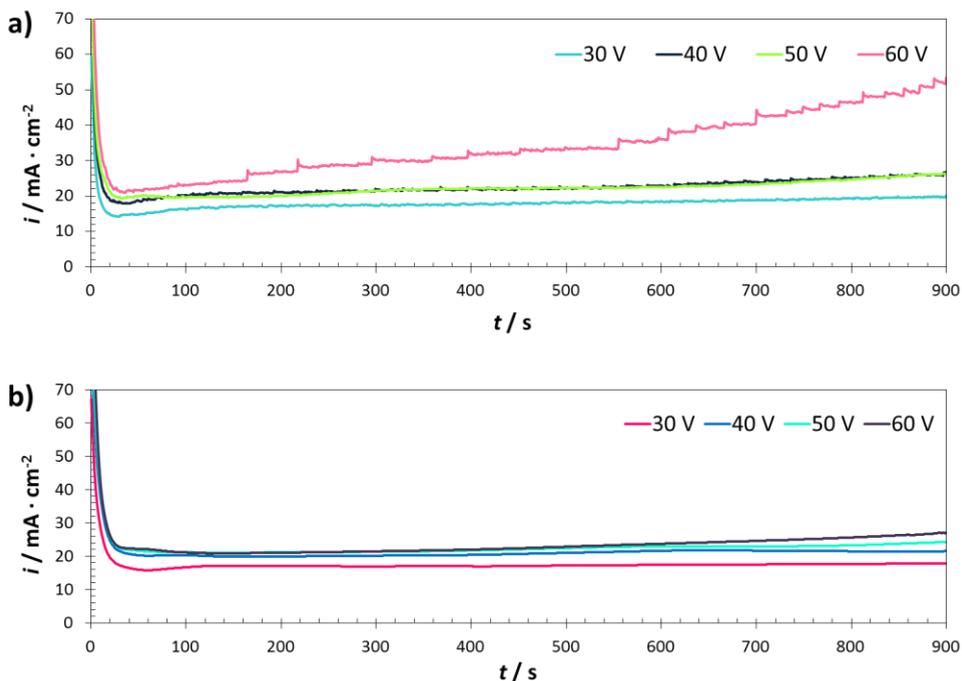


Figura III.46. Registros de la densidad de corriente frente al tiempo, durante el anodizado electroquímico del hierro a diferentes potenciales aplicados. Velocidad de rotación del electrodo durante el proceso de 0 rpm (a) y 1000 rpm (b).

Además, se puede apreciar que cuanto mayor fue el potencial aplicado, mayor fue la densidad de corriente alcanzada, como también ocurre en otros estudios [78]. Esto es debido a que, como se ha comentado anteriormente, la presencia de iones F^- en el electrolito y la aplicación de potenciales elevados, acelera la formación de picaduras en la capa compacta. Por tanto, la resistencia al paso de corriente disminuye, y eso se traduce en un aumento de la densidad de corriente que pasa a su través [4]. Dicha tendencia fue más pronunciada en los primeros segundos del proceso, lo que indicó que la morfología de las nanoestructuras se forma prácticamente durante el inicio del proceso. Esto también ocurre durante la formación de nanoestructuras de TiO_2 [103].

En cuanto a las nanoestructuras sintetizadas en condiciones estáticas a los diferentes potenciales, la Figura III.46a indica que aplicando potenciales entre 30 y 50 V, el equilibrio se alcanzó de forma rápida durante los primeros segundos del proceso, y a partir de ese momento, dicho equilibrio se mantuvo. Por otra parte, cuando el potencial aplicado fue de 60 V, se pudo observar que el equilibrio prácticamente no llegó a alcanzarse, ya que se rompió a los pocos segundos del inicio del proceso, y la densidad de corriente comenzó a aumentar indefinidamente. Esto implica que el registro no siguió la curva característica de la formación de nanoestructuras tubulares.

La Figura III.46b muestra los registros de las nanoestructuras sintetizadas a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, y a los diferentes potenciales aplicados. Se puede apreciar que en este caso, el equilibrio fue alcanzado por todas las muestras, incluida la muestra anodizada a 60 V. Esto es debido, principalmente, a que el estado estacionario está dominado por los procesos de difusión que tienen lugar durante el anodizado, los cuales son mejorados en condiciones hidrodinámicas de flujo [81]. Así pues, se puede afirmar que al anodizar a 60 V en condiciones estáticas no se alcanza el equilibrio, mientras que si se anodiza al mismo potencial pero en condiciones hidrodinámicas de flujo sí que se alcanza dicho equilibrio y, por tanto, sí que se espera la formación de nanoestructuras tubulares ordenadas.

4.4.2. Caracterización estructural

Con el objetivo de determinar las propiedades estructurales de las muestras anodizadas a los diferentes potenciales, se tomaron imágenes de la superficie de las muestras mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo y, además, se determinó la estructura cristalina a través del microscopio láser confocal de barrido con espectroscopía Raman.

4.4.2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Las diferentes muestras anodizadas se observaron en FE-SEM para estudiar las morfologías obtenidas. La Figura III.47 muestra las imágenes a 10000 aumentos y a 30000 aumentos (recuadro inferior derecho). Se puede observar, que las nanoestructuras anodizadas a 30 V y 0 rpm (Figura III.47a), presentaban una capa de iniciación que cubría parcialmente las nanoestructuras. Sin embargo, cuando se anodizó a 30 V pero a 1000 rpm (Figura III.47b), dicha capa de iniciación comenzó a desaparecer, pero la estructura no presentaba una morfología tubular. Esto indica que un potencial de 30 V no es suficiente para la formación de nanoestructuras tubulares.

Cuando el potencial aplicado fue de 40 V, se puede observar que la capa de iniciación desapareció, tanto anodizando a 0 rpm (Figura III.47c) como a 1000 rpm (Figura III.47d), pero la nanoestructura no tenía una morfología nanotubular definida y homogénea, a pesar de presentar aglomeraciones con algunos nanotubos. Esto se debe, a que 40 V no es un potencial lo suficientemente elevado para la formación de nanoestructuras tubulares ordenadas.

En las muestras que fueron anodizadas a 50 V, existió una gran diferencia entre anodizar en condiciones estáticas o hidrodinámicas de flujo. Por una parte, la muestra anodizada a 0 rpm (Figura III.47e) tenía una morfología de nanotubos, pero estaban un poco aglutinados entre sí. Sin embargo, al anodizar en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura III.47f), la morfología nanotubular se mantuvo ordenada. Esto mismo ocurrió para un potencial de 60 V, ya que en condiciones estáticas (Figura III.47g) la nanoestructura comenzó a pegarse y a perder su morfología tubular, mientras que anodizando a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm (Figura III.47h), se mantuvo mejor la morfología tubular.

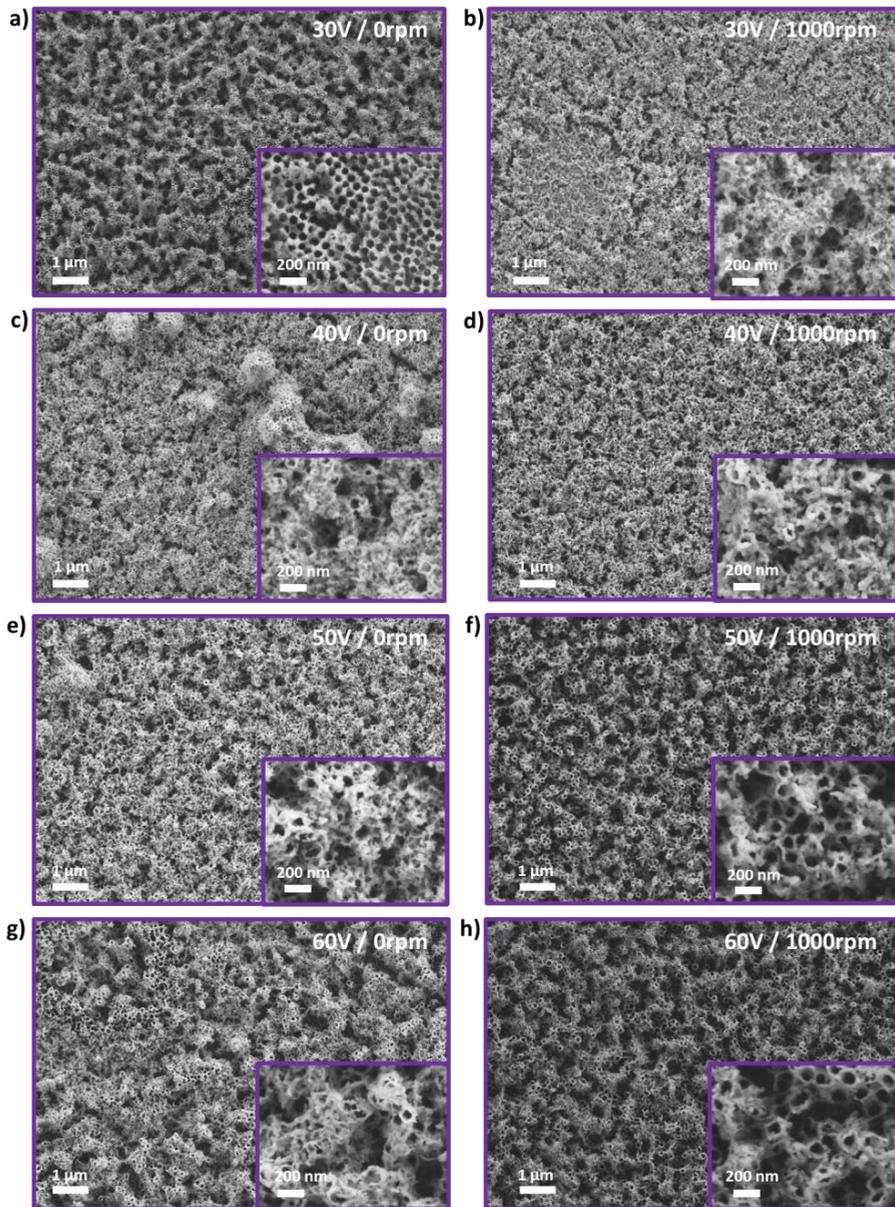


Figura III.47. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro a diferentes potenciales aplicados en condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas de flujo (1000 rpm).

Comparando las muestras sintetizadas a 50 y 60 V, se puede afirmar que un aumento de potencial de 50 a 60 V dio lugar a nanoestructuras más pegadas entre sí. Además, la superficie anodizada a 60 V presentó algunas áreas en las que se había disuelto la nanoestructura, por tanto, la superficie no era tan homogénea como en el caso de las muestras anodizadas a 50 V.

Tras el análisis de las imágenes FE-SEM, se puede observar que existe un rango de potencial, entre 50 y 60 V, adecuado para la formación de nanoestructuras tubulares homogéneas y ordenadas por anodizado electroquímico. En estudios de otros materiales, como el titanio, también se ha determinado que existe un único rango de potencial durante el anodizado electroquímico que permite formar nanotubos de TiO₂ [103–105].

4.4.2.2. Microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman

La estructura cristalina de las muestras fue estudiada mediante un microscopio láser confocal de barrido con espectroscopía Raman. Las diferentes muestras no presentaban diferencias en cuanto a su espectro, siendo todos ellos similares, lo que indicó que con todos los potenciales formados se formó la misma estructura cristalina tras el calentamiento. A modo de ejemplo, la Figura III.48 muestra uno de los espectros.

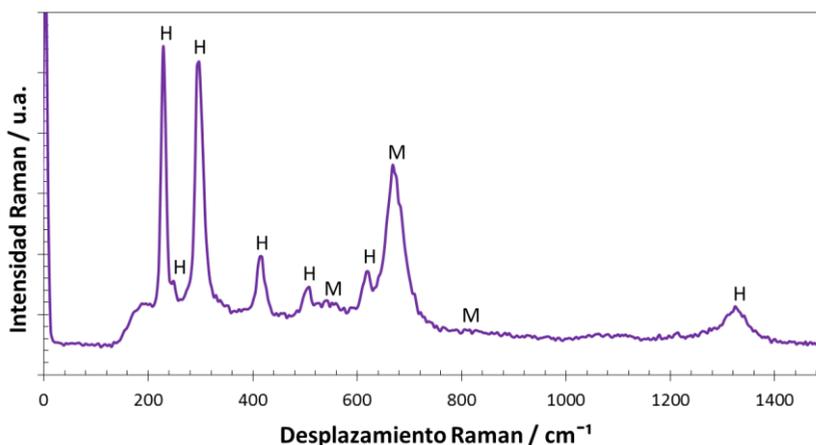


Figura III.48. Espectro Raman de la nanoestructura sintetizada por anodizado electroquímico a 40 V y en condiciones estáticas de flujo. H: Hematita, M: Magnetita.

Se puede observar que aparecieron los picos característicos de la hematita: 229 cm^{-1} (A_{1g}), 249 cm^{-1} (E_g), 295 cm^{-1} (E_g), 414 cm^{-1} (E_g), 500 cm^{-1} (A_{1g}), 615 cm^{-1} (E_g) y 1317 cm^{-1} (2° orden). También aparecieron algunos picos característicos de la magnetita: 554 cm^{-1} , 672 cm^{-1} y $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ [56,57,59,60]. Por tanto, todas las nanoestructuras estaban formadas principalmente por hematita con trazas de magnetita.

4.4.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica

Con el fin de caracterizar las muestras desde un punto de vista electroquímico y fotoelectroquímico, se llevaron a cabo el análisis de Mott-Schottky y la espectroscopía de impedancia electroquímica.

4.4.3.1. Análisis de Mott-Schottky

El análisis de Mott-Schottky de las diferentes muestras se llevó a cabo a oscuras y con iluminación solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1}$). Los gráficos obtenidos se muestran en la Figura III.49.

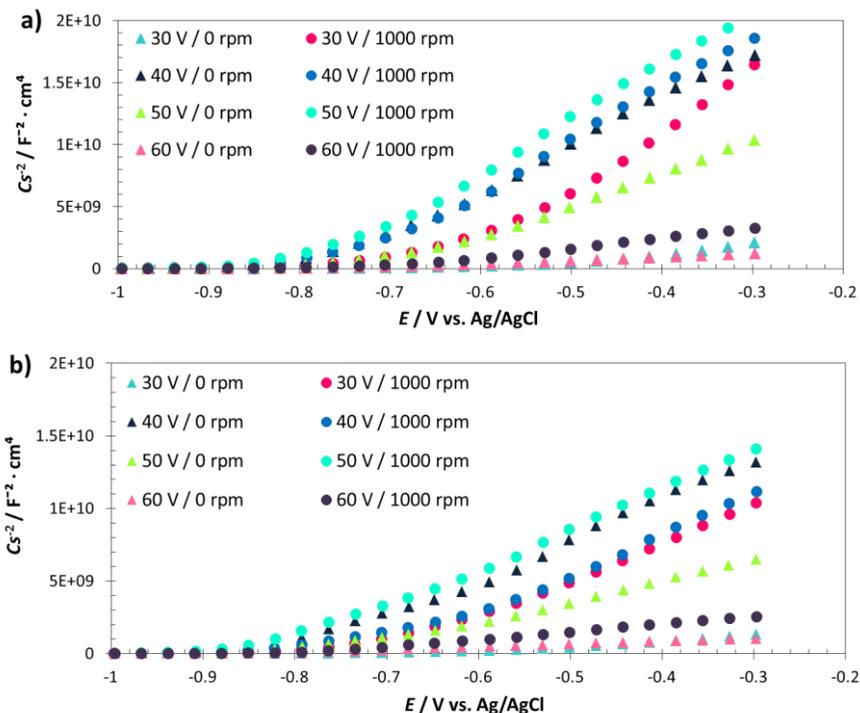


Figura III.49. Gráficos Mott-Schottky de las nanoestructuras anodizadas a los diferentes potenciales aplicados y velocidades de rotación del electrodo. Valores obtenidos a oscuras (a) y con iluminación solar simulada (b).

La pendiente positiva de la zona lineal de las curvas indica que todas las nanoestructuras analizadas corresponden a un semiconductor tipo n [48,107]. Además, a mayor pendiente, menor es el número de defectos [9,49]. Por tanto, en la Figura III.49 se puede comprobar que los valores obtenidos en condiciones de oscuridad tienen menor número de N_D que los obtenidos con iluminación, debido a

la fotogeneración de cargas [9,63,64]. Del gráfico se extraen los valores de N_D y E_{FB} , y se muestran en la Tabla III.10.

Tabla III.10. Valores medios de N_D y E_{FB} , de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes potenciales aplicados y diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Potencial / V (vs. Ag/AgCl)	Velocidad rotación electrodo / rpm	Condiciones	N_D / cm^{-3}	E_{FB} / V (vs. Ag/AgCl)
30	0	Oscuras	$2.84 \cdot 10^{20}$	-0.58
		Iluminación	$4.47 \cdot 10^{20}$	-0.61
	1000	Oscuras	$4.07 \cdot 10^{19}$	-0.65
		Iluminación	$7.27 \cdot 10^{19}$	-0.71
40	0	Oscuras	$4.73 \cdot 10^{19}$	-0.77
		Iluminación	$8.37 \cdot 10^{19}$	-0.83
	1000	Oscuras	$4.23 \cdot 10^{19}$	-0.75
		Iluminación	$6.95 \cdot 10^{19}$	-0.72
50	0	Oscuras	$7.12 \cdot 10^{19}$	-0.71
		Iluminación	$1.28 \cdot 10^{20}$	-0.76
	1000	Oscuras	$3.95 \cdot 10^{19}$	-0.77
		Iluminación	$6.51 \cdot 10^{19}$	-0.82
60	0	Oscuras	$6.65 \cdot 10^{20}$	-0.74
		Iluminación	$9.15 \cdot 10^{20}$	-0.83
	1000	Oscuras	$2.22 \cdot 10^{20}$	-0.70
		Iluminación	$3.38 \cdot 10^{20}$	-0.79

Se puede comprobar, que los valores más altos de N_D fueron los obtenidos para las muestras anodizadas a 30 y 60 V. Dichos valores llegaron al orden de 10^{20} cm^{-3} , lo que puede suponer que parte de los defectos actúen como trampas de cargas y promuevan la recombinación [85]. Esto generaría una pérdida de eficiencia del proceso de fotocatalisis en las aplicaciones fotoelectroquímicas.

Por el contrario, las nanoestructuras que menor número de N_D presentaron fueron aquellas anodizadas a 40 y 50 V. En particular, sus valores eran del orden de 10^{19} cm^{-3} , y según datos bibliográficos [48,65,67,69,84], dicho orden de magnitud es el más adecuado para las nanoestructuras que se quieren emplear como fotocatalizadores.

En cuanto a los valores de E_{FB} , se puede observar que prácticamente todos estaban comprendidos entre -0.6 y -0.8 V (vs. Ag/AgCl), lo que indica que el potencial aplicado prácticamente no afectó al valor del potencial de banda plana de las nanoestructuras obtenidas. No obstante, hay una excepción, ya que la muestra que se anodizó a 30 V y en condiciones estáticas, presentó un valor de E_{FB} inferior al del resto de nanoestructuras. El valor de E_{FB} es importante, ya que está situado próximo a la banda de conducción, por lo que su valor indica la propiedad termodinámica del semiconductor para reducir las especies presentes en el electrolito. Al ser el valor de E_{FB} menos negativo, parece indicar que un potencial de 30 V, anodizando en condiciones estáticas, no es suficientemente alto para la formación de nanoestructuras que van a ser empleadas en aplicaciones fotoelectroquímicas.

4.4.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica se llevaron a cabo en condiciones de iluminación solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) y con un potencial aplicado de 0.35 V (vs. Ag/AgCl). La Figura III.50 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos de las muestras sintetizadas a los diferentes potenciales, tanto en condiciones estáticas (Figura III.50a) como hidrodinámicas (Figura III.50b) de flujo.

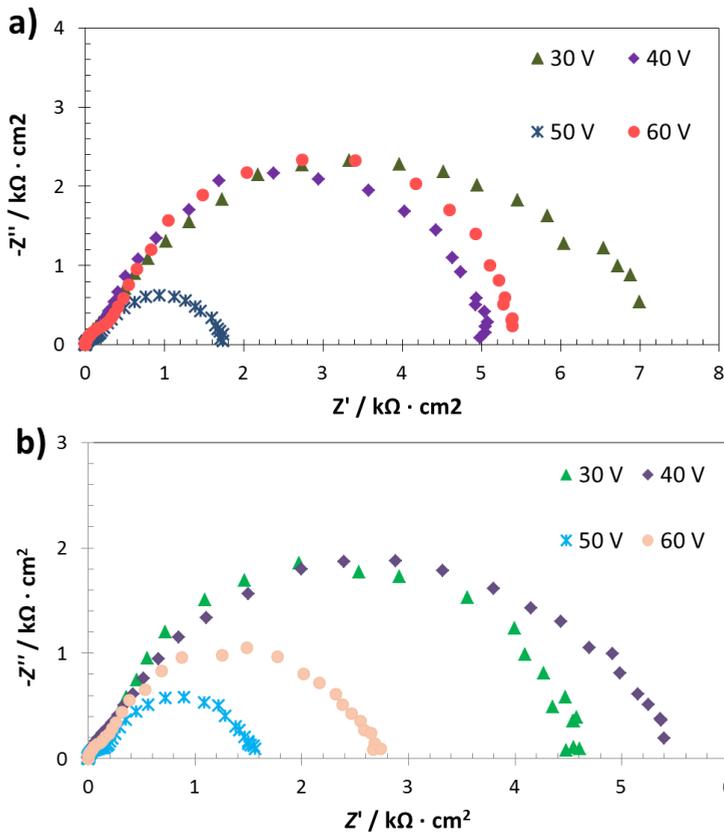


Figura III.50. Diagramas experimentales de Nyquist de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes potenciales aplicados, en condiciones estáticas (a) e hidrodinámicas de flujo (b). Valores obtenidos en condiciones de iluminación solar simulada.

En cuanto a las muestras sintetizadas en condiciones estáticas, se puede observar, que la nanoestructura que menor impedancia ofreció (tanto en su componente real como imaginario) fue aquella anodizada a 50 V. Esto es consistente tanto con las imágenes de FE-SEM realizadas, donde se observaba que dicha nanoestructura tenía morfología tubular, como con el análisis de Mott-Schottky que mostró que los valores de N_D permitían una buena separación de cargas y movilidad electrónica.

El resto de muestras presentaron valores de impedancias similares, siendo la muestra sintetizada a 30 V la que mayor impedancia ofreció. Esto se debe, a que dicha muestra no presentaba una morfología nanotubular, puesto que el potencial aplicado no fue suficiente. Además, los valores de N_D que se registraron a través del análisis de Mott-Schottky eran demasiado elevados para una correcta separación de cargas, lo que afectaría a la impedancia ofrecida por dicha nanoestructura.

En cuanto a los diagramas de Nyquist de las muestras sintetizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, se puede observar que la muestra que menor resistencia ofreció fue aquella sintetizada a 50 V, seguida de la muestra anodizada a 60 V. El resto de muestra ofreció impedancias similares. Dichos resultados concuerdan con las imágenes FE-SEM de las muestras sintetizadas a 50 y 60 V, las cuales mostraban una morfología nanotubular definida. La morfología indicada es beneficiosa para una correcta separación de cargas durante el proceso. Por tanto, a pesar de que la muestra anodizada a 60 V presentaba un valor de N_D elevado (que podía hacer que los defectos actuaran como trampas de cargas), la morfología nanotubular contribuyó a que la separación de las cargas fotogeneradas fuera correcta. Así, la impedancia ofrecida no era la más elevada. Sin embargo, la muestra sintetizada a 30 V también presentaba valores de N_D elevados, pero su morfología no era nanotubular ordenada (como indicaban las imágenes FE-SEM), por lo que ambos factores contribuían a que dicha nanoestructura no tuviera una correcta separación de cargas y movilidad electrónica, dando lugar a una elevada impedancia ofrecida.

Los diagramas de Bode-fase y Bode-módulo de las nanoestructuras se muestran en la Figura III.51. Se puede observar, que para todas las muestras existen dos constantes de tiempo, que se obtienen a partir de una constante a altas frecuencias y la superposición de dos constantes a bajas frecuencias, siendo tres el número total

de constantes de tiempo. De este modo, el circuito al que se ajustaron los datos (Figura III.27) estaba formado por una resistencia asociada al electrolito (R_s), dos grupos R - CPE en paralelo (R_1 - CP_1 y R_2 - CPE_2), y un último grupo en serie (R_3 - CPE_3). La resistencia R_s se asocia al electrolito, los grupos R_1 - CPE_1 y R_2 - CPE_2 en paralelo se asocian a las nanoestructuras, y el grupo R_3 - CPE_3 a la capa compacta de óxido que queda debajo de las mismas.

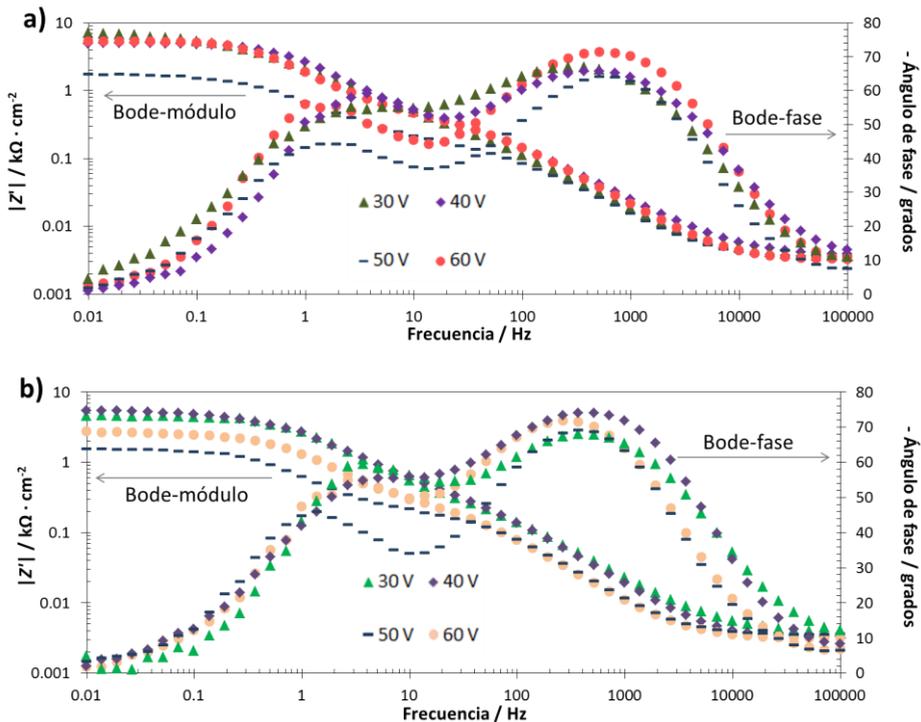


Figura III.51. Diagramas experimentales de Bode-fase y Bode-módulo de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes temperaturas del electrolito, en condiciones estáticas (a) e hidrodinámicas de flujo (b). Valores obtenidos con iluminación solar simulada AM 1.5.

Los valores numéricos de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales al circuito eléctrico equivalente, se muestran en la Tabla III.11. Cabe destacar que todos los ajustes presentaron valores de χ^2 del orden de 10^{-3} , lo que indicó un buen ajuste de los datos experimentales al modelo teórico propuesto.

Tabla III.11. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito eléctrico equivalente, de las nanoestructuras sintetizadas a los diferentes potenciales y diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Potencial / V (vs. Ag/AgCl)	Velocidad rotación electrodo / rpm	$R_S / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_2 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_3 / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
30	0	3.4	154.6	1151.0	6.1
40		3.6	408.3	1606.8	3.1
50		3.5	114.3	105.4	1.5
60		3.2	345.6	1054.3	4.1
30	1000	3.7	526.0	2169.2	1.8
40		3.2	409.6	4223.2	0.9
50		3.2	86.3	58.3	1.8
60		3.1	182.3	242.4	2.3

En la Tabla III.11, se puede apreciar que los valores de R_3 son los más elevados prácticamente para todos los casos, ya que es el que se corresponde con la capa compacta de óxido remanente bajo las nanoestructuras. Dicha capa, tiene un carácter prácticamente aislante por ser un óxido compacto, y su resistencia al paso de corriente es elevada. Existe una excepción en el caso de la muestra anodizada a 30 V y 1000 rpm, en el que R_2 es mayor que R_3 . Esto se debe, a que como se mostraba en las imágenes FE-SEM, dicha nanoestructura no presentaba una morfología tubular. Así, ofreció una elevada resistencia al paso de corriente, ya que el potencial de 30 V no fue suficiente para la formación de una morfología ordenada que favoreciese la movilidad de cargas en el interior de la nanoestructura.

Finalmente, cabe destacar que las muestras que menor resistencia ofrecieron fueron las anodizadas a 50 V, siendo especialmente bajas aquellas anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, lo que indicó un buen comportamiento fotoelectroquímico de dicha muestra.

4.5. Influencia de la concentración de NH_4F del electrolito durante el anodizado

Debido al propio proceso de formación de nanoestructuras tubulares de óxido de hierro por anodizado electroquímico, se puede apreciar que los iones fluoruro del medio tienen un papel importante en dicha formación [78]. Así pues, en el proceso de anodizado, los F^- son los responsables de que la capa compacta de óxido de hierro, se convierta en una capa porosa y posteriormente tubular [12,99]. Es decir, sin fluoruros no se formarían las nanoestructuras tubulares en el medio estudiado, pues la capa compacta de Fe_2O_3 no se vería sometida a las picaduras necesarias para el comienzo de la formación de las nanoestructuras.

En los ensayos experimentales, la adición de iones fluoruros al electrolito se realiza a través de la presencia de fluoruro de amonio, que en disolución se disocia dando lugar a los aniones F^- . Por tanto, en este subapartado de la presente Tesis Doctoral, se realiza el análisis de la influencia de los iones fluoruro en la formación de nanoestructuras de óxido de hierro, para lo que se trabajó con diferentes concentraciones de NH_4F en el electrolito utilizado. Las concentraciones de NH_4F estudiadas fueron: 0.015, 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 M [4,11,13,77].

4.5.1. Formación de las nanoestructuras

El anodizado electroquímico del hierro para el estudio de la influencia de la concentración de NH_4F en el electrolito, se realizó en una disolución de etilenglicol con 3% vol. de H_2O , y variando la concentración de NH_4F de 0.015 hasta 0.3 M. El potencial aplicado fue de 50 V durante 15 minutos, y los ensayos se realizaron tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo. Durante el proceso de formación, se registró el valor de la densidad de corriente frente al tiempo, mostrando los resultados en la Figura III.52.

En primer lugar, en cuanto a las curvas obtenidas para las muestras anodizadas en condiciones estáticas, en la Figura III.52a se puede apreciar que, a mayor concentración de NH_4F , la densidad de corriente alcanzada aumentó, del mismo modo que ocurre en otros estudios bibliográficos [4]. Así, se puede observar, que las muestras que fueron anodizadas en electrolitos con concentraciones de NH_4F de 0.015 y 0.05 M mostraron los registros más bajos y, además, dichos registros no seguían la forma típica de formación de nanoestructuras tubulares. Esto se aprecia en la Figura III.52a, ya que tras el primer descenso brusco de la densidad de corriente, provocado por la formación de la capa compacta de óxido, no hay un ligero aumento posterior, sino que la densidad de corriente sigue bajando ligeramente hasta estabilizarse.

Al aumentar la concentración de NH_4F hasta 0.1 M, el registro sí que seguía la forma característica de formación de nanoestructuras tubulares, con las tres fases características [4,16]. Además, los valores de densidad de corriente eran más elevados (del orden de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Al alcanzar la concentración de NH_4F en el electrolito un valor de 0.2 M, se observó que la curva también seguía la forma característica de la formación de nanoestructuras tubulares, con un descenso brusco de la densidad de corriente durante los primeros segundos (debido a la formación

de una capa compacta de óxido de hierro), seguido de un aumento posterior (debido a las picaduras en la capa compacta por la acción de los iones F^- del medio y el potencial aplicado), y finalmente, alcanzando el equilibrio (donde la densidad de corriente se mantuvo prácticamente constante con el tiempo). Sin embargo, el aumento de la densidad de corriente debido a las picaduras en la capa compacta fue mucho más pronunciado en este caso que en el caso del anodizado con un electrolito con 0.1 M de NH_4F . Normalmente, cuando se anodiza con una concentración de NH_4F de 0.1 M, el aumento en la densidad de corriente debido a las picaduras de los fluoruros sobre la capa compacta es muy ligero, siendo del orden de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. No obstante, al anodizar con 0.2 M de NH_4F en el electrolito, dicho valor fue de $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, aproximadamente. Es decir, al aumentar hasta el doble (en particular de 0.1 a 0.2 M) la concentración de NH_4F en el electrolito durante el anodizado, el aumento de la densidad de corriente debido a las picaduras fue aproximadamente 8 veces superior. Esto es debido a que al haber más iones fluoruro en el medio, el ataque fue más agresivo, igual que ocurre en el TiO_2 [108]. Finalmente, se alcanzó el equilibrio en el registro.

Cuando la concentración de fluoruro de amonio fue de 0.3 M, se puede observar que la forma de la curva cambió notablemente. En primer lugar, hubo un descenso brusco e inmediato de la densidad de corriente, debido a la formación de la capa compacta. Inmediatamente después, hubo un ligero aumento de la densidad de corriente, como consecuencia de las picaduras a dicha capa compacta. La tendencia característica sería, que a partir de dicho punto se alcanzara el equilibrio, y por tanto, que la densidad de corriente fuera constante. Sin embargo, lo que ocurrió fue una bajada de la densidad de corriente más pronunciada que la inicial, seguida de un aumento más pronunciado también que el inicial, lo que indicaría que la capa es atacada por los fluoruros con mayor intensidad que en la etapa inicial. Seguidamente, hubo un ligero descenso de nuevo de la densidad de corriente, y finalmente, aumentó de forma suave y progresiva con el tiempo. Este

comportamiento, probablemente se debe a que la concentración de fluoruros en el electrolito era tan elevada, que el ataque era más agresivo, y a medida que se formaba más capa compacta, los fluoruros seguían accediendo y atacando a dicha capa.

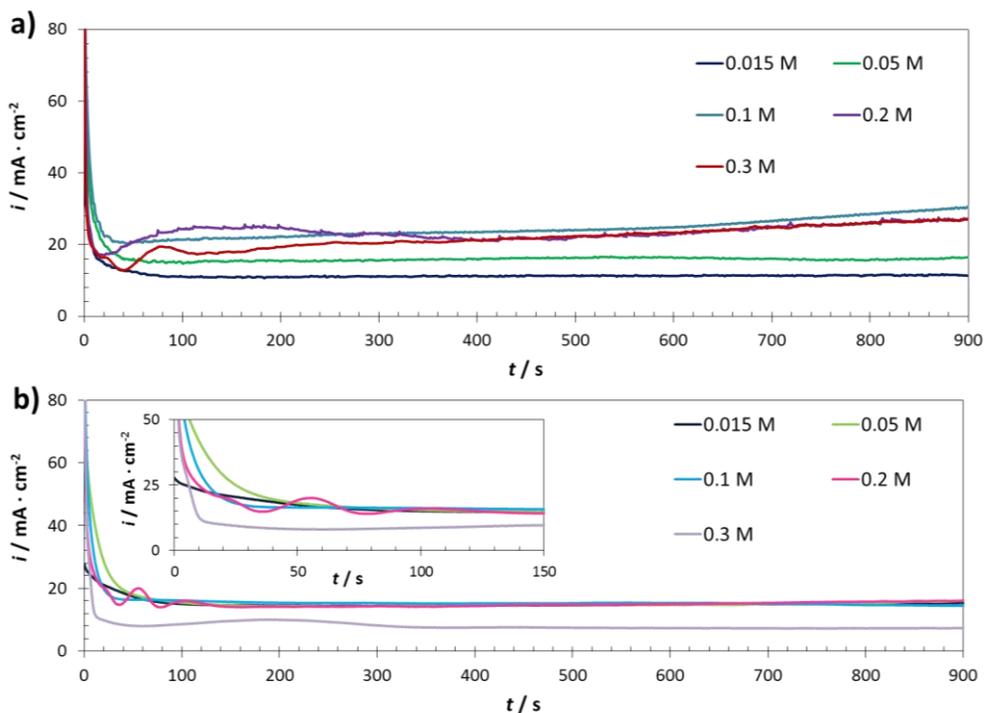


Figura III.52. Registros de la densidad de corriente frente al tiempo durante el anodizado electroquímico del hierro, en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F . Velocidad de rotación del electrodo durante el proceso de 0 rpm (a) y 1000 rpm (b).

En la Figura III.52b, se muestran los registros de densidad de corriente frente al tiempo de las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, y en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F . Se puede apreciar que las muestras con concentraciones de NH_4F de 0.015 y 0.05 M, presentaron una caída brusca inicial de i , seguida de un descenso gradual con el tiempo hasta alcanzar el

equilibrio. Por tanto, dichas curvas no describían el comportamiento característico de formación de nanoestructuras tubulares, tal y como ocurría a las mismas concentraciones pero en condiciones estáticas. Sin embargo, al aumentar la concentración hasta 0.1 M, sí que se describía la curva característica de la formación de nanoestructuras tubulares de óxido de hierro.

Al aumentar hasta el doble la concentración de fluoruros (0.2 M), la forma de la curva experimentó un cambio notable. En dicho caso, la densidad de corriente bajó de forma brusca durante los primeros segundos, y a continuación, volvió a bajar unos $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Seguidamente, hubo una subida del mismo orden aproximadamente, siendo más pronunciada que la que se produce normalmente en la formación de nanoestructuras tubulares. Otro ciclo de subida y bajada, pero de menor orden de magnitud volvió a aparecer, y finalmente, un nuevo ciclo pero mucho más suave y prolongado en el tiempo, hasta que la densidad de corriente se estabilizó. Esta forma de la curva, es la que se producía en el caso de las muestras anodizadas en un electrolito con 0.3 M de NH_4F en condiciones estáticas, lo que sugiere un ataque continuado de los fluoruros a la capa compacta. En este caso, el ataque se produjo a menor concentración de NH_4F , ya que la difusión y acceso de los fluoruros, estaba promovido por las condiciones hidrodinámicas de flujo.

Por último, la muestra anodizada en condiciones hidrodinámicas de flujo y con una concentración de 0.3 M de NH_4F en el electrolito, presentó una curva en el registro de i vs. t distinto a los descritos para concentraciones menores de NH_4F . De esta manera, el registro mostró valores de i menores que en el caso de muestras anodizadas en electrolitos con menores concentraciones de NH_4F , y que en el caso de la muestra anodizada en un electrolito con la misma concentración de NH_4F pero en condiciones estáticas. Además, la curva describió una caída inicial de la densidad de corriente, más pronunciada que en el resto de casos, y tras dicha caída

pronunciada hubo una ligera oscilación de la densidad de corriente con el tiempo hasta los 350 segundos, cuando la i alcanzó el equilibrio.

4.5.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural de las nanoestructuras, se llevó a cabo a través de FE-SEM para la medida de la morfología de las muestras, y mediante el uso del microscopio láser confocal de barrido con espectroscopía Raman, para la determinación de la estructura cristalina de las muestras.

4.5.2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Las nanoestructuras anodizadas en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F , se observaron en FE-SEM, con el objetivo de determinar las diferencias en su superficie. La Figura III.53 muestra las imágenes tomadas a 10000 y a 30000 (en el recuadro inferior derecho) aumentos, de las muestras anodizadas en los diferentes electrolitos y en condiciones estáticas de flujo.

Observando la Figura III.53a, se aprecia que la superficie de la muestra anodizada en condiciones estáticas en un electrolito con 0.015 M de NH_4F era heterogénea, con zonas donde no había nanoestructura, y zonas donde aparecía un aglomerado de óxido de hierro, pero sin ningún tipo de orden. Esto ya se esperaba analizando la curva de i vs. t (Figura III.52a) de dicha nanoestructura, la cual no seguía el comportamiento característico de la formación de nanoestructuras tubulares. Del mismo modo, la nanoestructura formada en un electrolito con 0.05 M de NH_4F , tampoco tenía forma tubular, sino que parecía una masa de óxido de hierro que se había formado sobre el sustrato metálico, y con aspecto poroso pero sin orden. Dicha superficie también era heterogénea, con unas zonas más porosas y otras más aglomeradas entre sí.

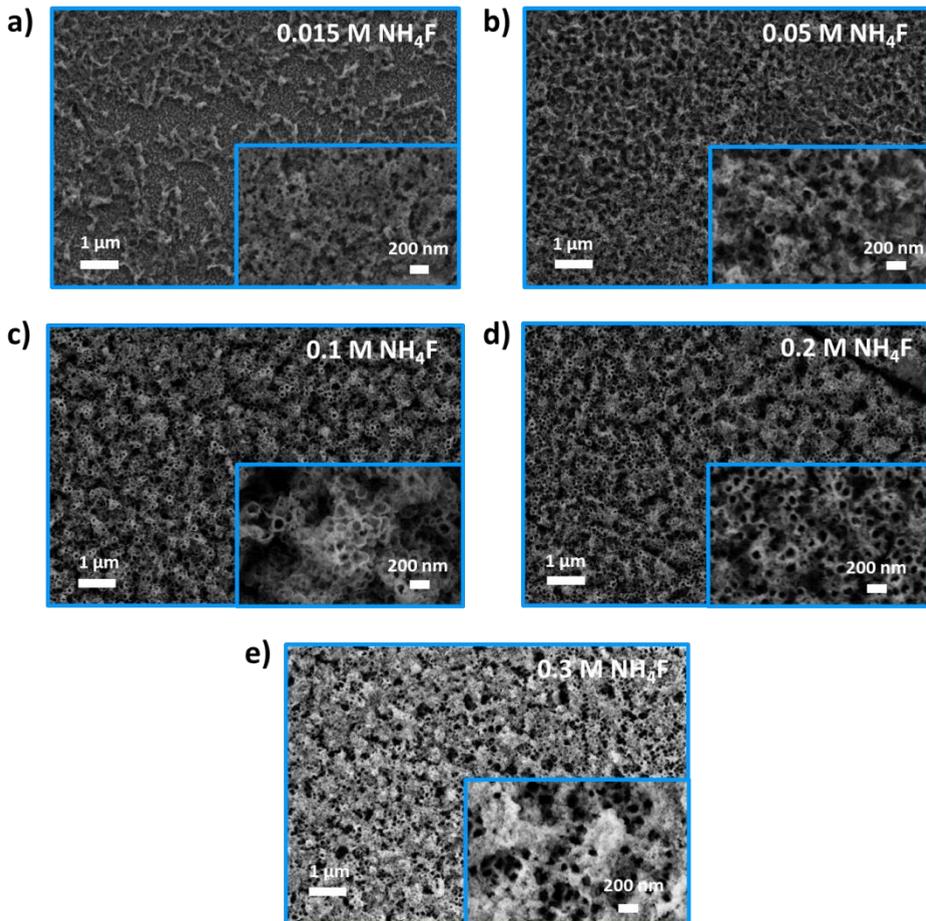


Figura III.53. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F . Proceso realizado en condiciones estáticas.

Al aumentar la concentración de NH_4F en el electrolito hasta 0.1 M (Figura III.53c), se observó que la nanoestructura sí que adquiriera una forma tubular. También tenía forma nanotubular la muestra anodizada en un electrolito con 0.2 M de NH_4F (Figura III.53d). Ambas nanoestructuras eran muy similares en su superficie, sin embargo, en el recuadro inferior derecho, se puede apreciar que la muestra anodizada en un electrolito con 0.1 M de NH_4F , tenía los nanotubos

ligeramente agrupados entre sí. Sin embargo, la muestra anodizada en un electrolito con 0.2 M de NH_4F , tenía los tubos distribuidos a lo largo de la superficie de forma más homogénea. Comparando con los resultados obtenidos a partir de los registros de i vs. t (Figura III.52a), se aprecia que las curvas obtenidas para estas dos muestras, tenían la forma característica de la formación de nanoestructuras tubulares, pero la curva de la muestra anodizada en un electrolito con 0.2 M de NH_4F , tenía las tres etapas más definidas que aquella anodizada en un electrolito con 0.1 M de NH_4F , por lo que los nanotubos también estaban más definidos.

Finalmente, la muestra anodizada en condiciones estáticas en un electrolito con 0.3 M de NH_4F (Figura III.53e), presentó una estructura con nanotubos, y con ciertas disoluciones y aglomeraciones porosas de óxido de hierro distribuidas a lo largo de toda la superficie, lo que es consistente con otros estudios bibliográficos [4], que anodizan con la misma concentración de NH_4F en el electrolito. Esta morfología, fue debida a que durante el anodizado, había una continua formación de capa compacta, y también un ataque continuo de los fluoruros a dicha capa por la gran concentración de NH_4F presente en el electrolito. Este comportamiento venía marcado por la curva de i vs. t (Figura III.52a), donde el registro no era el característico de la formación de nanoestructuras tubulares. Dicha morfología observada puede ser beneficiosa por presentar gran cantidad de área superficial.

Por otra parte, la Figura III.54 muestra las imágenes tomadas a 10000 y a 30000 (en el recuadro inferior derecho) aumentos, de las muestras anodizadas en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F y en condiciones hidrodinámicas de flujo.

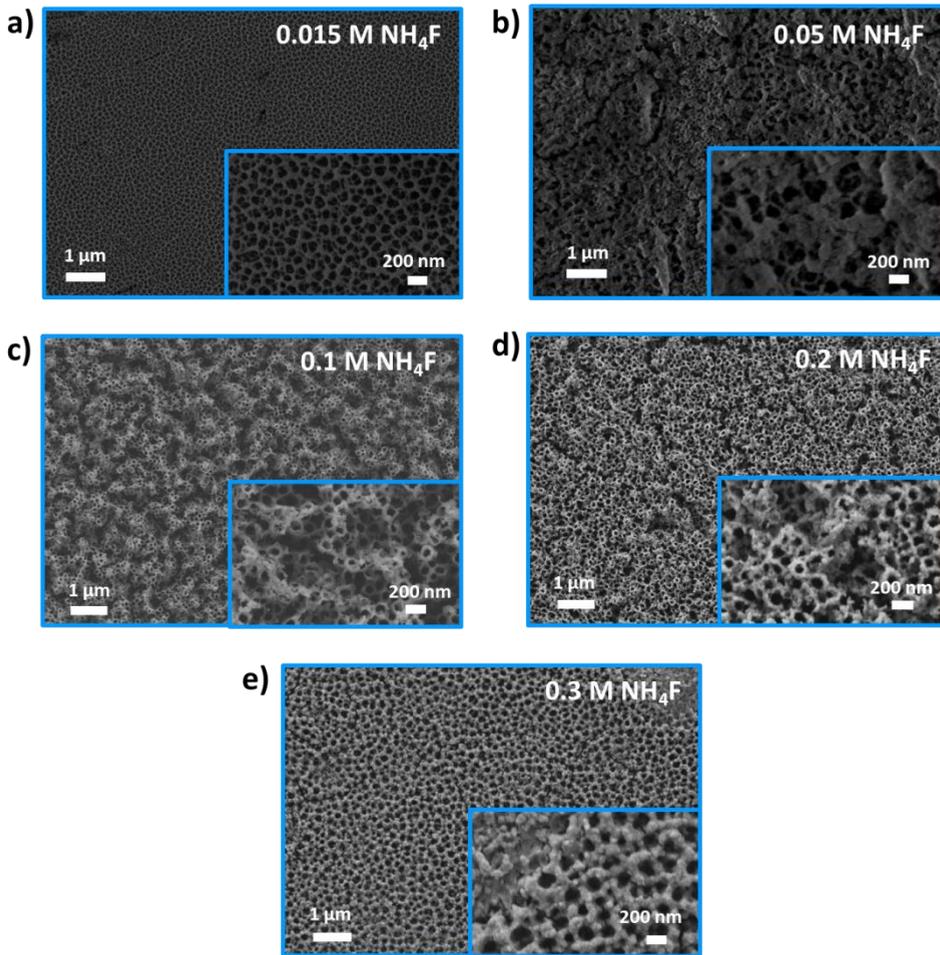


Figura III.54. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F . Proceso realizado en condiciones hidrodinámicas de flujo con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm.

Se puede observar, que las muestras anodizadas en electrolitos con concentraciones de NH_4F de 0.015 M (Figura III.54a) y 0.05 M (Figura III.54b), no dieron lugar a nanoestructuras tubulares, lo que se podía apreciar en los registros de i vs. t , que indicaban que la curva no presentaba la forma característica para la formación de dicho tipo de estructura. No obstante, la morfología de ambas era

considerablemente diferente. Por una parte, la muestra anodizada en un electrolito con 0.015 M en condiciones hidrodinámicas de flujo, presentaba una estructura completamente porosa, con poros de muy poca profundidad solapados entre sí. Esta morfología de poros solapados, no tiene una estructura unida directa hacia el sustrato, lo que puede no ser beneficioso para las aplicaciones como fotocatalizadores, ya que puede promover que los electrones se pierdan de camino hacia el sustrato. Dicha pérdida de carga, se traduciría en una pérdida de eficiencia de la nanoestructura como fotocatalizador. En comparación con la muestra anodizada en un electrolito con la misma concentración de NH_4F pero en condiciones estáticas (Figura III.53a), se observó que el cambio en la estructura fue notable. Esto se debía, a que al anodizar a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm se mejoró la difusión del proceso. Así, una concentración de fluoruros que era insuficiente de por sí para picar en cierto grado la capa compacta de óxido de hierro, podía verse favorecida al mejorar la difusión del proceso, haciendo que ciertos fluoruros accedieran a la superficie y la hicieran porosa.

Por otra parte, la muestra que se anodizó en un electrolito con una concentración de NH_4F de 0.05 M en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura III.54b), tenía una estructura más compacta, con poros de mayor tamaño, y más desordenada que la de la muestra anodizada en un electrolito con 0.015 M de NH_4F . Al aumentar hasta 0.1 M la concentración de NH_4F en el electrolito, la superficie adquiriría una morfología nanotubular ordenada y homogénea (Figura III.54c). Dicha morfología, era más ordenada que en el caso de anodizar en un electrolito con la misma concentración de NH_4F pero en condiciones estáticas, lo que se debe a la mejora de los procesos de difusión al anodizar condiciones hidrodinámicas de flujo [100].

Cuando la concentración en el electrolito fue de 0.2 M de NH_4F (Figura III.54d), la morfología continuó siendo nanotubular, pero las paredes de los tubos comenzaron a ensancharse y a ser más irregulares, dando lugar a cierto colapso entre los tubos.

Esto ocurrió, porque la concentración de fluoruros era demasiado alto al trabajar en condiciones hidrodinámicas, para dar lugar a nanoestructuras tubulares. Finalmente, la muestra anodizada con un contenido de NH_4F de 0.3 M (Figura III.54e) mostró una superficie homogénea con una morfología nanotubular, pero con las paredes de los tubos más gruesas y la presencia de precipitados por toda la superficie. Esto puede ser explicado, por la acción conjunta de una cantidad tan elevada de NH_4F junto con las condiciones hidrodinámicas de flujo, lo que provoca un ataque muy agresivo y la formación de precipitados sobre la superficie (como ocurre durante el anodizado de titanio a concentraciones altas de NH_4F [109]). La formación de dichos precipitados fue la responsable del cambio tan notable en la forma de la curva de i vs. t durante el anodizado (véase Figura III.52b), donde la densidad de fotocorriente decayó de forma brusca durante el anodizado y no presentaba la forma característica de formación de nanoestructuras tubulares de óxido de hierro. Además, durante el anodizado, los fluoruros atacan a la capa de precipitados que se forma sobre la superficie en lugar de atacar a la capa compacta de óxido de hierro. El ataque a la capa de precipitados en condiciones hidrodinámicas de flujo se realiza de forma homogénea, ya que girar el electrodo durante el anodizado mejora la difusión de los iones F^- , por lo que la estructura resultante es ordenada.

4.5.2.2. Microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman

Las muestras sintetizadas, se analizaron en el microscopio láser confocal de barrido con espectroscopía Raman para determinar la naturaleza cristalina de las mismas. Los espectros de las diferentes muestras no mostraban diferencias entre ellos, indicando que la concentración de fluoruro de amonio en el electrolito durante el anodizado no afecta a la estructura cristalina de las muestras. Por tanto, a modo de ejemplo, en la Figura III.55 se muestra uno de los espectros obtenidos, en particular

el de la muestra anodizada en condiciones hidrodinámicas de flujo y en un electrolito con 0.3 M de NH_4F .

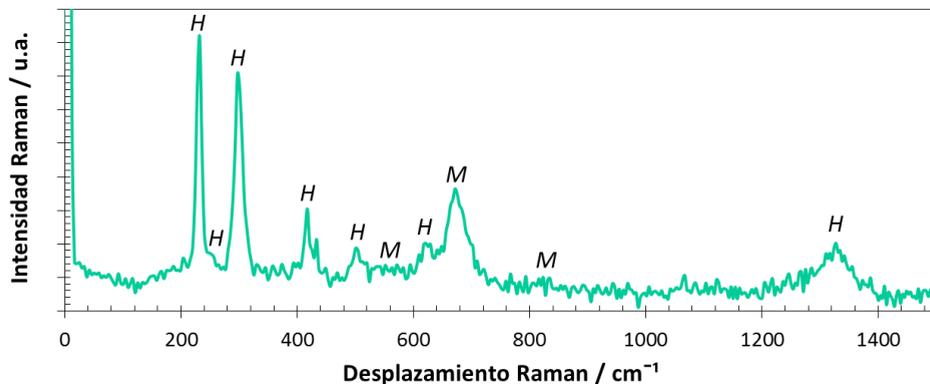


Figura III.55. Espectro Raman obtenido para la muestra sintetizada por anodizado electroquímico en un electrolito con 0.3 M de NH_4F y en condiciones hidrodinámicas de flujo. H: Hematita, M: Magnetita.

En el espectro se pueden observar los picos asociados a la hematita: 229 cm^{-1} (A_{1g}), 249 cm^{-1} (E_g), 295 cm^{-1} (E_g), 414 cm^{-1} (E_g), 500 cm^{-1} (A_{1g}), 615 cm^{-1} (E_g) y 1317 cm^{-1} (2° orden). Además, también aparecieron algunos picos asociados a la magnetita: 554 cm^{-1} , 672 cm^{-1} y $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ [56,57,60]. Así pues, todas las nanoestructuras estaban formadas principalmente por hematita con trazas de magnetita.

4.5.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica

La caracterización electroquímica y fotoelectroquímica, de las muestras anodizadas en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F , se realizó a través del análisis de Mott-Schottky y EIS.

4.5.3.1. Análisis de Mott-Schottky

El análisis de Mott-Schottky de las diferentes nanoestructuras, se llevó a cabo tanto a oscuras como con iluminación solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-1}$). La Figura III.56 muestra diferentes gráficos obtenidos en condiciones de oscuridad.

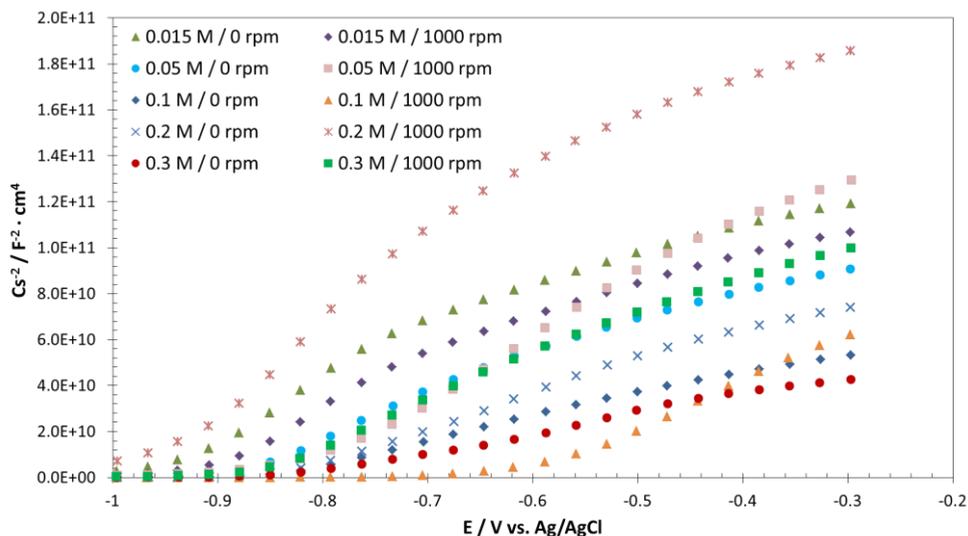


Figura III.56. Gráficos Mott-Schottky realizados a oscuras, de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F y a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

En primer lugar, cabe destacar que las pendientes de las zonas lineales de las gráficas son todas positivas, lo que indica que las muestras corresponden con semiconductores de tipo n [49,62]. Cuanto mayor es la pendiente, menor es el número de densidad de donantes, y viceversa [9,49]. Los gráficos obtenidos en condiciones de iluminación solar simulada se muestran en la Figura III.57.

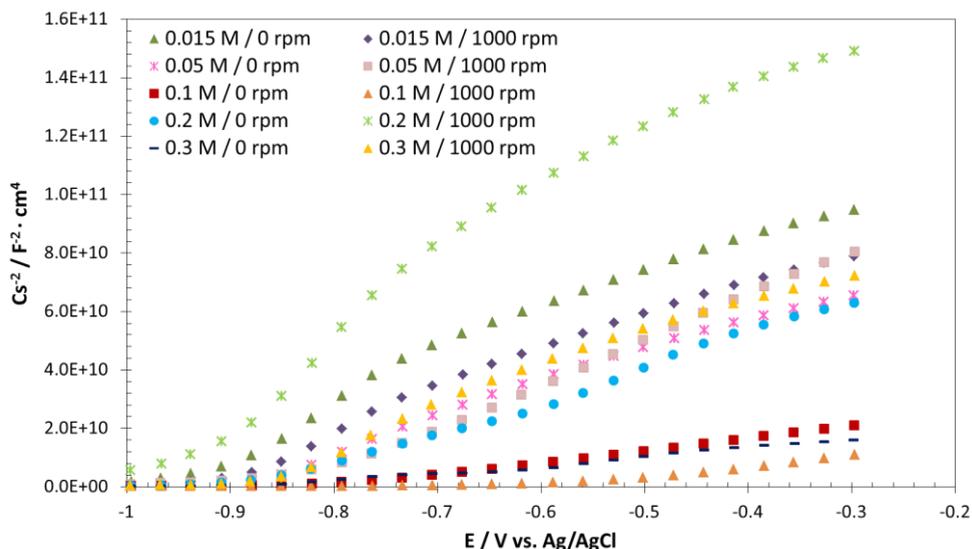


Figura III.57. Gráficos Mott-Schottky realizados con iluminación solar simulada, de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F y a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Se puede observar, que las pendientes de las curvas obtenidas con iluminación son menores que las obtenidas a oscuras, por lo que la densidad de donantes es mayor. A partir de las gráficas, se cuantificaron numéricamente los datos para obtener los valores de N_D y E_{FB} . Dichos datos se indican en la Tabla III.12.

Por una parte, en cuanto a los valores obtenidos para las muestras sintetizadas en condiciones estáticas de flujo, se puede observar que las nanoestructuras que fueron anodizadas con concentraciones de NH_4F en el electrolito de 0.015 y 0.05 M, presentaron valores de N_D del orden de 10^{18} cm^{-3} . Este valor, aumentó en condiciones de iluminación debido a las cargas fotogeneradas [9,63,64]. No obstante, dichos valores eran demasiado bajos para que hubiera una buena conductividad en las nanoestructuras. En cambio, las muestras anodizadas en electrolitos con concentraciones de NH_4F mayores presentaron valores de N_D del orden de 10^{19} cm^{-3} , lo que favorece la separación de cargas y movilidad electrónica

en las nanoestructuras. Esto es debido, a que concentraciones de NH_4F demasiado bajas no son suficientes para la formación de las nanoestructuras tubulares, tal y como indicaban las imágenes FE-SEM. Por ende, se espera un mejor comportamiento fotoelectroquímico de las muestras anodizadas con concentraciones de NH_4F en el electrolito entre 0.1 y 0.3 M, que para las que fueron sintetizadas con menores concentraciones de NH_4F .

Tabla III.12. Valores medios de N_D y E_{FB} , de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Condiciones de oscuridad e iluminación solar simulada.

Concentración NH_4F / M	Velocidad rotación electrodo / rpm	Condiciones	N_D / cm^{-3}	E_{FB} / V (vs. Ag/AgCl)
0.015	0	Oscuras	$6.18 \cdot 10^{18}$	-0.95
		Iluminación	$8.43 \cdot 10^{18}$	-0.93
	1000	Oscuras	$6.67 \cdot 10^{18}$	-0.91
		Iluminación	$1.06 \cdot 10^{19}$	-0.91
0.05	0	Oscuras	$8.47 \cdot 10^{18}$	-0.88
		Iluminación	$1.30 \cdot 10^{19}$	-0.88
	1000	Oscuras	$6.34 \cdot 10^{18}$	-0.82
		Iluminación	$1.15 \cdot 10^{19}$	-0.83
0.1	0	Oscuras	$1.63 \cdot 10^{19}$	-0.85
		Iluminación	$4.25 \cdot 10^{19}$	-0.79
	1000	Oscuras	$1.03 \cdot 10^{19}$	-0.63
		Iluminación	$5.01 \cdot 10^{19}$	-0.60
0.2	0	Oscuras	$1.21 \cdot 10^{19}$	-0.85
		Iluminación	$1.56 \cdot 10^{19}$	-0.86
	1000	Oscuras	$4.25 \cdot 10^{18}$	-0.96
		Iluminación	$4.94 \cdot 10^{18}$	-0.94
0.3	0	Oscuras	$1.98 \cdot 10^{19}$	-0.82
		Iluminación	$4.44 \cdot 10^{19}$	-0.75
	1000	Oscuras	$8.94 \cdot 10^{18}$	-0.87
		Iluminación	$1.30 \cdot 10^{19}$	-0.89

Por otra parte, en cuanto a los valores de las muestras anodizadas con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, se puede observar que la muestra sintetizada en un electrolito con 0.1 M de NH_4F , fue la única que presentó valores de N_D del orden de 10^{19} cm^{-3} a oscuras, siendo dicho orden adecuado para un buen

comportamiento fotoelectroquímico, mientras que el resto estaban en torno a 10^{18} cm^{-3} . Al iluminar las muestras, la cantidad de densidad de donantes aumentó alcanzando prácticamente en todos los casos valores de N_D de 10^{19} cm^{-3} . Así pues, el valor más adecuado fue el de la muestra anodizada en un electrolito con 0.1 M de NH_4F .

En cuanto al valor de potencial de banda plana, se puede observar que los valores oscilaron entre -0.6 y -0.9 V (vs. Ag/AgCl) para las muestras, lo que está de acuerdo con datos bibliográficos [9,65,74].

4.5.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los ensayos de EIS, de las nanoestructuras sintetizadas en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F , se llevaron a cabo con iluminación solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) y con un potencial aplicado de 0.35 V (vs. Ag/AgCl). Las gráficas obtenidas se muestran en la Figura III.58.

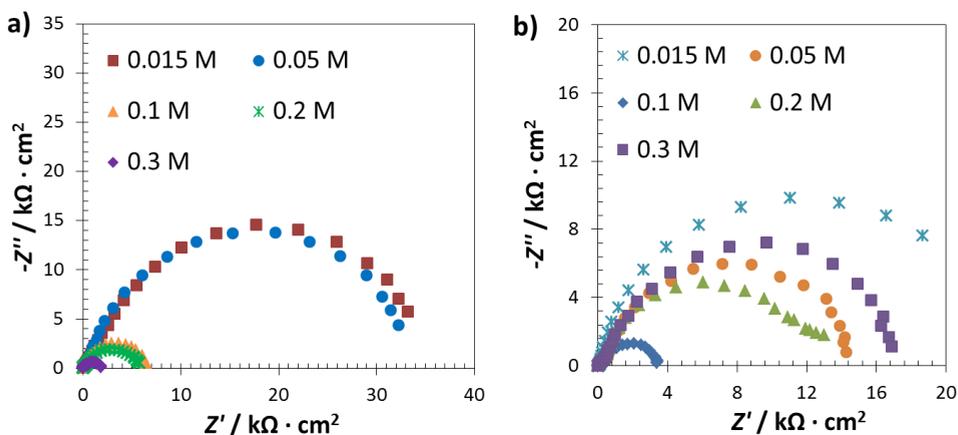


Figura III.58. Diagramas experimentales de Nyquist de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F , tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas (b) de flujo. Valores obtenidos en condiciones de iluminación y 0.35 V (vs. Ag/AgCl) aplicados.

En la Figura III.58Figura III.59, se puede apreciar que en condiciones estáticas de flujo, las muestras que menor impedancia ofrecieron, fueron las anodizadas en un electrolito con 0.3 M de NH_4F , seguidas de las anodizadas en electrolitos con 0.2 y 0.1 M, respectivamente. Esto indica que dichas muestras eran las que menor resistencia oponían al paso de corriente, y por tanto, las que mejor comportamiento fotoelectroquímico presentaban. El resto de muestras tenían impedancias similares. No obstante, en las muestras sintetizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, la tendencia cambió, siendo la muestra que menor impedancia ofrecía aquella que fue sintetizada en un electrolito con 0.1 M de NH_4F , lo que indicó que era la que mejor comportamiento fotoelectroquímico presentaba.

La Figura III.59 muestra los diagramas de Bode-fase y Bode-módulo de cada una de las nanoestructuras sintetizadas, tanto en condiciones estáticas (Figura III.59a) como hidrodinámicas (Figura III.59b) de flujo.

Por una parte, del diagrama de Bode-módulo, se puede extraer que todas las resistencias asociadas al electrolito eran similares. Esto se debe a que el electrolito empleado en todos los ensayos fue el mismo (1 M KOH). Por otra parte, en el diagrama de Bode-fase aparecieron 2 constantes de tiempo, que indicaban la presencia de dos constantes de tiempo superpuestas a bajas frecuencias, y una tercera a altas frecuencias.

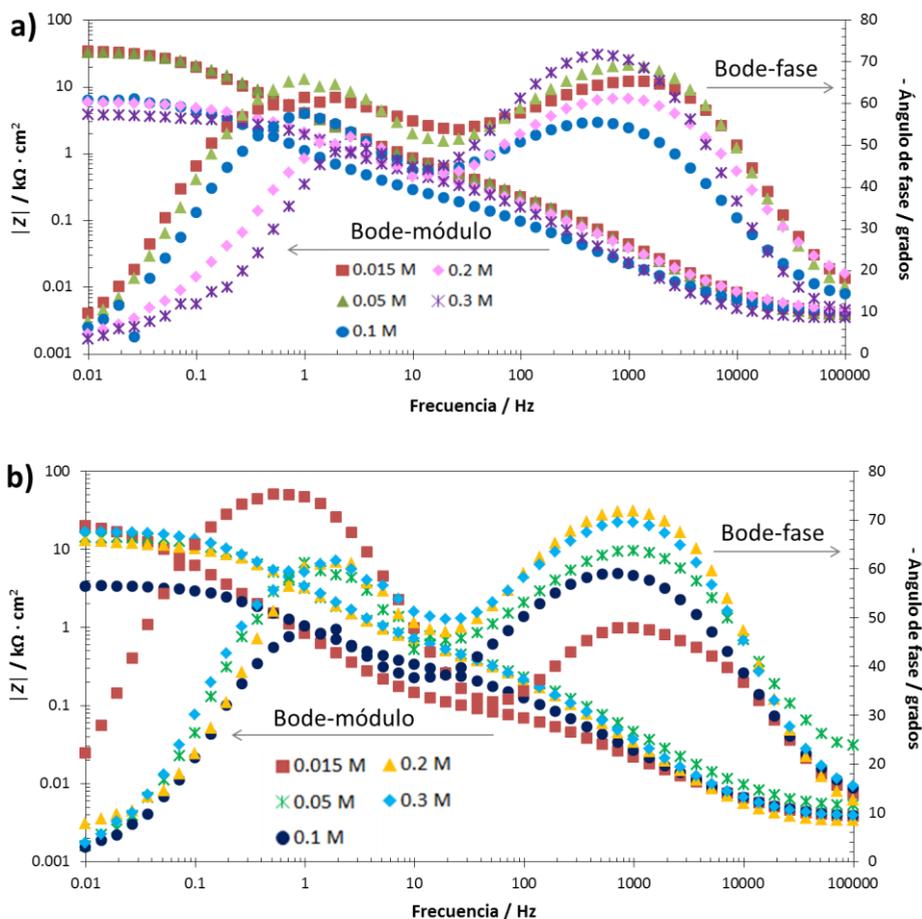


Figura III.59. Diagramas experimentales de Bode-fase y Bode-módulo, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F y en condiciones estáticas (a) e hidrodinámicas (b) de flujo. Valores obtenidos en condiciones de iluminación y 0.35 V (vs. Ag/AgCl) aplicados.

Así pues, los datos experimentales se ajustaron al circuito eléctrico formado por una resistencia (R_s), dos grupos R - CPE (R_1 - CPE_1 y R_2 - CPE_2) en paralelo entre ellos pero en serie con R_s , y finalmente, el tercer grupo R_3 - CPE_3 en serie con los anteriores (ver Figura III.27). Los resultados del ajuste de los datos se muestran en

la Tabla III.13. Todos los valores de χ^2 fueron del orden de 10^{-3} o inferiores, lo que indicó el buen ajuste de los datos experimentales al modelo teórico.

Tabla III.13. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito eléctrico equivalente, para las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F y en condiciones estáticas e hidrodinámicas de flujo.

Concentración $\text{NH}_4\text{F} / \text{M}$	$R_S / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_2 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_3 / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
0 rpm				
0.015	3.3	224.8	5258.3	31.3
0.05	3.4	399.3	3031.8	31.1
0.1	3.7	301.2	953.2	5.1
0.2	3.0	235.1	852.1	3.3
0.3	3.3	254.7	187.6	3.3
1000 rpm				
0.015	3.2	104.2	11780	11.8
0.05	3.5	463.1	124.3	14.4
0.1	3.1	50	268.7	3.5
0.2	3.2	404.8	6652.7	8.0
0.3	3.6	507	5679.1	11.0

En cuanto a las muestras formadas en condiciones estáticas de flujo, en la Tabla III.13 se puede apreciar que las muestras anodizadas en electrolitos con una concentración de NH_4F de 0.015 y 0.05 M, presentaron un valor de R_3 notablemente alto. Esto se debe, a que dichas concentraciones de NH_4F , no fueron suficientes para la formación de nanoestructuras tubulares. Debido a la propia formación del proceso, el primer paso durante el anodizado es la formación de una capa compacta de óxido de hierro, que posteriormente es atacada por los fluoruros del electrolito para formar las nanoestructuras. Por lo tanto, si la concentración de fluoruros es demasiado baja, la capa compacta es atacada muy levemente, y la capa de óxido remanente es muy gruesa. Por este motivo, el valor de R_3 obtenido fue

muy elevado. Sin embargo, las muestras que fueron anodizadas en electrolitos con concentraciones de NH_4F superiores, presentaban valores de R_3 inferiores, ya que las nanoestructuras adquirirían forma tubular por el ataque de los iones F^- , y la capa compacta debajo de las mismas era inferior. Así pues, comparando todas las resistencias presentes, se puede observar que las muestras que menores valores de resistencia presentaron fueron las anodizadas en electrolitos con concentraciones de NH_4F de 0.1 M o superiores.

En cuanto a las muestras formadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, se observó que las resistencias R_3 de las muestras anodizadas en electrolitos con concentraciones de NH_4F de 0.015 y 0.05 M, eran notablemente inferiores que aquellas sintetizadas en estático. Esto se debe, a que al girar el electrodo durante el proceso de anodizado, se promueve la difusión de los iones F^- hacia la capa compacta, por lo que se favorece la formación de la nanoestructura tubular. Analizando todas las resistencias, se puede observar que la muestra que fue anodizada en un electrolito con una concentración de NH_4F de 0.1 M, fue la que menores valores de resistencia presentó, indicando su adecuado carácter fotoelectroquímico respecto al resto.

4.6. Influencia del contenido en H_2O del electrolito durante el anodizado

El contenido en agua del electrolito empleado para el anodizado del hierro, es un factor con gran influencia en la formación de las nanoestructuras [4,88]. Así pues, es necesaria una cantidad de agua adecuada para la formación de nanoestructuras tubulares, ya que cantidades demasiado pequeñas no permiten la formación de nanoestructuras tubulares, mientras que cantidades demasiado elevadas dañan la nanoestructura. Esto último, es debido a que si la cantidad de agua es demasiado elevada, el electrolito es muy conductor, por lo que el proceso de anodizado se ve

muy acelerado y el ataque de los iones fluoruro es muy agresivo, dando lugar así, a la destrucción de la nanoestructura en el proceso de síntesis. Esto mismo ocurre en la formación de nanoestructuras por anodizado electroquímico del TiO_2 [108].

De este modo, es necesario realizar un estudio de la variación del contenido en agua, que determine cómo influye en las propiedades, tanto superficiales como fotoelectroquímicas, de las nanoestructuras formadas.

4.6.1. Formación de las nanoestructuras

El anodizado electroquímico del hierro para el estudio de la influencia del contenido en H_2O del electrolito, se realizó en una disolución de etilenglicol con 0.1 M NH_4F , y variando el contenido en H_2O desde el 0 hasta el 5% vol. El potencial aplicado fue de 50 V durante 15 minutos, y los ensayos se realizaron tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo. Durante el proceso de formación, se registró el valor de la densidad de corriente frente al tiempo. Los resultados se muestran en la Figura III.60.

Por una parte, analizando las nanoestructuras formadas en los electrolitos que contenían diferentes contenidos en H_2O , y bajo condiciones estáticas de flujo (Figura III.60a), se puede observar que a mayor contenido en agua del electrolito, mayor fue la densidad de corriente alcanzada. Así pues, los valores alcanzados durante los primeros segundos de equilibrio fueron: 1, 8, 14, 20, 27 y más de $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ aproximadamente, para las muestras anodizadas en electrolitos con contenidos de agua de: 0, 1, 2, 3, 4 y 5% vol. H_2O , respectivamente. Esto es debido, a que al aumentar el contenido en agua del electrolito en base etilenglicol, se aumentó la conductividad iónica. Por tanto, la densidad de corriente alcanzada durante el anodizado también aumentó, lo que está de acuerdo con otros estudios bibliográficos [4].

Además, se puede observar que la muestra anodizada en el electrolito que no contenía agua (0%), no describió la curva característica de formación de nanoestructuras tubulares. De este modo, la densidad de corriente disminuyó de forma brusca durante los primeros segundos, debido a la formación de la capa compacta de óxido de hierro, pero a continuación, siguió disminuyendo ligeramente conforme avanzaba el tiempo de anodizado. Por lo tanto, no mostró el ligero aumento de la densidad de corriente que se produce cuando los iones fluoruros atacan a dicha capa compacta, deduciéndose que la estructura no iba a ser porosa. En cambio, el resto de muestras anodizadas en electrolitos con diferentes contenidos en agua, sí que describieron las tres zonas características de la formación de nanoestructuras tubulares. Es decir, tras la caída de densidad de corriente inicial, sí que existió un ligero aumento posterior hasta alcanzar el equilibrio. No obstante, la muestra anodizada en el electrolito que contenía un 5% vol. H₂O, tras la subida inicial de densidad de corriente, experimentó una subida muy pronunciada de la densidad de corriente, rompiendo el equilibrio, por tanto, cabía esperar que dicha estructura perdiera su forma tubular porque se interrumpió el equilibrio. Cabe destacar, que el registro de la muestra que se anodizó en el electrolito con un 4% vol. H₂O, comenzó a mostrar un ligero aumento de la densidad de corriente tras los primeros 300 segundos, aproximadamente, en lugar de mantener el equilibrio. Esto indicó que la estructura nanotubular podría haberse dañado ligeramente.

Por otra parte, la Figura III.60b muestra los registros de las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo. Se puede observar, que para un determinado contenido en agua, los registros de densidad de corriente de las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas, eran mayores que los de aquellas anodizadas en condiciones estáticas. Esto fue debido a que al girar el electrodo durante el proceso de anodizado, se mejora la difusión, por lo que las densidades de corriente alcanzadas también son mayores.

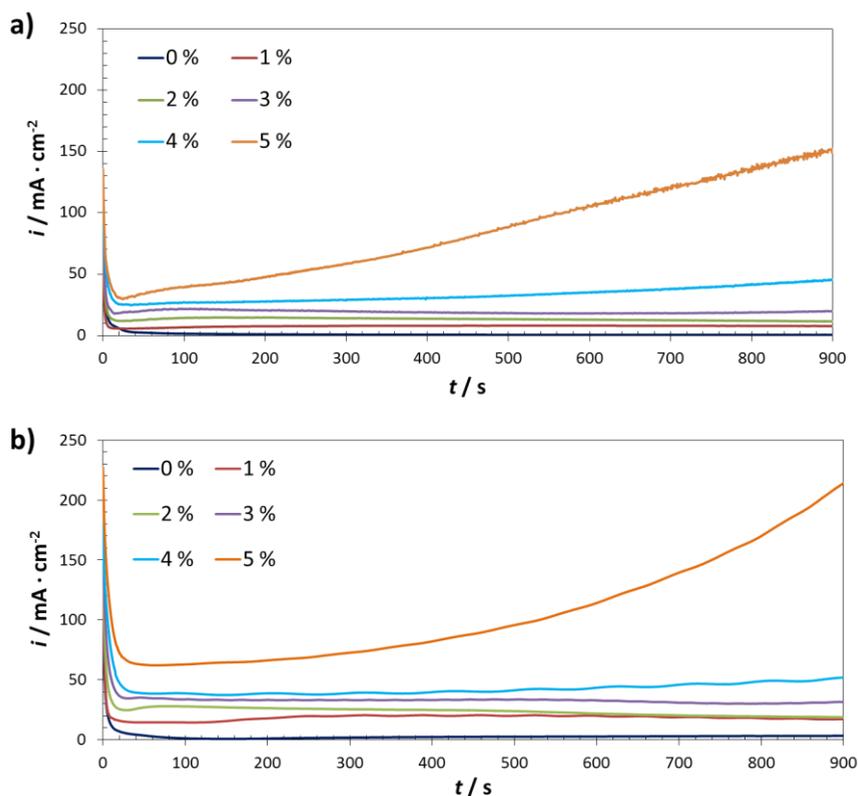


Figura III.60. Registros de la densidad de corriente frente al tiempo durante el anodizado electroquímico del hierro con diferentes contenidos de agua (expresados en % vol.) en el electrolito. Velocidad de rotación del electrodo durante el proceso de 0 rpm (a) y 1000 rpm (b).

Además, en la Figura III.60b se puede observar que a mayor contenido en agua del electrolito, mayor era el valor de las densidades de corriente alcanzadas, debido a que aumentaba la conductividad iónica del electrolito, tal y como ocurría en el caso de anodizar en condiciones estáticas. Así pues, los valores alcanzados durante los primeros segundos de equilibrio fueron: 2, 20, 27, 33, 38 y más de 60 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, aproximadamente, para las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas en electrolitos con contenido en agua de 0, 1, 2, 3, 4 y 5% vol. H_2O , respectivamente. Además, si se observa el registro de la muestra anodizada en el electrolito sin H_2O ,

la curva no mostraba el comportamiento típico de la formación de nanoestructuras tubulares, igual que ocurría en condiciones estáticas. Esto se observaba cuando el registro de la densidad de corriente, descendió bruscamente durante los primeros segundos por la formación de la capa compacta de óxido de hierro, pero no hubo un ligero aumento inmediato debido a las picaduras de los iones fluoruros en dicha capa compacta. Por tanto, esto parecía indicar que la estructura no fuera a ser porosa. El resto de curvas, sí que describió el comportamiento característico de la formación de nanoestructuras tubulares de óxido de hierro.

No obstante, el registro de la muestra anodizada en el electrolito con un contenido en agua del 5% vol., mostró un incremento muy pronunciado de la densidad de corriente a partir de los 200 segundos, aproximadamente. En ese momento el equilibrio se vio interrumpido, lo que indicó que la nanoestructura se había dañado y había perdido su morfología tubular. Sin embargo, la muestra que se anodizó en el electrolito que contenía un 4% vol. de agua, mantuvo el equilibrio durante todo el proceso de formación, lo que indicaba que la morfología se mantenía, al contrario de lo que ocurría en el caso del anodizado en condiciones estáticas. Así pues, se puede observar que los registros de i vs. t de las muestras anodizadas en un electrolito que contenía un 4% vol. de H_2O , mantuvieron el equilibrio al anodizar a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, pero no lo hicieron al anodizar en condiciones estáticas.

4.6.2. Caracterización estructural

Para la realización de la caracterización estructural de las nanoestructuras obtenidas, se empleó el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo y el microscopio láser confocal de barrido con espectroscopía Raman. De esta manera, se analizó la morfología y la estructura cristalina de cada una de las muestras sintetizadas, respectivamente.

4.6.2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Las nanoestructuras anodizadas en electrolitos con diferentes contenidos en agua, se observaron en FE-SEM para determinar la morfología de cada una de ellas.

Por una parte, las imágenes a 10000 aumentos de las muestras anodizadas en condiciones estáticas y en electrolitos con diferentes contenidos de H₂O, se muestran en la Figura III.61. Los recuadros que aparecen en la parte inferior derecha, muestran imágenes de las nanoestructuras a 30000 aumentos.

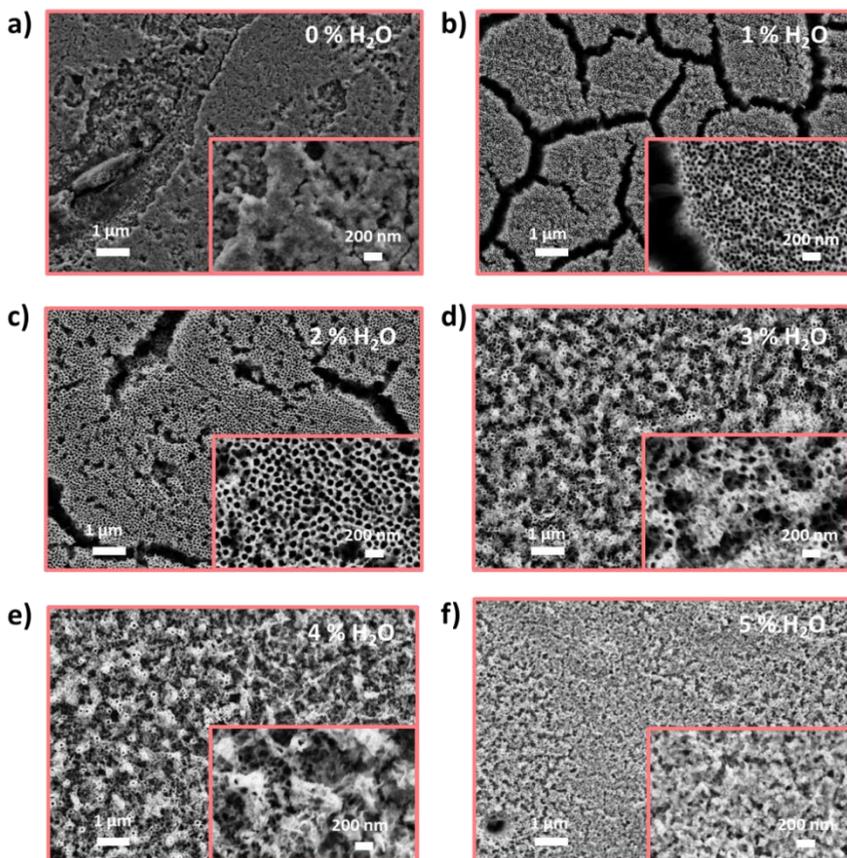


Figura III.61. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro con diferentes contenidos de agua (expresados en % vol.) en el electrolito. Proceso realizado en condiciones estáticas.

Se puede observar que la muestra anodizada en un electrolito sin H₂O y en condiciones estáticas de flujo (Figura III.61a), presentaba una superficie sin ningún tipo de nanoestructura, totalmente heterogénea, indicando que no se había formado ningún tipo de estructura ordenada. Esto ocurrió debido a que si no existe agua en el electrolito durante el proceso, no se produce un anodizado del hierro que dé lugar a nanoestructuras tubulares [4], tal y como se observaba en las curvas de i vs. t (Figura III.60a), donde la forma no era la característica de la formación de nanoestructuras tubulares de óxido de hierro. Existen estudios de TiO₂ [109,110], en los que ocurre el mismo fenómeno, es decir, sin agua no se forman las nanoestructuras tubulares. Trabajando en condiciones estáticas, cuando el contenido de agua en el electrolito aumentó a un 1% vol. (Figura III.61b), la muestra presentaba una capa de iniciación porosa con los poros cerrados, y además, la superficie presentaba grietas por tensión. Esto fue debido, a que el contenido de agua no era suficiente para un correcto anodizado, de forma que el anodizado no se produjo de manera homogénea en la superficie. Al incrementar el contenido de agua hasta el 2% vol. (Figura III.61c), continuó apareciendo una capa de iniciación en la muestra, pero los poros estaban más abiertos (con un diámetro de 65.89 ± 7.67 nm, frente a los 33.42 ± 6.33 nm que presentaban al anodizar con un contenido del 1% vol. de H₂O en el electrolito y en condiciones estáticas), y además, aparecían menos grietas. Este aumento del diámetro de los poros, permitía el mejor acceso de la luz a la nanoestructura, lo que favorecería el comportamiento de las nanoestructuras en los procesos de fotoelectrocatalisis, respecto al de las muestras anodizadas en un electrolito con un 1% vol. H₂O.

Al anodizar en un electrolito con un contenido en agua del 3% vol. y en condiciones estáticas (Figura III.61d), la nanoestructura cambió su morfología y adquirió una de tipo nanotubular. Dicha nanoestructura, también es adecuada para los procesos de fotocatalisis, como se ha comentado en apartados anteriores. Sin embargo, cuando se continuó aumentando el contenido de agua hasta el

4% vol. (Figura III.61e), los nanotubos comenzaron a pegarse entre sí, y aparecieron zonas donde directamente no había nanotubos, debido a que al pegarse entre sí se había perdido la morfología nanotubular. Esto está de acuerdo con la curva de i vs. t (Figura III.60a), donde había un aumento continuo de la densidad de corriente con el tiempo, indicando que la nanoestructura estaba perdiendo su forma tubular. Así pues, al perderse parcialmente dicha morfología, la nanoestructura no parecía tan adecuada para las aplicaciones fotocatalíticas, ya que no presentaba las ventajas de las muestras nanotubulares.

Finalmente, al continuar aumentando el contenido en agua del electrolito hasta alcanzar un valor de un 5% vol. y en condiciones estáticas (Figura III.61f), se puede observar que la morfología nanotubular prácticamente había desaparecido por completo. Esto fue debido a que los nanotubos se habían pegado entre sí, y disuelto en parte, ya que el contenido en agua era demasiado elevado para el correcto anodizado [76]. Esto es consistente con otros estudios bibliográficos [4], en los que a las condiciones de anodizado estudiadas, contenidos de agua superiores al 5% en peso generan la pérdida de espesor de las nanoestructuras y la formación de capas compactas de óxido de hierro. En la curva de i vs. t , ya se apreciaba un comportamiento distinto al característico de la formación de nanoestructuras tubulares, ya que la densidad de corriente continuaba aumentando de forma pronunciada con el tiempo (Figura III.60a). Así, la superficie de la muestra presentaba un aspecto compacto, y con huecos esféricos de gran tamaño en la superficie. Dichos huecos, se debían probablemente, a que al haber un contenido tan elevado de agua en el electrolito, durante el proceso de anodizado se formaba una gran cantidad de burbujas que dejaban zonas sin anodizar del electrodo [76]. Esto supone un inconveniente para las muestras, ya que son zonas donde la superficie no presenta ningún tipo de nanoestructura, por lo que se pierde área superficial para el proceso de fotocatalisis.

En cuanto a las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, en particular a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, las imágenes a 10000 aumentos de las superficies se muestran en la Figura III.62. Los recuadros que aparecen en la parte inferior derecha, muestran imágenes de las nanoestructuras a 30000 aumentos.

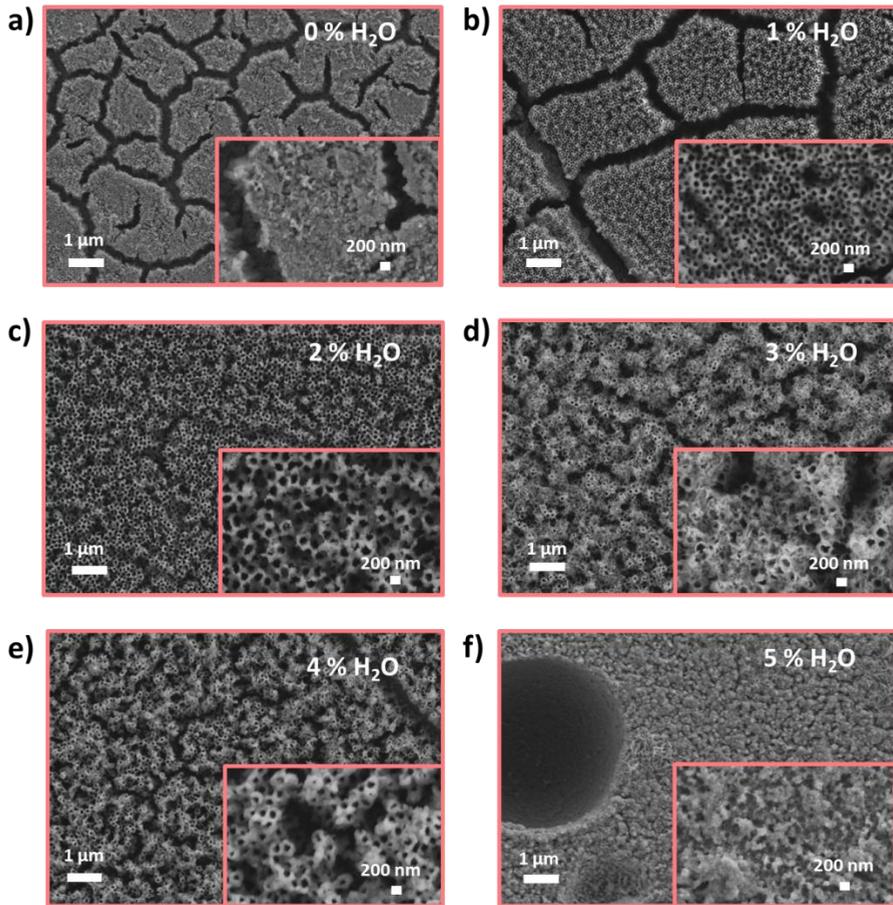


Figura III.62. Imágenes FE-SEM de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro con diferentes contenidos de agua (expresados en % vol.) en el electrolito. Proceso realizado en condiciones hidrodinámicas de flujo con una velocidad de rotación del electrodo durante el proceso de 1000 rpm.

Si se observan las imágenes de la muestra que se anodizó a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, pero sin agua en el electrolito (Figura III.62a), se puede apreciar que la superficie no presentaba ningún tipo de nanoestructura bien definida, tal y como se esperaba de acuerdo a los registros de i vs. t (Figura III.60b), sino que aparecían pequeñas aglomeraciones granulares en la superficie. Esto es lo mismo que ocurría en la muestra anodizada en condiciones estáticas y sin agua, donde el proceso de anodizado no se daba correctamente debido a la ausencia de agua. Además, en la Figura III.62a, también se puede observar que aparecía una gran cantidad de grietas en toda la muestra debido, probablemente, a tensiones durante el proceso de síntesis en ausencia de agua. Al no haber nanoestructura presente en dicha muestra, no resultaba adecuada para su aplicación como fotocatalizador. Al incrementar el contenido en agua del electrolito hasta el 1% vol. (Figura III.62b) y en condiciones hidrodinámicas de flujo, la nanoestructura presentaba una superficie que comenzaba a ser nanotubular. Por tanto, a diferencia de la muestra anodizada en las mismas condiciones de H₂O pero en estático, la muestra anodizada en dinámico no presentaba una capa de iniciación porosa. Esto fue debido a que al girar el electrodo durante el anodizado, se favoreció la difusión del proceso, lo que permitió que los fluoruros actuaran a pesar de que el contenido en agua fuera bajo. Por tanto, al anodizar con un contenido de agua del 1% vol., la nanoestructura pasó de ser una capa de iniciación porosa en condiciones estáticas, a presentar una morfología nanotubular en condiciones hidrodinámicas de flujo. Cabe destacar, que en ambos casos aparecieron grietas a lo largo de toda la superficie por el bajo contenido de agua, lo que provocó que partes de la superficie no estuvieran cubiertas con la nanoestructura, disminuyendo así el área superficial de las muestras y por tanto, empeorando su comportamiento fotoelectrocatalítico.

Con un contenido de agua en el electrolito del 2% vol. y en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura III.62c), la morfología de la muestra era completamente nanotubular, con tubos bien definidos y ordenados. Además, los nanotubos aparecían a lo largo de toda la superficie de forma homogénea y ordenada, lo que indicaba que la nanoestructura parecía muy adecuada para ser utilizada como fotocatalizador. Por su parte, al tener un electrolito con un 3% vol. de H₂O y anodizar en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura III.62d), la morfología de la muestra continuaba siendo nanotubular. Además, comparando dicha muestra con la que fue anodizada en las mismas condiciones, pero en estático (Figura III.61d), se observó que la superficie era más homogénea y los tubos mejor definidos. Sin embargo, al compararla con la muestra anodizada en condiciones hidrodinámicas y con un 2% vol. H₂O (Figura III.62c), parecía que los tubos estaban más pegados entre sí.

Al continuar aumentando el contenido en agua del electrolito hasta el 4% vol. y en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura III.62e), se apreció que la nanoestructura continuaba siendo nanotubular. No obstante, los tubos estaban ligeramente pegados entre sí, del mismo modo que ocurría para las muestras anodizadas con un 3% vol. de H₂O en el electrolito (Figura III.62d), pero con un ligero ensanchamiento de las paredes de los nanotubos, siendo el grosor de la pared de los tubos de la muestra anodizada con un 4% vol. de H₂O en el electrolito y en condiciones hidrodinámicas de 43.65 ± 7.32 nm, frente a los 26.57 ± 5.82 nm de grosor en las muestras anodizadas con un 3% vol. de H₂O en el electrolito y en condiciones hidrodinámicas de flujo. Este aumento de grosor de las paredes de los tubos, parecía ser perjudicial para el comportamiento de la nanoestructura como fotocatalizador, ya que una de las ventajas de los nanotubos es que al tener paredes finas, se mejora la poca longitud de difusión que tienen los huecos fotogenerados, en un proceso fotoelectroquímico. Por tanto, al ensanchar dichas paredes, se ve afectado el comportamiento fotocatalítico de la nanoestructura.

Finalmente, al aumentar el contenido en agua del electrolito hasta el 5% vol. y en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura III.62f), se observó que la morfología tubular había desaparecido completamente, ya que los tubos se habían pegado entre sí. Esto ya se esperaba según la curva obtenida de i vs. t (Figura III.60b), donde la densidad de corriente continuaba aumentando pronunciadamente con el tiempo. En la Figura III.62f, se aprecia que también aparecían ciertos huecos esféricos en la superficie, como ocurría en la muestra anodizada con un contenido del 5% vol. de H₂O en el electrolito y en condiciones estáticas (Figura III.61f). Esto se debía a que un contenido de agua en el electrolito del 5% vol. provoca un ataque muy agresivo, formando gran cantidad de burbujas sobre el electrodo que evitan el anodizado en ciertas zonas de su superficie, lo que supone una pérdida de área superficial para el proceso de fotocatalisis.

4.6.2.2. Microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman

Las muestras sintetizadas se observaron en el microscopio láser confocal de barrido con espectroscopía Raman, para determinar la naturaleza de su estructura cristalina tras el proceso de calentamiento posterior al anodizado. No existían diferencias entre los espectros Raman obtenidos de las diferentes muestras, apareciendo todos los picos a los mismos desplazamientos. Por tanto, la Figura III.63 muestra uno de los espectros a modo de ejemplo.

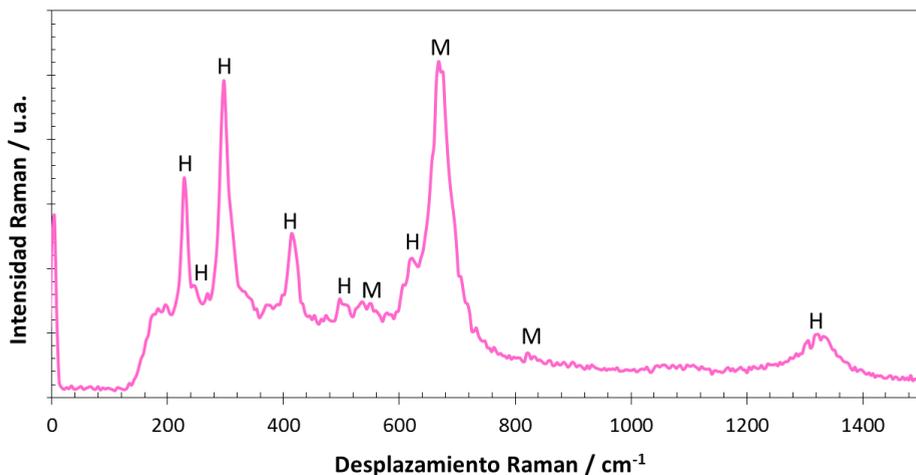


Figura III.63. Espectro Raman de la nanoestructura sintetizada por anodizado electroquímico en un electrolito con un 3% vol. H₂O y con una velocidad de giro del electrodo de 1000 rpm. *H: Hematita, M: Magnetita.*

En dicho espectro aparecieron picos asociados a la fase cristalina hematita: 229 cm⁻¹ (A_{1g}), 249 cm⁻¹ (E_g), 295 cm⁻¹ (E_g), 414 cm⁻¹ (E_g), 500 cm⁻¹ (A_{1g}), 615 cm⁻¹ (E_g) y 1317 cm⁻¹ (2^o orden), indicando que las muestras estaban compuestas principalmente por hematita. Sin embargo, también aparecieron algunos picos asociados a la fase cristalina magnetita: 554 cm⁻¹, 672 cm⁻¹ y ~820 cm⁻¹, por lo que también había trazas de magnetita en la estructura de las muestras [56,57,59–61].

4.6.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica

La caracterización electroquímica y fotoelectroquímica, de las muestras sintetizadas en electrolitos con diferentes contenidos de H₂O, se llevó a cabo a través del análisis de Mott-Schottky y de la espectroscopía de impedancia electroquímica.

4.6.3.1. Análisis de Mott-Schottky

El análisis de Mott-Schottky de las diferentes nanoestructuras, se llevó a cabo tanto a oscuras como con iluminación solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-1}$). Los diferentes gráficos obtenidos se muestran en la Figura III.64 (ensayos realizados a oscuras) y en la Figura III.65 (ensayos realizados con iluminación).

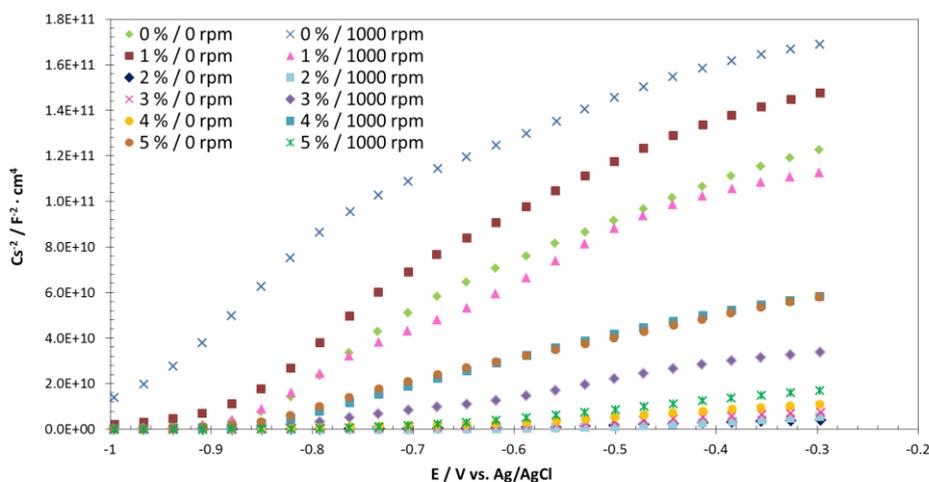


Figura III.64. Gráficos Mott-Schottky realizados a oscuras, de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico en electrolitos con diferentes contenidos de H_2O y a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Observando la Figura III.64 y la Figura III.65, todas las pendientes de las zonas lineales de las curvas son positivas, lo que indica que todas las nanoestructuras se comportan como semiconductores de tipo n [9,49,62]. Además, a mayor pendiente, menor es la densidad de donantes, y viceversa [9,49].

A partir de las pendientes se obtiene el valor numérico de N_D , mientras que de las ordenadas en el origen se extraen los valores del potencial de banda plana de cada una de las nanoestructuras. Los correspondientes valores numéricos calculados se indican en la Tabla III.14.

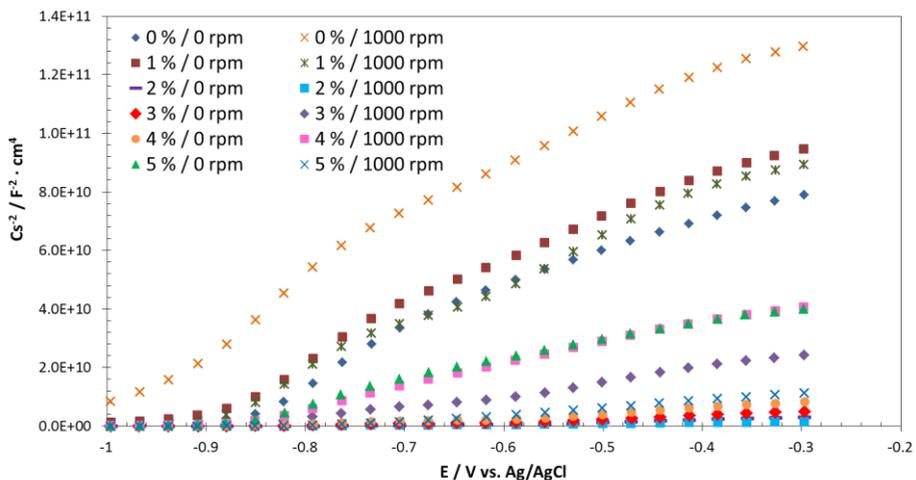


Figura III.65. Gráficos Mott-Schottky realizados con iluminación, de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico en electrolitos con diferentes contenidos de H₂O y a diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Las muestras sintetizadas con contenidos de H₂O en el electrolito de 0 y 1% vol., presentaban valores de N_D del orden de 10^{18} cm^{-3} , lo que indica que dichas muestras no tenían elevada conductividad eléctrica. Anodizando con contenidos de agua superiores, se puede observar que el orden de N_D era de 10^{19} cm^{-3} para las muestras a oscuras, aunque aumentaban bajo iluminación debido a la fotogeneración de cargas [9,63,64]. Una excepción fue la muestra anodizada en un electrolito con 2% vol. de H₂O y en condiciones estáticas de flujo, que tenía valores de N_D del orden de 10^{20} cm^{-3} , lo que podría suponer un exceso de recombinación en la muestra.

Así pues, se puede concluir que las muestras anodizadas con contenidos de H₂O en el electrolito de 2% vol. o superiores, presentaban valores de N_D que parecen indicar que tienen un buen carácter fotoelectroquímico.

Tabla III.14. Valores medios de N_D y E_{FB} , de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico en electrolitos con diferentes contenidos de H_2O y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Condiciones de oscuridad e iluminación solar simulada.

Contenido H_2O / % vol.	Velocidad rotación electrodo / rpm	Condiciones	N_D / cm^{-3}	E_{FB} / V (vs. Ag/AgCl)
0	0	Oscuras	$6.05 \cdot 10^{18}$	-0.87
		Iluminación	$9.33 \cdot 10^{18}$	-0.87
	1000	Oscuras	$4.68 \cdot 10^{18}$	-0.99
		Iluminación	$6.92 \cdot 10^{18}$	-0.99
1	0	Oscuras	$6.76 \cdot 10^{18}$	-0.95
		Iluminación	$9.16 \cdot 10^{18}$	-0.91
	1000	Oscuras	$7.73 \cdot 10^{18}$	-0.89
		Iluminación	$1.00 \cdot 10^{19}$	-0.90
2	0	Oscuras	$1.53 \cdot 10^{20}$	-0.64
		Iluminación	$1.92 \cdot 10^{20}$	-0.64
	1000	Oscuras	$8.59 \cdot 10^{19}$	-0.78
		Iluminación	$6.02 \cdot 10^{20}$	-0.81
3	0	Oscuras	$9.48 \cdot 10^{19}$	-0.69
		Iluminación	$3.37 \cdot 10^{20}$	-0.86
	1000	Oscuras	$2.61 \cdot 10^{19}$	-0.82
		Iluminación	$4.05 \cdot 10^{19}$	-0.85
4	0	Oscuras	$6.33 \cdot 10^{19}$	-0.69
		Iluminación	$1.89 \cdot 10^{20}$	-0.89
	1000	Oscuras	$1.52 \cdot 10^{19}$	-0.87
		Iluminación	$2.30 \cdot 10^{19}$	-0.88
5	0	Oscuras	$1.52 \cdot 10^{19}$	-0.88
		Iluminación	$2.01 \cdot 10^{19}$	-0.88
	1000	Oscuras	$4.35 \cdot 10^{19}$	-0.72
		Iluminación	$7.14 \cdot 10^{19}$	-0.76

4.6.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los ensayos de EIS, se llevaron a cabo con iluminación solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), y con un potencial aplicado de 0.35 V (vs. Ag/AgCl). La Figura III.66, presenta los datos obtenidos para las muestras anodizadas en condiciones estáticas de flujo. El recuadro interior, muestra una ampliación de los

datos registrados a impedancias bajas, para presentar con detalle los datos en dicha zona.

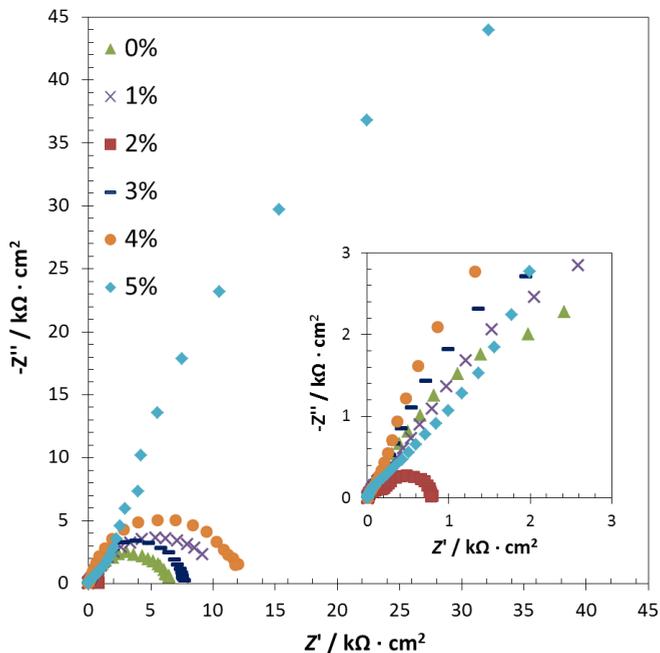


Figura III.66. Diagramas experimentales de Nyquist, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro con diferentes contenidos de agua (expresados en % vol.) en el electrolito y en condiciones estáticas de flujo. Valores obtenidos en condiciones de iluminación y 0.35 V (vs. Ag/AgCl) aplicados. Recuadro interior: ampliación de los datos obtenidos a impedancias bajas.

De la Figura III.66, se puede extraer que la muestra anodizada en un electrolito con 2% de H_2O y en condiciones estáticas, es la que menor impedancia presentó. Sin embargo, la muestra obtenida en un electrolito con 5% de H_2O , fue la que mayor impedancia opuso. El resto de muestras no presentaron diferencias tan marcadas entre sí.

Los datos experimentales de las muestras sintetizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo se muestran en la Figura III.67.

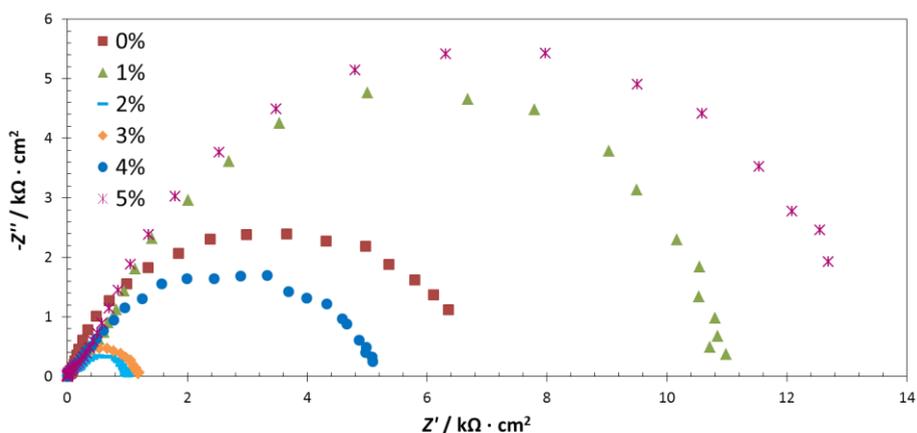


Figura III.67. Diagramas experimentales de Nyquist, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro con diferentes contenidos de agua (expresados en % vol.) en el electrodo y en condiciones hidrodinámicas de flujo con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm. Valores obtenidos en condiciones de iluminación y 0.35 V (vs. Ag/AgCl) aplicados.

En la Figura III.67, se puede observar que la muestra anodizada con un contenido de agua del 5% en el electrolito y en condiciones hidrodinámicas, es la que mayor impedancia presentó. Sin embargo, dicha impedancia fue notablemente menor que la de la muestra sintetizada en las mismas condiciones, pero en estático. Esto indica, que a pesar de ser la muestra que menor conductividad eléctrica presentó en ambos casos, la mejora de la difusión del proceso cuando se trabaja con contenidos elevados de H_2O en el electrolito, es notable.

La muestra que menor impedancia ofreció de las anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, también fue la que presentó un contenido de H_2O del 2% vol., seguida de la que se anodizó con 3% de H_2O . Esto indica que ambas muestras eran las que mejor conductividad eléctrica tenían, lo que indica su buen comportamiento fotoelectroquímico.

Los diagramas de Bode-fase y Bode-módulo de las nanoestructuras se ilustran en la Figura III.68.

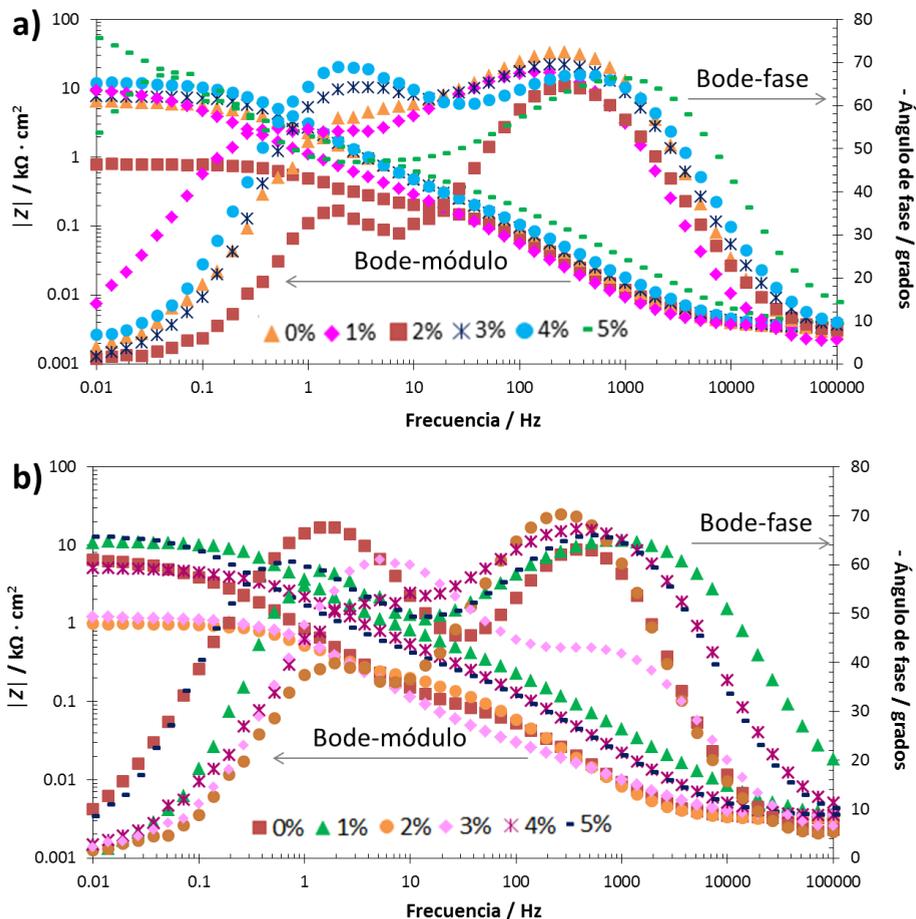


Figura III.68. Diagramas experimentales de Bode-fase y Bode-módulo, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro con diferentes contenidos de agua (expresados en % vol.) en el electrolito y en condiciones estáticas (a) e hidrodinámicas de flujo (b). Valores obtenidos en condiciones de iluminación y 0.35 V (vs. Ag/AgCl) aplicados.

Por una parte, del gráfico de Bode-módulo, se observa que la resistencia asociada al electrolito era similar para todas las muestras, ya que es la impedancia que se lee a altas frecuencias. Por otra parte, en el gráfico de Bode-fase, se pueden observar

dos constantes de tiempo, que en realidad sugieren la presencia de dos constantes superpuestas a bajas frecuencias, y una tercera constante a altas frecuencias. Por ende, los datos experimentales se ajustaron a un circuito eléctrico equivalente consistente en: una resistencia asociada al electrolito (R_s), dos grupos R_1-CPE_1 y R_2-CPE_2 en serie con la resistencia anterior, pero en paralelo entre sí, y finalmente, un grupo R_3-CPE_3 en serie con lo anterior. Dicho circuito eléctrico equivalente se encuentra en la Figura III.27.

Los valores de las resistencias obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla III.15. Cabe destacar que todos los ajustes presentaron valores de χ^2 del orden de 10^{-3} o inferiores, lo que indicó el buen ajuste de los datos experimentales al modelo teórico.

En la Tabla III.15, se puede apreciar que de las muestras sintetizadas en condiciones estáticas de flujo, la que menores valores de resistencia presentó fue la anodizada en un electrolito con 2% de H_2O . Lo mismo ocurrió con las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, donde la muestra que menores valores de resistencia presentó fue la anodizada con 2% de H_2O . Comparando ambas muestras, la muestra sintetizada en dinámico, presentó un valor de R_2 (asociado a la parte tubular de la nanoestructura) considerablemente menor, lo que implicaba una mejora en el carácter fotoelectroquímico de la muestra.

Tabla III.15. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito eléctrico equivalente, para las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro en electrolitos con diferentes cantidades de H₂O y en condiciones estáticas e hidrodinámicas de flujo.

Contenido H₂O / % vol.	$R_S / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_2 / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_3 / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
0 rpm				
0	3.3	650.2	5718.3	0.3
1	3.4	58.9	260.9	10.3
2	3.2	3.1	192.9	0.6
3	3.2	94.1	212.9	7.3
4	3.2	183.7	250.6	11.6
5	3.4	28.9	179850.1	0.1
1000 rpm				
0	3.2	0.6	7213.5	0.07
1	3.1	532.5	277.9	10.2
2	3.1	1.1	172.9	0.8
3	3.2	21.7	217.3	1
4	2.6	0.8	5000	0.3
5	3.3	162.9	12857.3	0.4

4.7. Influencia del tiempo de anodizado

La formación de nanoestructuras tubulares de óxido de hierro mediante anodizado electroquímico, se ha llevado a cabo durante 15 minutos en los ensayos anteriores, siendo este dato comúnmente utilizado, según datos bibliográficos [7,9,101]. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, la formación de las nanoestructuras por anodizado tiene tres etapas principales: (1) formación de una capa de óxido compacta durante los primeros segundos del proceso, (2) formación de una estructura porosa por las picaduras debido a la acción conjunta de los iones fluoruro en el electrolito y el potencial aplicado, y (3) un equilibrio alcanzado entre

la disolución y la formación de la capa, para dar lugar a las nanoestructuras tubulares. Así pues, la última etapa se trata de mantener el equilibrio, durante el tiempo en que se forman los nanotubos de óxido de hierro. Por este motivo, el tiempo es un factor determinante en la formación de las nanoestructuras, sobre todo para la tercera etapa de la síntesis.

En el presente subapartado, se analizan los resultados obtenidos tras los ensayos a diferentes tiempos de anodizado, con el fin de establecer la influencia del tiempo sobre la formación de los nanotubos. En particular, se desea determinar si el tiempo puede afectar a la longitud de los tubos y, por tanto, a su eficiencia como fotocatalizadores en aplicaciones fotoelectroquímicas.

4.7.1. Formación de las nanoestructuras

El anodizado electroquímico del hierro se realizó en una disolución de etilenglicol con 0.1 M NH_4F y 3% vol. H_2O , a 50 V durante diferentes tiempos: 5, 10, 15, 30 y 60 minutos. Los registros de densidad de corriente frente al tiempo de anodizado se recogen en la Figura III.69.

Los gráficos muestran la forma típica de la formación de nanoestructuras tubulares de óxido de hierro [4,12,99], con una caída de la densidad de corriente seguida de un ligero aumento y, finalmente, el alcance del equilibrio. Se puede observar, que prácticamente en todos los casos, las muestras anodizadas a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, comenzaron con una densidad de corriente ligeramente mayor que las muestras anodizadas en condiciones estáticas de flujo.

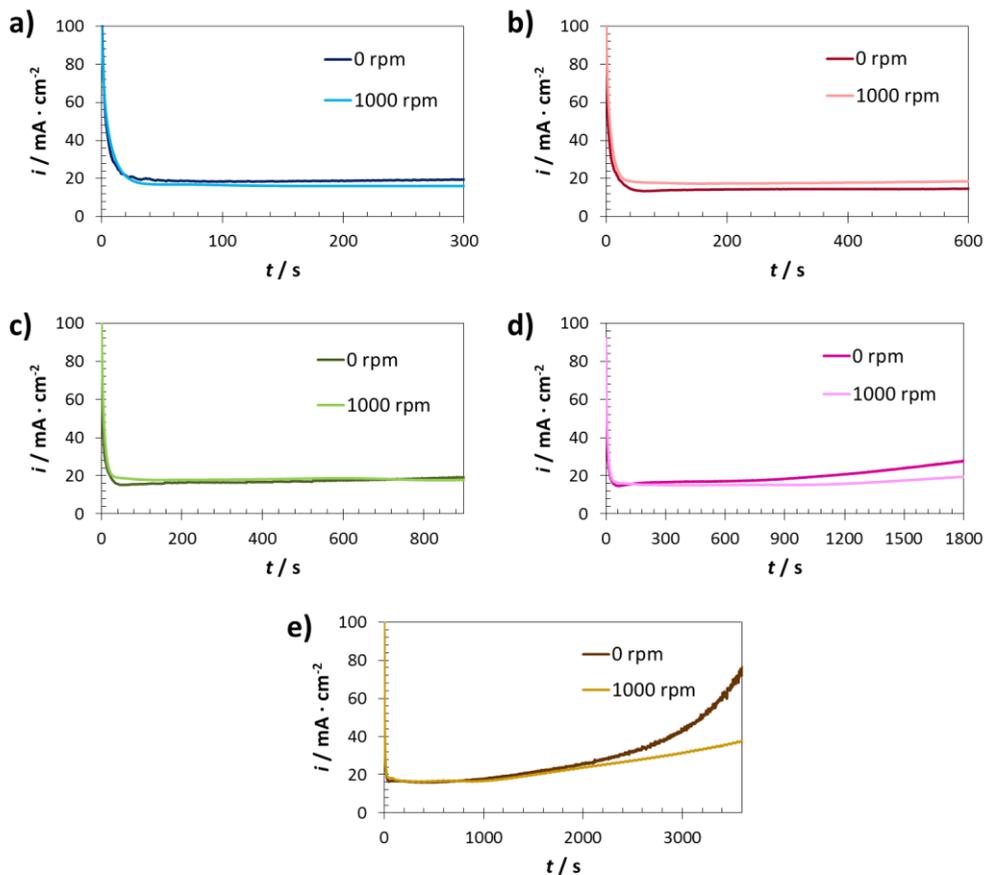


Figura III.69. Registros de la densidad de corriente frente al tiempo, durante el anodizado electroquímico del hierro a diferentes tiempos: 5 (a), 10 (b), 15 (c), 30 (d) y 60 minutos (e), y distintas velocidades de rotación del electrodo.

Esto es debido, a la mejora de la difusión que se obtiene al anodizar en condiciones hidrodinámicas de flujo [81]. Además, las muestras anodizadas a 5 (Figura III.69a), 10 (Figura III.69b) y 15 minutos (Figura III.69c), mantuvieron el equilibrio durante todo el tiempo de anodizado, independientemente de que el anodizado fuera en condiciones estáticas o hidrodinámicas de flujo. Este resultado era el esperado, ya que en ensayos anteriores el equilibrio se mantenía durante 15 minutos. Esto implica, que a tiempos de anodizado iguales o inferiores a dicho valor, las muestras

mantienen el equilibrio y dan lugar a nanoestructuras porosas o tubulares. Por otra parte, las muestras anodizadas durante 30 minutos (Figura III.69d), no mantuvieron el equilibrio, ya que a partir de los 15 minutos, aproximadamente, la densidad de corriente comenzó a subir. Dicha subida, fue mucho más pronunciada cuando se anodizó a 0 rpm que a 1000 rpm, ya que las condiciones hidrodinámicas mejoran la difusión. Por último, en las muestras que fueron anodizadas durante 60 minutos (Figura III.69e), la densidad de corriente continuó aumentando, sobre todo en el caso de la muestra anodizada en condiciones estáticas. Este marcado aumento de la densidad de corriente, implica que las nanoestructuras tubulares se ven afectadas morfológicamente, ya que comienzan a disolverse.

Por todo lo comentado, un tiempo de anodizado igual o inferior a 15 minutos, da lugar a registros de la densidad de corriente frente al tiempo característicos de la formación de nanoestructuras tubulares, y además, se mantiene el equilibrio con el tiempo.

4.7.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural de las nanoestructuras se llevó a cabo a través de FE-SEM y microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman.

4.7.2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La morfología de las nanoestructuras anodizadas a los diferentes tiempos, se observó en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, con el objetivo de determinar las diferencias morfológicas entre ellas.

La Figura III.70, muestra la superficie de las nanoestructuras formadas tras 5 minutos de anodizado electroquímico. Se puede apreciar que al anodizar en condiciones estáticas (Figura III.70 a y b), las muestras presentaban grandes zonas

donde no se había llegado a formar nanoestructura. Esto puede ser debido a que, momentáneamente, se forman burbujas de hidrógeno en la superficie, de acuerdo a la ecuación (III.17), que impiden la formación de las nanoestructuras, y al ser el tiempo de anodizado demasiado corto, no da tiempo a que desaparezcan y se pueda anodizar correctamente toda la superficie. Además, se puede observar que en las zonas donde sí que se había anodizado el hierro, apareció una capa de iniciación suficientemente compacta, del mismo modo que ocurre en otros estudios al mismo tiempo de anodizado [75]. Esto es perjudicial para las nanoestructuras, porque hace que la luz no pueda incidir correctamente sobre ellas.

En el caso de las muestras anodizadas durante 5 minutos y en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura III.70 c y d), se puede observar que la superficie fue más homogénea. Esto se debe a que al girar el electrodo no se quedaban las burbujas en la superficie, lo que hizo que el anodizado se realizara de forma homogénea sobre toda la superficie metálica. También se puede apreciar que la capa compacta seguía apareciendo en la superficie, ya que el tiempo de anodizado era muy corto para llegar a formar las nanoestructuras tubulares. Sin embargo, dicha capa era más porosa, debido a que las condiciones hidrodinámicas de flujo mejoran la difusión. De esta forma, al tener la capa de iniciación los poros más abiertos (75.69 ± 12.08 nm en hidrodinámico, frente a 51.96 ± 9.27 nm en estático), se mejora la forma en que la luz incide sobre la muestra.

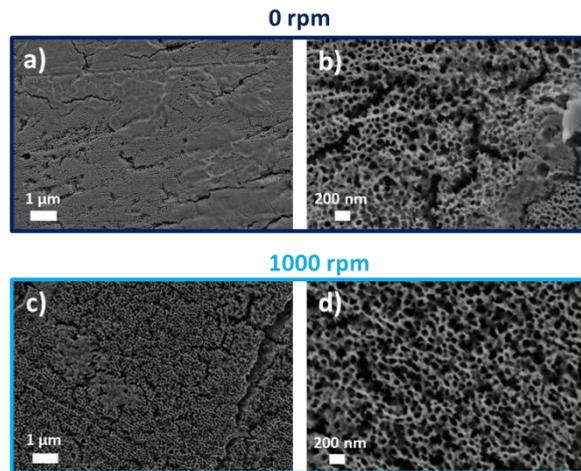


Figura III.70. Imágenes FE-SEM adquiridas a 10000 (a y c) y 30000 (b y d) aumentos, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro durante 5 minutos, en condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas de flujo (1000 rpm).

En la Figura III.71, se puede observar la morfología de las muestras anodizadas durante 10 minutos. Se puede apreciar, que tanto las nanoestructuras sintetizadas en condiciones estáticas (Figura III.71 a y b), como hidrodinámicas de flujo (Figura III.71 c y d), presentaron una morfología tubular bien definida y sin capa de iniciación. Esto posibilita que la luz acceda de forma correcta a las estructuras nanotubulares, permitiendo conseguir buenos resultados en aplicaciones fotoelectroquímicas. Cabe destacar, que la muestra sintetizada a una velocidad del electrodo de 1000 rpm, era más homogénea en toda su superficie, debido a la mejora de la difusión al girar el electrodo durante el anodizado.

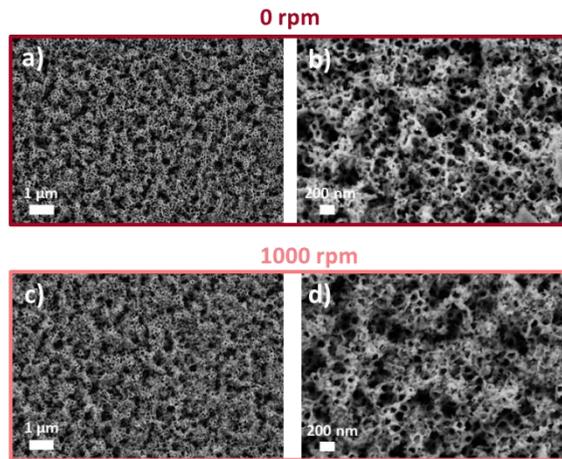


Figura III.71. Imágenes FE-SEM adquiridas a 10000 (a y c) y 30000 (b y d) aumentos, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro durante 10 minutos, en condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas de flujo (1000 rpm).

Las imágenes de la superficie de las nanoestructuras formadas tras 15 minutos de anodizado electroquímico, se muestran en la Figura III.72. Dichas imágenes, evidencian que las muestras tenían una morfología tubular bien definida, y muy similar a la de las muestras anodizadas durante 10 minutos. Se observa, que en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura III.72 c y d), las muestras también presentaban una homogeneidad ligeramente superior en su superficie que las anodizadas en condiciones estáticas (Figura III.72 a y b).

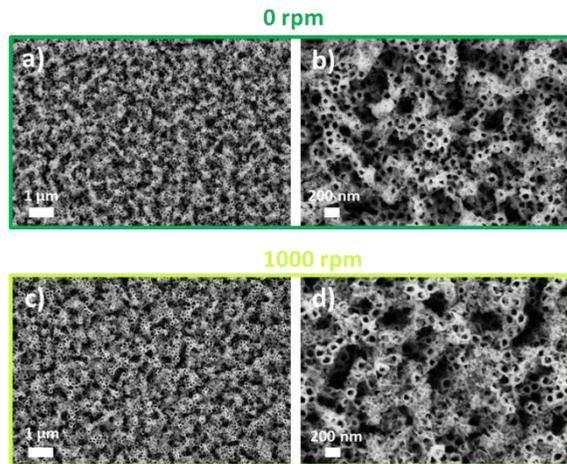


Figura III.72. Imágenes FE-SEM adquiridas a 10000 (a y c) y 30000 (b y d) aumentos, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro durante 15 minutos, en condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas de flujo (1000 rpm).

En la Figura III.73, se muestran las imágenes de las muestras anodizadas durante 30 minutos. Se puede observar, que las muestras sintetizadas en condiciones estáticas (Figura III.73 a y b), presentaban unos tubos colapsados y pegados entre sí, lo que es consistente con otros estudios al mismo tiempo de anodizado [78]. Además, dicha superficie no era homogénea, ya que había ciertas zonas libres de nanoestructuras. Esto fue debido, a que con el avance del tiempo se disolvieron las nanoestructuras, tal como se indicaba en el registro de la densidad de corriente frente al tiempo (donde había un incremento considerable de la densidad de corriente a partir de los 15 minutos, aproximadamente). En el caso de las muestras que fueron anodizadas a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm (Figura III.73 c y d), se observa que los nanotubos también colapsaron. Sin embargo, la superficie presentaba menos zonas libres de nanoestructuras, lo que indica que había mayor homogeneidad debido a la mejora de la difusión.

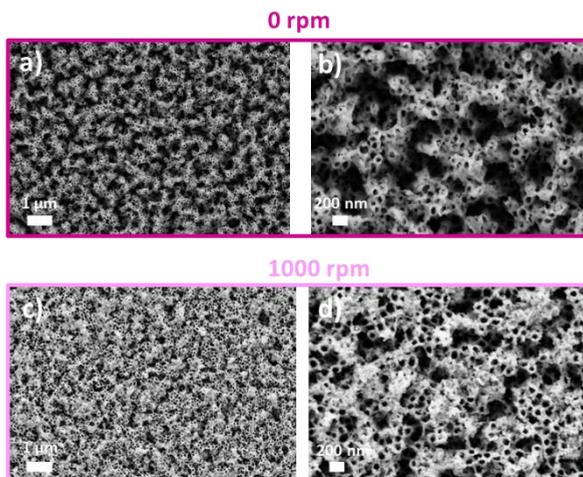


Figura III.73. Imágenes FE-SEM adquiridas a 10000 (a y c) y 30000 (b y d) aumentos, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro durante 30 minutos, en condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas de flujo (1000 rpm).

Finalmente, las nanoestructuras que se anodizaron durante 60 minutos se muestran en la Figura III.74. Por una parte, las muestras que se sintetizaron en condiciones estáticas de flujo (Figura III.74 a y b), presentaban una superficie totalmente colapsada y prácticamente sin morfología tubular. Esto fue debido, a que el tiempo era muy elevado y las nanoestructuras se colapsaron y se disolvieron en parte, como ocurre en otros estudios bibliográficos que anodizan durante el mismo tiempo [78], ya que como indicaban los registros de i vs. t , se rompió el equilibrio durante el proceso. Por otra parte, las nanoestructuras que se anodizaron a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm (Figura III.74 c y d), presentaban una superficie con nanoestructuras tubulares, aunque ligeramente colapsadas, pero no tanto como en el caso de las anodizadas a 0 rpm. La imagen de la superficie, era muy similar a la de las muestras anodizadas durante 30 minutos en condiciones hidrodinámicas de flujo.

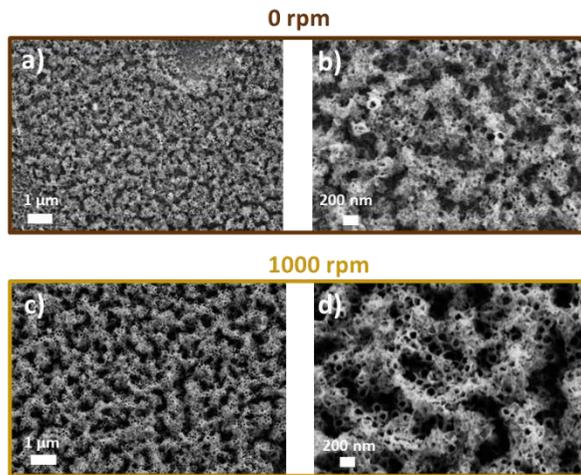


Figura III.74. Imágenes FE-SEM adquiridas a 10000 (a y c) y 30000 (b y d) aumentos, de las nanoestructuras formadas tras el anodizado electroquímico del hierro durante 60 minutos, en condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas de flujo (1000 rpm).

Debido a que el tiempo de anodizado es un factor determinante en la formación de las nanoestructuras tubulares, la Tabla III.16 muestra el espesor de las nanoestructuras sintetizadas a los diferentes tiempos, para compararlas entre sí. En dicha tabla, se puede observar que los espesores de las distintas nanoestructuras eran muy similares entre sí, estando comprendidos entre 800 y 950 nm. Sin embargo, existen tres muestras que no se encontraban dentro de dicho rango. Por una parte, las muestras anodizadas durante 5 minutos presentaban longitudes más cortas, debido a que el tiempo era insuficiente para la formación completa de nanoestructuras tubulares. Por otra parte, la muestra anodizada durante 60 minutos y en condiciones estáticas de flujo, también presentaba una longitud menor, debido a que el tiempo de anodizado era muy alto, y las nanoestructuras colapsaron y se disolvieron en parte.

Tabla III.16. Valores medios de las longitudes de las nanoestructuras anodizadas a diferentes tiempos y diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Velocidad rotación electrodo / rpm	Tiempo anodizado / min	Longitud nanoestructura / nm
0	5	700
1000		500
0	10	950
1000		900
0	15	800
1000		900
0	30	900
1000		800
0	60	500
1000		900

En resumen, se puede observar que a tiempos de anodizado comprendidos entre 10 y 15 minutos se obtuvieron nanoestructuras tubulares. Sin embargo, tiempos inferiores no fueron suficientes para dicha formación, y tiempos superiores daban lugar a la aglomeración y disolución de parte de las nanoestructuras formadas.

4.7.2.2. Microscopía láser confocal de barrido con espectroscopía Raman

Las muestras sintetizadas se observaron en el microscopio láser confocal de barrido con espectroscopía Raman. Los espectros de las muestras analizadas eran similares entre sí, mostrando los picos a los mismos desplazamientos Raman, por lo que en la Figura III.75 se muestra uno de los espectros a modo de ejemplo.

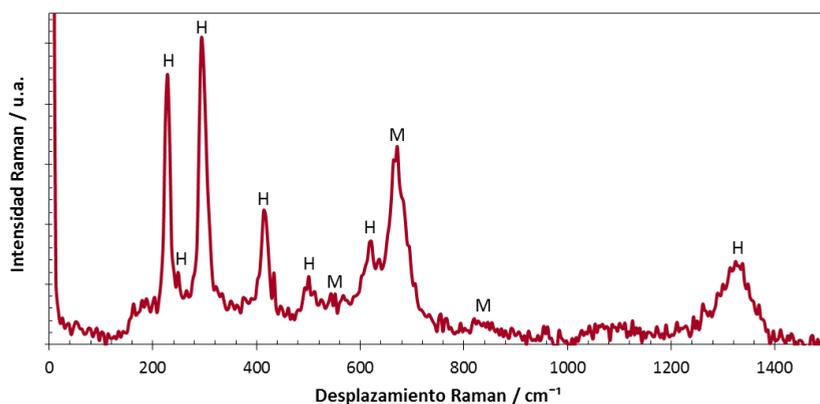


Figura III.75. Espectro Raman de la nanoestructura sintetizada por anodizado electroquímico durante 5 minutos en condiciones estáticas de flujo. *H: Hematita, M: Magnetita.*

En el espectro se pueden observar los picos asociados a la hematita: 229 cm^{-1} (A_{1g}), 249 cm^{-1} (E_g), 295 cm^{-1} (E_g), 414 cm^{-1} (E_g), 500 cm^{-1} (A_{1g}), 615 cm^{-1} (E_g) y 1317 cm^{-1} (2° orden). Además, también aparecen algunos picos asociados a la magnetita: 554 cm^{-1} , 672 cm^{-1} y $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ [56,60,61]. Así pues, todas las nanoestructuras estaban formadas principalmente por hematita con trazas de magnetita.

4.7.3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica

La caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las muestras sintetizadas a los diferentes tiempos de anodizado, se realizó mediante el análisis de Mott-Schottky y la espectroscopía de impedancia electroquímica.

4.7.3.1. Análisis de Mott-Schottky

El análisis de Mott-Schottky de las diferentes nanoestructuras se llevó a cabo tanto a oscuras como con iluminación solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-1}$). Los diferentes gráficos obtenidos se muestran en la Figura III.76 y Figura III.77.

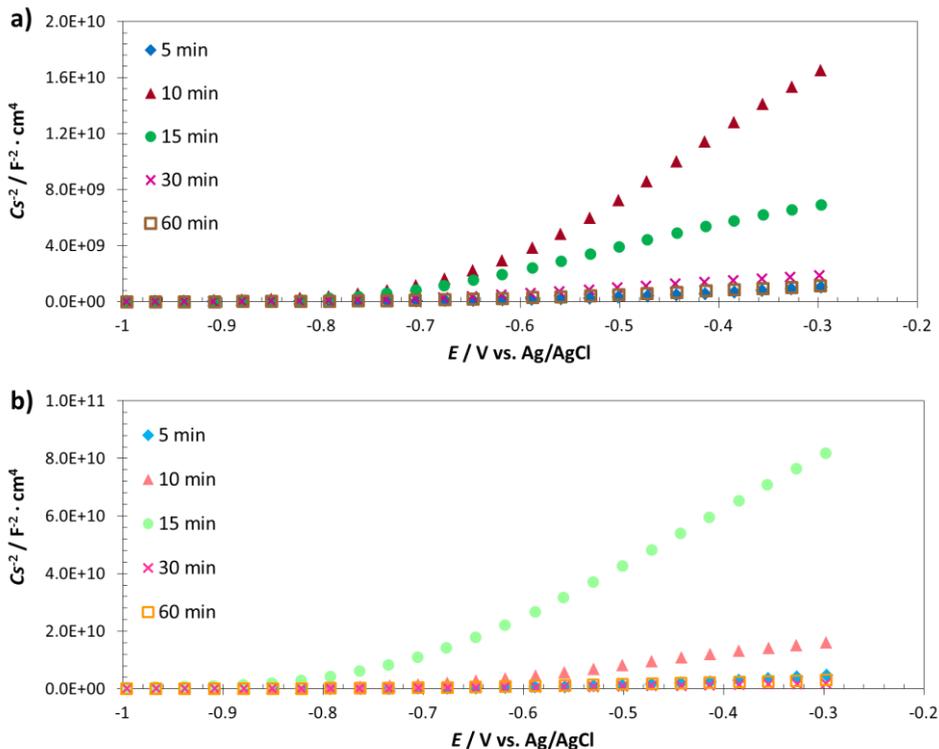


Figura III.76. Gráficos Mott-Schottky realizados a oscuras, de las nanoestructuras anodizadas a diferentes tiempos, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

Se puede observar, que las mayores pendientes fueron obtenidas para las muestras anodizadas durante 10 y 15 minutos, lo que indicaría un menor número de N_D para dichas muestras.

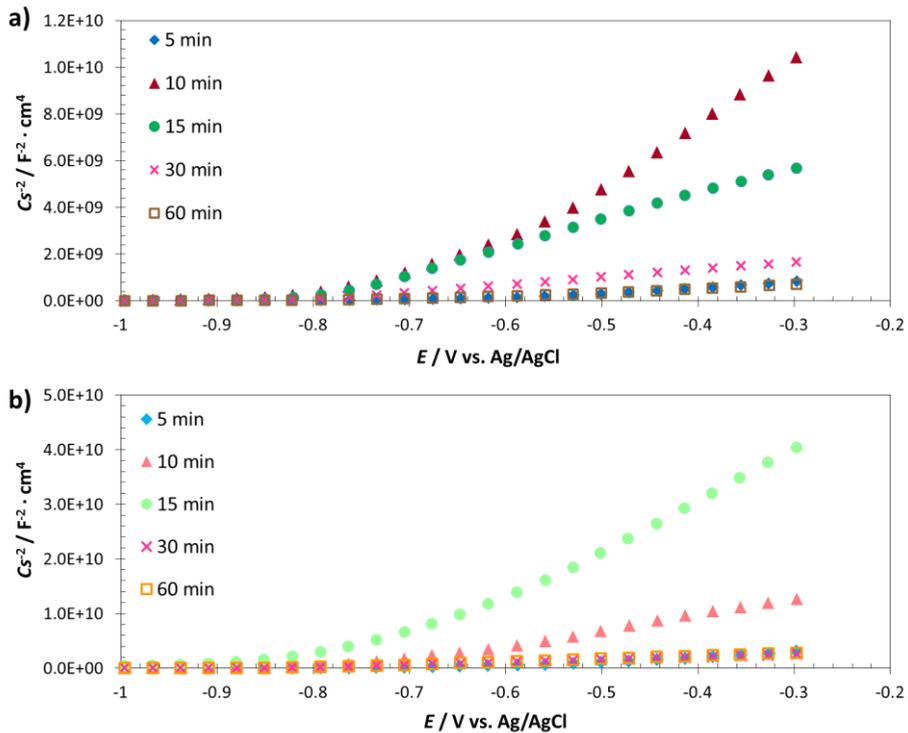


Figura III.77. Gráficos Mott-Schottky realizados con iluminación solar simulada, de las nanoestructuras anodizadas a diferentes tiempos, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

Se observa que bajo condiciones de iluminación, las pendientes más pronunciadas también fueron las de las muestras anodizadas durante 10 y 15 minutos, del mismo modo que ocurría a oscuras. Por tanto, dichas muestras presentarían los valores de N_D más bajos, en comparación con el resto de nanoestructuras anodizadas a los diferentes tiempos.

Teniendo en cuenta que todas las pendientes de las zonas lineales de las curvas son positivas, se determinó que todas las muestras corresponden a semiconductores de tipo n [9,67]. Además, a partir de las curvas mostradas, se obtuvieron los valores de

la densidad de donantes y del potencial de banda plana de cada nanoestructura. Dichos datos se muestran en la Tabla III.17.

Tabla III.17. Valores medios de N_D y E_{FB} , de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes tiempos de anodizado y diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Tiempo anodizado / min	Velocidad rotación electrodo / rpm	Condiciones	N_D / cm^{-3}	E_{FB} / V (vs. Ag/AgCl)
5	0	Oscuras	$6.45 \cdot 10^{20}$	-0.62
		Iluminación	$7.33 \cdot 10^{20}$	-0.62
	1000	Oscuras	$1.23 \cdot 10^{20}$	-0.59
		Iluminación	$2.05 \cdot 10^{20}$	-0.63
10	0	Oscuras	$3.93 \cdot 10^{19}$	-0.66
		Iluminación	$7.30 \cdot 10^{19}$	-0.71
	1000	Oscuras	$4.24 \cdot 10^{19}$	-0.70
		Iluminación	$6.28 \cdot 10^{19}$	-0.75
15	0	Oscuras	$5.06 \cdot 10^{19}$	-0.72
		Iluminación	$1.52 \cdot 10^{20}$	-0.80
	1000	Oscuras	$1.02 \cdot 10^{19}$	-0.75
		Iluminación	$2.21 \cdot 10^{19}$	-0.77
30	0	Oscuras	$4.00 \cdot 10^{20}$	-0.72
		Iluminación	$5.34 \cdot 10^{20}$	-0.80
	1000	Oscuras	$3.25 \cdot 10^{20}$	-0.81
		Iluminación	$3.69 \cdot 10^{20}$	-0.82
60	0	Oscuras	$6.35 \cdot 10^{20}$	-0.69
		Iluminación	$1.14 \cdot 10^{21}$	-0.73
	1000	Oscuras	$2.48 \cdot 10^{20}$	-0.72
		Iluminación	$3.20 \cdot 10^{20}$	-0.81

En la Tabla III.17, se puede observar que el número de defectos aumentó en los ensayos realizados con iluminación, ya que se fotogeneraron pares electrón-hueco y aumentó N_D [9]. Además, se observa que, en términos generales, N_D disminuyó para las muestras sintetizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo.

Los valores de las muestras sintetizadas a 5, 30 y 60 minutos fueron los más altos, siendo del orden de 10^{20} cm^{-3} . En el caso de la muestra que fue sintetizada durante

5 minutos, esto fue debido a que la estructura no era nanotubular ordenada, ya que el tiempo era demasiado bajo. Así, la cantidad de defectos en su superficie era elevada. Por otra parte, en el caso de las muestras que fueron anodizadas durante 30 y 60 minutos, su estructura comenzó a colapsar, debido a que el tiempo era demasiado elevado para la formación de las nanoestructuras tubulares deseadas. Por tanto, al colapsar las nanoestructuras, la cantidad de defectos que había era elevada. Estos valores de N_D tan elevados, no son beneficiosos para las nanoestructuras, ya que parte de los defectos pueden actuar como trampas electrónicas, y disminuir el rendimiento de las nanoestructuras en las aplicaciones fotoelectroquímicas [85,111].

Las muestras que fueron anodizadas durante 10 y 15 minutos, sí que presentaron valores de N_D beneficiosos para las nanoestructuras, es decir, valores en torno a 10^{19} cm^{-3} , que promueven una correcta separación de cargas [48,65,67,112].

En cuanto al potencial de banda plana, se puede observar que prácticamente todos los valores estaban comprendidos entre -0.6 y -0.8 V (vs. Ag/AgCl), lo que está de acuerdo con la literatura [9,48,65,74,84].

4.7.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los ensayos de EIS de las muestras anodizadas electroquímicamente a diferentes tiempos, se llevaron a cabo bajo con iluminación solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) y con un potencial aplicado de 0.35 V (vs. Ag/AgCl). La Figura III.78 muestra los gráficos de Nyquist obtenidos.

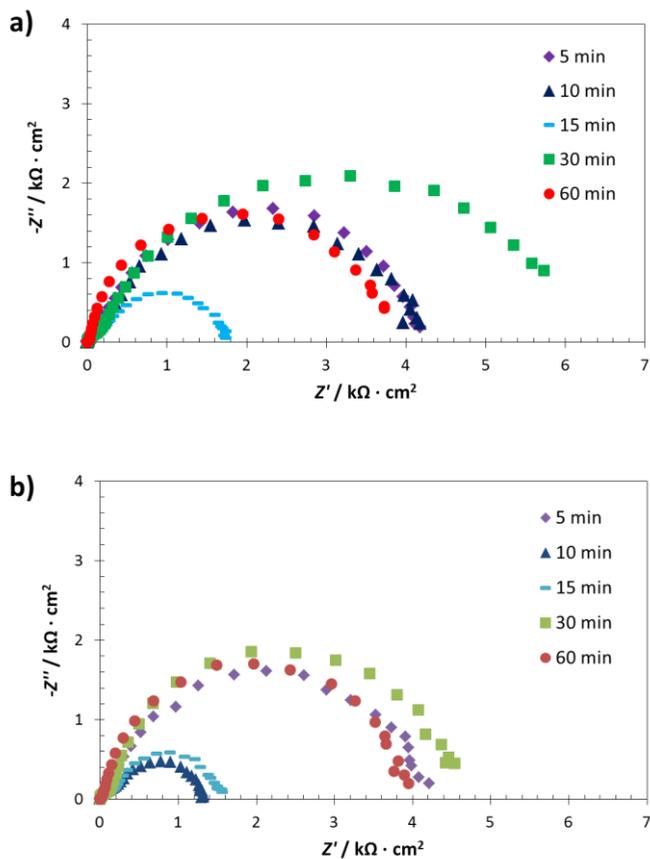


Figura III.78. Diagramas experimentales de Nyquist obtenidos con iluminación y 0.35 V (vs. Ag/AgCl), de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

De los diagramas de Nyquist de las muestras anodizadas en condiciones estáticas de flujo (Figura III.78a), se puede observar que la muestra que menor impedancia ofreció fue aquella sintetizada durante 15 minutos, mientras que la que mayor impedancia presentó fue la muestra anodizada durante 30 minutos. Comparando con las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura III.78b), los valores de impedancia de estas últimas fueron ligeramente menores en todos los casos. Esto se debe, a que rotar el electrodo a una velocidad

de 1000 rpm durante el anodizado electroquímico mejora la difusión de los iones F^- , y da lugar a nanoestructuras sin capa de iniciación, tal como se observó en el análisis morfológico de las muestras. Así pues, las muestras que presentaron los valores de impedancia más bajos, fueron las sintetizadas a 10 y 15 minutos, respectivamente, en condiciones hidrodinámicas de flujo. Esto coincide con que ambas nanoestructuras presentaban las morfologías tubulares mejor definidas y sin capa de iniciación.

En cuanto a los gráficos de Bode-fase y Bode-módulo, los resultados se muestran en la Figura III.79. Por una parte, del gráfico de Bode-módulo se puede apreciar que la resistencia asociada al electrolito es prácticamente la misma en todos los casos, ya que el electrolito utilizado fue el mismo en todos los ensayos (1 M KOH). Por otra parte, del gráfico de Bode-fase, se extrae la presencia de dos constantes de tiempo. No obstante, dichas constantes se corresponden con la superposición de dos constantes de tiempo a bajas frecuencias, y la presencia de una tercera constante a altas frecuencia, obteniendo así un total de tres constantes de tiempo. Por ende, el circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales (Figura III.27) fue el formado por una resistencia asociada al electrolito (R_s), con dos grupos $R-CPE$ en paralelo entre ellos (R_1-CPE_1 y R_2-CPE_2), asociados a las nanoestructuras, y un tercer grupo R_3-CPE_3 en serie con los anteriores, asociado a la capa compacta de óxido de hierro remanente debajo de las nanoestructuras. De este modo, los datos de las distintas resistencias extraídos del ajuste se presentan en la Tabla III.18.

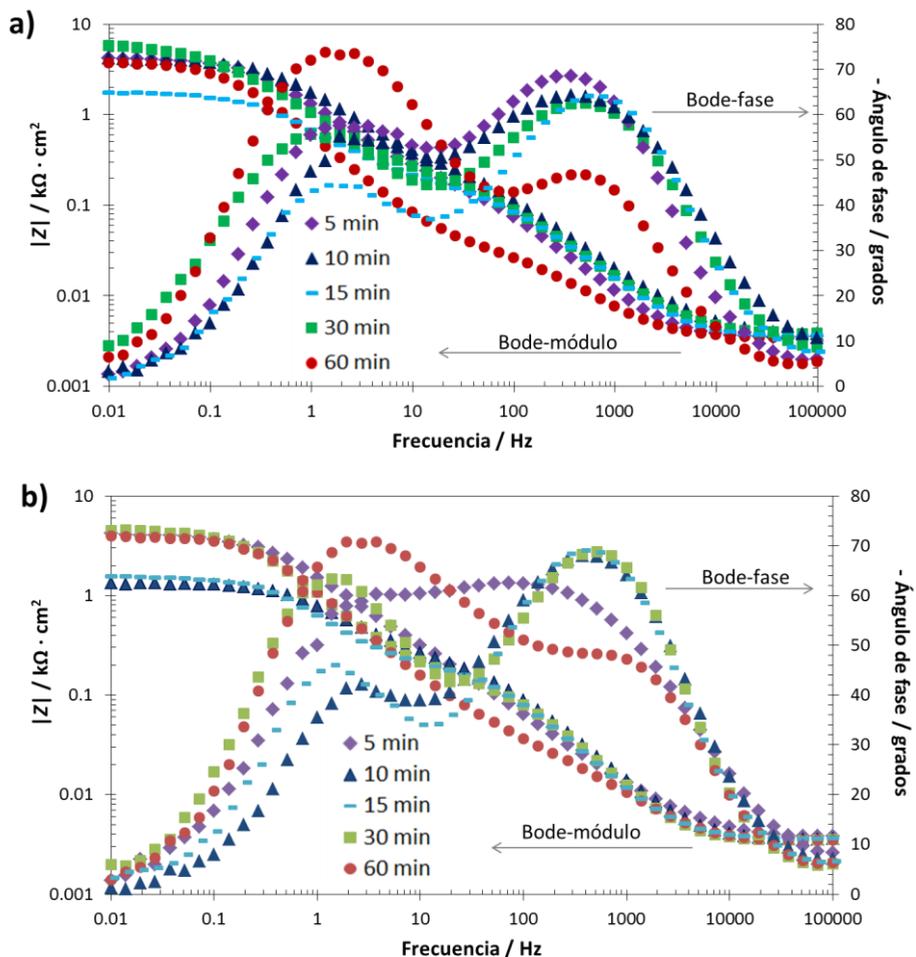


Figura III.79. Diagramas experimentales de Bode-fase y Bode-módulo, de las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico a diferentes tiempos, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

En primer lugar, en la Tabla III.18 se puede observar que los valores de R_3 fueron los mayores para todas las muestras, debido a que dichos valores se asocian con la capa compacta de óxido que queda debajo de las nanoestructuras, por tanto, dicha capa prácticamente no es conductora, con lo que la resistencia que ofrece al paso de corriente es muy elevada.

En cuanto a las muestras anodizadas en condiciones estáticas de flujo, en la Tabla III.18 se puede observar que los valores más bajos de resistencias los presentaron las muestras que fueron anodizadas durante 10, 15 y 30 minutos. En concreto, los valores de R_1 y R_2 eran más bajos para la muestra anodizada durante 30 minutos. Sin embargo, la gran diferencia entre dichas nanoestructuras estaba en el valor de R_3 , que era mucho menor para la muestra anodizada durante 15 minutos. Este valor notablemente más bajo de R_3 , implica una mejora en el comportamiento fotoelectroquímico de la muestra anodizada durante 15 minutos respecto a las anodizadas a 10 y 30 minutos. El resto de nanoestructuras anodizadas a los diferentes tiempos presentaban valores de resistencia más elevados.

Tabla III.18. Valores medios de las resistencias, obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales de EIS al circuito eléctrico equivalente, para las nanoestructuras anodizadas a diferentes tiempos y diferentes velocidades de rotación del electrodo.

Tiempo anodizado / min	$R_S / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_2 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_3 / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$
0 rpm				
5	3.4	152.4	1006.0	3.1
10	3.3	5.0	200.2	4.0
15	3.5	113.1	287.6	1.4
30	3.6	3.0	134.6	5.9
60	3.4	25.8	973.1	3.4
1000 rpm				
5	3.5	49.9	377.8	4.0
10	3.3	2.4	188.8	1.1
15	3.2	2.4	217.7	1.4
30	3.4	104.5	1512.0	3.9
60	3.3	10.5	743.8	3.5

En relación a las muestras que fueron anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, en la Tabla III.18 se observa que los valores más bajos de resistencias, volvieron a presentarlos las muestras anodizadas durante 10 y 15 minutos. No obstante, en dicho caso, se puede observar que la muestra anodizada durante 10 minutos, presentó un valor de R_3 mucho menor que en el caso de la muestra sintetizada durante el mismo tiempo, pero en condiciones estáticas de flujo. Esta mejora se debía a que al rotar el electrodo durante el proceso, se mejora la difusión del mismo, lo que hace que la formación de las nanoestructuras sea más homogénea y la capa compacta que queda remanente sea menor. Así pues, la muestra anodizada durante 10 minutos, presentaba los valores más bajos de resistencia respecto al resto de muestras. Esto indicó, que dicha nanoestructura presentaba una buena conductividad, por lo que la resistencia que ofrecía al paso de corriente era baja, lo que va asociado a un correcto carácter fotoelectroquímico de la muestra.

5. Conclusiones

Tras el **proceso de calentamiento** al que se someten las nanoestructuras tras el anodizado, para poder ser empleadas como fotocatalizadores, se puede observar, que temperaturas de 400 y 500 °C proporcionaron estructuras de bicapa. Dicha estructura constó de una parte superior de nanoesferas y una inferior tubular, que fue más compacta cuanto mayor fue la temperatura. La velocidad y atmósfera de calentamiento, por su parte, no afectaron de forma considerable a la morfología. En cuanto a la cristalinidad de las muestras, aumentó conforme se incrementó la temperatura, y además, también aumentó ligeramente la cantidad de magnetita. El valor de N_D obtenido del análisis de Mott-Schottky, fue mayor en atmósfera de argón, debido a que es una atmósfera no oxidante que creó vacantes de oxígeno. No obstante, el valor de E_{FB} no reflejó cambios importantes variando los

parámetros del proceso de calentamiento. Finalmente, los ensayos de EIS indicaron que las resistencias fueron menores en argón, debido a que las vacantes de oxígeno aumentaron la conductividad eléctrica de las muestras.

El estudio de las **condiciones hidrodinámicas de flujo** durante el anodizado electroquímico, indicó que al anodizar a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, la nanoestructura obtenida tenía morfología nanotubular ordenada. Además, girar el electrodo a dicha velocidad, eliminó la capa de iniciación que aparecía al anodizar en condiciones estáticas. Sin embargo, cuando la velocidad de rotación aumentó hasta 2000 rpm los nanotubos colapsaban entre sí, y a mayor velocidad (3000 rpm), también apareció de nuevo una capa de iniciación debido a la poca homogeneidad del proceso. No obstante, la cristalinidad de las muestras, así como el valor de E_{FB} , no se vieron afectados al variar la velocidad de rotación del electrodo. En cuanto al valor de N_D , se observó que la muestra anodizada a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, presentó los valores más bajos, siendo del orden de 10^{19} cm^{-3} . Dichos valores, parecen ser adecuados para una correcta separación de cargas y movilidad electrónica. Además, las impedancias más bajas eran las de dicha muestra, indicando la poca resistencia que ofrece al paso de corriente eléctrica. La energía de banda prohibida, tanto directa como indirecta, se calculó para las muestras, obteniendo valores similares para todas ellas. En particular, los valores de energía de banda prohibida directa estuvieron en torno a 2.4 eV, mientras que los de la energía de banda prohibida indirecta fueron de 1.8 eV, aproximadamente.

La **temperatura del electrolito** durante el anodizado, cambió la morfología de las nanoestructuras. Así pues, la nanoestructura anodizada a 25 °C, tanto en estático como en dinámico, presentó morfología nanotubular. Temperaturas más elevadas, dieron lugar a la compactación de dichas nanoestructuras. Sin embargo, la temperatura de 40 °C proporcionó nanoestructuras tanto tubulares como

compactas, según se anodizara en estático o dinámico, respectivamente. El proceso de posanodizado, dio lugar a la compactación de las nanoestructuras y la aparición de nanohojas sobre la superficie. Dichas nanohojas, mejoraban las propiedades fotoelectroquímicas de las nanoestructuras, siempre y cuando no taparan su superficie imposibilitando el acceso de la luz a las nanoestructuras. Las fases cristalinas de las muestras fueron las mismas, independientemente de la temperatura de anodizado. Sin embargo, a mayor temperatura, menor fue la proporción de hematita en las nanoestructuras. Las muestras que presentaron valores de N_D del orden de 10^{19} cm^{-3} , fueron las anodizadas a 25 y 60 °C. En estas condiciones, también se obtuvieron los menores valores de impedancia, siendo especialmente baja la impedancia de la muestra anodizada a 25 °C y 1000 rpm, lo que mejoró de forma considerable las propiedades fotoelectroquímicas de la nanoestructura.

El **potencial aplicado** afectó considerablemente a las propiedades de las muestras obtenidas, especialmente, a su morfología. Potenciales de 30 V, no fueron suficientes para la formación de nanoestructuras tubulares, apareciendo una capa compacta sobre las mismas. Sin embargo, al aumentar dicho potencial hasta 50-60 V, se obtuvieron nanoestructuras tubulares, que fueron más homogéneas al anodizar en condiciones hidrodinámicas de flujo. La cristalinidad de las muestras no se vio afectada por el potencial aplicado. En cuanto a N_D , las muestras anodizadas a 50 V presentaron valores del orden de 10^{19} cm^{-3} , así como los menores valores de impedancias, tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo.

La **concentración en NH_4F del electrolito** durante el anodizado, afectó en gran medida a la morfología de las muestras sintetizadas. Así pues, concentraciones inferiores a 0.1 M de NH_4F , formaron nanoestructuras porosas, mientras que concentraciones superiores daban lugar a nanoestructuras tubulares. Por una parte,

anodizar en condiciones estáticas con una concentración de 0.2 M de NH_4F en el electrolito, proporcionó la nanoestructura tubular mejor definida y más homogénea. Aun así, concentraciones de 0.1 y 0.3 M de NH_4F también dieron lugar a nanoestructuras tubulares. Las muestras anodizadas en estático con concentraciones de NH_4F entre 0.1 y 0.3 M, también presentaban valores de N_D adecuados para una correcta separación de cargas y movilidad electrónica, así como valores de impedancia bajos. Por otra parte, anodizar con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm con una concentración de 0.1 M de NH_4F en el electrolito, proporcionó la morfología tubular mejor definida y homogénea. Esto se debe, a la mejora de la difusión de los iones fluoruro del electrolito hacia el hierro para formar las nanoestructuras. Así pues, al mejorar la difusión de los iones F^- , se necesita menor cantidad de los mismos para la formación de las nanoestructuras. Dicha muestra, fue la única sintetizada en condiciones hidrodinámicas de flujo que presentó un valor de N_D del orden de 10^{19} cm^{-3} , así como el valor más bajo de impedancia.

El **contenido en H_2O del electrolito** durante el anodizado electroquímico fue vital para la formación de nanoestructuras de óxido de hierro. De este modo, las muestras que se anodizaron sin H_2O , no formaron ningún tipo de nanoestructura en su superficie. Sin embargo, la cantidad de H_2O necesaria para el comienzo de la formación de nanoestructuras tubulares, fue diferente según las condiciones de anodizado. Por una parte, en condiciones estáticas, la formación de estructuras nanotubulares se dio con un 3% vol. H_2O en el electrolito. Así, a contenidos menores se formaban estructuras porosas, y a contenidos mayores, se aglutinaban los nanotubos, hasta que finalmente colapsaban por completo con un 5% vol. H_2O . Por otra parte, en condiciones hidrodinámicas de flujo, a partir de un 1% vol. H_2O en el electrolito, comenzaron a formarse nanoestructuras tubulares, y a partir de un 4% vol. H_2O empezaron a aglutinarse dichas nanoestructuras. Las muestras que presentaron valores adecuados de N_D para un buen comportamiento

fotoelectroquímico, fueron las anodizadas en electrolitos con contenidos de H₂O del 2% o superior, y las menores impedancias fueron las de muestras anodizadas con un 2% vol. de H₂O en el electrolito, tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo.

El **tiempo de anodizado** necesario para la formación de nanoestructuras tubulares ordenadas de óxido de hierro, estaba comprendido entre 10 y 15 minutos. Por lo tanto, tiempos de anodizado menores no fueron suficientes para el correcto anodizado de las muestras, mientras que valores superiores hacían que los nanotubos colapsaran y se aglomeraran entre sí, perdiendo la morfología nanotubular ordenada. Las nanoestructuras anodizadas a 10 y 15 minutos, presentaron un espesor de capa comprendido entre 900-950 nm. Además, los valores de N_D eran del orden de 10^{19} cm^{-3} , indicando una correcta separación de cargas y movilidad electrónica. Los valores de EIS más bajos obtenidos fueron los de las muestras anodizadas durante 15 minutos, tanto en estático como en hidrodinámico, y los de la muestra anodizada durante 10 minutos a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm.

6. Bibliografía

- [1] Y. Zhu, J.C. Zhang, J. Zhai, L. Jiang, Preparation of superhydrophilic α -Fe₂O₃ nanofibers with tunable magnetic properties, *Thin Solid Films*. 510 (2006) 271–274. doi:10.1016/j.tsf.2005.09.004.
- [2] J. Cai, S. Li, Z. Li, J. Wang, Y. Ren, G. Qin, Electrodeposition of Sn-doped hollow α -Fe₂O₃ nanostructures for photoelectrochemical water splitting, *J. Alloys Compd.* 574 (2013) 421–426. doi:10.1016/j.jallcom.2013.05.152.
- [3] S. Shivakumara, T.R. Penki, N. Munichandraiah, Preparation and electrochemical performance of porous hematite (α -Fe₂O₃) nanostructures as supercapacitor electrode material, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 1057–1066. doi:10.1007/s10008-013-2355-1.
- [4] K. Xie, M. Guo, H. Huang, Y. Liu, Fabrication of iron oxide nanotube arrays by electrochemical anodization, *Corros. Sci.* 88 (2014) 66–75. doi:10.1016/j.corsci.2014.07.019.
- [5] H. Pan, Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 584–601. doi:10.1016/j.rser.2015.12.117.
- [6] R. Li, Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions, *Chinese J. Catal.* 38 (2017) 5–12. doi:10.1016/S1872-2067(16)62552-4.
- [7] R.R. Rangaraju, K.S. Raja, A. Panday, M. Misra, An investigation on room temperature synthesis of vertically oriented arrays of iron oxide nanotubes by anodization of iron, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 785–793. doi:10.1016/j.electacta.2009.07.012.
- [8] K. Xie, J. Li, Y. Lai, W. Lu, Z. Zhang, Y. Lu, et al., Highly ordered iron oxide nanotube arrays as electrodes for electrochemical energy storage, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 657–660. doi:10.1016/j.elecom.2011.03.040.
- [9] R.R. Rangaraju, A. Panday, K.S. Raja, M. Misra, Nanostructured anodic iron oxide film as photoanode for water oxidation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 135303–135312. doi:10.1088/0022-3727/42/13/135303.
- [10] C.-Y. Lee, L. Wang, Y. Kado, M.S. Killian, P. Schmuki, Anodic nanotubular/porous hematite photoanode for solar water splitting: substantial effect of iron substrate purity, *ChemSusChem.* 7 (2014) 934–940. doi:10.1002/cssc.201300603.

- [11] B. Sarma, A.L. Jurovitzki, Y.R. Smith, R.S. Ray, M. Misra, Influence of annealing temperature on the morphology and the supercapacitance behavior of iron oxide nanotube (Fe-NT), *J. Power Sources.* 272 (2014) 766–775. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.022.
- [12] S.A. Pervez, D. Kim, U. Farooq, A. Yaqub, J.-H. Choi, Y.-J. Lee, et al., Crystalline iron oxide nanotube arrays with high aspect ratio as binder free anode for Li-ion batteries, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 211 (2014) 1889–1894. doi:10.1002/pssa.201330537.
- [13] Z. Zhang, M.F. Hossain, T. Takahashi, Self-assembled hematite (α -Fe₂O₃) nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of azo dye under simulated solar light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 95 (2010) 423–429. doi:10.1016/j.apcatb.2010.01.022.
- [14] K. Xie, J. Li, Y. Lai, W. Lu, Z. Zhang, Y. Liu, et al., Highly ordered iron oxide nanotube arrays as electrodes for electrochemical energy storage, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 657–660. doi:10.1016/j.elecom.2011.03.040.
- [15] B. Sarma, A.L. Jurovitzki, R.S. Ray, Y.R. Smith, S.K. Mohanty, M. Misra, Electrochemical capacitance of iron oxide nanotube (Fe-NT): effect of annealing atmospheres, *Nanotechnology.* 26 (2015) 265401 (11pp). doi:10.1088/0957-4484/26/26/265401.
- [16] S.K. Mohapatra, S.E. John, S. Banerjee, M. Misra, Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin α -Fe₂O₃ Nanotube Arrays, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3048–3055. doi:10.1021/cm8030208.
- [17] B. Lucas-Granados, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Controlled hydrodynamic conditions on the formation of iron oxide nanostructures synthesized by electrochemical anodization: Effect of the electrode rotation speed, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 503–513. doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.073.
- [18] B. Lucas-Granados, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Influence of electrolyte temperature on the synthesis of iron oxide nanostructures by electrochemical anodization for water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 7923–7937. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.03.046.
- [19] B. Lucas-Granados, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Iron oxide nanostructures for photoelectrochemical applications: Effect of applied potential during Fe anodization, *J. Ind. Eng. Chem.* 70 (2019) 234–242. doi:10.1016/j.jiec.2018.10.020.
- [20] B. Lucas-Granados, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Study of the annealing conditions and photoelectrochemical characterization of a new iron oxide bi-layered nanostructure for water splitting, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 153 (2016) 68–77. doi:10.1016/j.solmat.2016.04.005.

- [21] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2017.
- [22] J. Webb, J.H. Holgate, *Scanning Electron Microscopy*, in: *Encycl. Food Sci. Nutr.*, 2003: pp. 3922–3928. doi:10.1016/B0-12-227055-X/00779-3.
- [23] A.K. Singh, *Experimental methodologies for the characterization of nanoparticles*, in: *Eng. Nanoparticles Struct. Prop. Mech. Toxic.*, 2016: pp. 125–170. doi:10.1016/B978-0-12-801406-6.00004-2.
- [24] N. Wu, Y. Wyart, L. Siozade, G. Georges, P. Moulin, *Characterization of ultrafiltration membranes fouled by quantum dots by confocal laser scanning microscopy*, *J. Memb. Sci.* 470 (2014) 40–51. doi:10.1016/j.memsci.2014.07.001.
- [25] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy - A practical approach*, 2005. doi:10.1002/0470011831.
- [26] H.J. Bowley, D.L. Gerrard, J.D. Loudon, G. Turrel, *Practical Raman spectroscopy*, 2012. doi:10.1007/978-3-642-74040-4.
- [27] M.A.G. Soler, F. Qu, *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, in: C.S.S.R. Kumar (Ed.), *Raman Spectrosc. Nanomater. Charact.*, Springer, 2012: pp. 379–416. doi:10.1007/978-3-642-20620-7_14.
- [28] D. Kashyap, P.K. Dwivedi, J.K. Pandey, Y.H. Kim, G.M. Kim, A. Sharma, et al., *Application of electrochemical impedance spectroscopy in bio-fuel cell characterization: A review*, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 20159–20170. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.10.003.
- [29] A.S. Bandarenka, *Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy*, *Analyst.* 138 (2013) 5540. doi:10.1039/c3an00791j.
- [30] R.L.C. Naumann, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*, in: W. Knoll, R.C. Advincula (Eds.), *Funct. Polym. Film. 2 Vol. Set*, WILEY, 2011: pp. 791–807. doi:10.1002/9783527638482.ch25.
- [31] Y. Barsukov, J.R. Macdonald, *Electrochemical impedance spectroscopy*, in: *Charact. Mater.*, WILEY, 2002: pp. 1–16. doi:10.1002/0471266965.com124.
- [32] U. Retter, H. Lohse, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, in: *Electroanal. Methods*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005: pp. 11–12. doi:10.1007/978-3-662-04757-6.
- [33] B.A. Boukamp, *A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation*, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1885–1894.

- [34] F.J. Günter, J.B. Habedank, D. Schreiner, T. Neuwirth, R. Gilles, G. Reinhart, Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Measurement Method for the Wetting Degree of Lithium-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A3249–A3256. doi:10.1149/2.0081814jes.
- [35] M. Grossi, B. Riccò, Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review, *J. Sensors Sens. Syst.* 6 (2017) 303–325. doi:10.1016/j.corsci.2008.08.049.
- [36] K. Darowicki, J. Orlikowski, G. Lentka, Instantaneous impedance spectra of a non-stationary model electrical system, *J. Electroanal. Chem.* 486 (2000) 106–110. doi:10.1016/S0022-0728(00)00111-X.
- [37] H.O. Finklea, Photoelectrochemistry: Introductory concepts, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 325–327. doi:10.1021/ed060p325.
- [38] K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation, *J. Chem. Educ.* 84 (2007) 685–688. doi:10.1021/ed084p685.
- [39] P. Mallick, B.N. Dash, X-ray Diffraction and UV-Visible Characterizations of α -Fe₂O₃ Nanoparticles Annealed at Different Temperature, *Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2013) 130–134. doi:10.5923/j.nn.20130305.04.
- [40] P. Dhingra, P. Singh, P.J. Singh Rana, A. Garg, P. Kar, Hole-Transporting Materials for Perovskite-Sensitized Solar Cells, *Energy Technol.* 4 (2016) 1–50. doi:10.1002/ente.201500534.
- [41] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, H.R. Hovhannisyan, H. Wang, J.A. Turner, Photoelectrochemistry of tin-doped iron oxide electrodes, *Sol. Energy.* 81 (2007) 1369–1376. doi:10.1016/j.solener.2007.01.006.
- [42] A.A. Akl, Optical properties of crystalline and non-crystalline iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.* 233 (2004) 307–319. doi:10.1016/j.apsusc.2004.03.263.
- [43] Z. Zhang, J.T. Yates, Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5520–5551. doi:10.1021/cr3000626.
- [44] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature.* 414 (2001) 338–344. doi:10.1038/35104607.
- [45] H. Gerischer, The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1677–1699. doi:10.1016/0013-4686(90)87067-C.

- [46] K. Uosaki, H. Kita, Effects of the Helmholtz Layer Capacitance on the Potential Distribution at Semiconductor/Electrolyte Interface and the Linearity of the Mott–Schottky Plot, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 895–897. doi:10.1149/1.2119853.
- [47] W.J. Albery, G.J. O’Shea, A.L. Smith, Interpretation and use of Mott-Schottky plots at the semiconductor/electrolyte interface, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 4083–4085. doi:10.1039/FT9969204083.
- [48] G. Rahman, O.-S. Joo, Photoelectrochemical water splitting at nanostructured α -Fe₂O₃ electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 13989–13997. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.07.037.
- [49] S. Demirci, C. Sarioğlu, Fast and low-cost fabrication of 1D hematite photoanode in pure water vapor and air atmosphere: Investigation the effect of the oxidation atmosphere on the PEC performance of the hematite photoanodes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 11139–11149. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.01.140.
- [50] N.E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, The electronic structure of passive films formed on stainless steels, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1809–1822.
- [51] A. Pu, J. Deng, Y. Hao, X. Sun, J. Zhong, Thickness effect of hematite nanostructures prepared by hydrothermal method for solar water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 320 (2014) 213–217. doi:10.1016/j.apsusc.2014.09.086.
- [52] M. Huang, T. Wang, W. Chang, C. Wu, J.-C. Lin, C.-H. Lee, et al., Effect of anodizing temperature on surface morphology evolution of sputtered hematite films: A potential post-treatment method for further photoelectrochemical performance enhancement, *Vacuum.* 129 (2016) 111–114. doi:10.1016/j.vacuum.2016.04.021.
- [53] M. Mishra, D.-M. Chun, α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review, *Appl. Catal. A Gen.* 498 (2015) 126–141. doi:10.1016/j.apcata.2015.03.023.
- [54] S. Grigorescu, C.Y. Lee, K. Lee, S. Albu, I. Paramasivam, I. Demetrescu, et al., Thermal air oxidation of Fe: Rapid hematite nanowire growth and photoelectrochemical water splitting performance, *Electrochem. Commun.* 23 (2012) 59–62. doi:10.1016/j.elecom.2012.06.038.
- [55] H.-J. Ahn, M.-J. Kwak, J.-S. Lee, K.-Y. Yoon, J.-H. Jang, Nanoporous hematite structures to overcome short diffusion lengths in water splitting, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 19999–20003. doi:10.1039/c4ta04890c.
- [56] A.M. Jubb, H.C. Allen, Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 2804–2812. doi:10.1021/am1004943.

- [57] T. Sharifi, E. Gracia-Espino, H.R. Barzegar, X. Jia, F. Nitze, G. Hu, et al., Formation of nitrogen-doped graphene nanoscrolls by adsorption of magnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2319–2328. doi:10.1038/ncomms3319.
- [58] A.S. Teja, P.-Y. Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 55 (2009) 22–45. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003.
- [59] M. Lübbe, A.M. Gigler, R.W. Stark, W. Moritz, Identification of iron oxide phases in thin films grown on Al₂O₃ (0001) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction, *Surf. Sci.* 604 (2010) 679–685. doi:10.1016/j.susc.2010.01.015.
- [60] S. Nie, E. Starodub, M. Monti, D.A. Siegel, L. Vergara, F. El Gabaly, et al., Insight into magnetite's redox catalysis from observing surface morphology during oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10091–10098. doi:10.1021/ja402599t.
- [61] D.L.A. de Faria, F.N. Lopes, Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them?, *Vib. Spectrosc.* 45 (2007) 117–121. doi:10.1016/j.vibspec.2007.07.003.
- [62] L. Zhou, X. Lv, Y. Nie, J. Deng, H. Zhang, X. Sun, et al., Hydrogenated hematite nanostructures for high-efficiency solar water oxidation, *RSC Adv.* 6 (2016) 92206–92212. doi:10.1039/C6RA18896F.
- [63] S.R. Pendlebury, M. Barroso, A.J. Cowan, K. Sivula, J. Tang, M. Grätzel, et al., Dynamics of photogenerated holes in nanocrystalline α -Fe₂O₃ electrodes for water oxidation probed by transient absorption spectroscopy, *Chem. Commun.* 47 (2011) 716–718. doi:10.1039/c0cc03627g.
- [64] M. Barroso, C.A. Mesa, S.R. Pendlebury, A.J. Cowan, T. Hisatomi, K. Sivula, et al., Dynamics of photogenerated holes in surface modified α -Fe₂O₃ photoanodes for solar water splitting, *PNAS.* 109 (2012) 15640–15645. doi:10.1073/pnas.1118326109.
- [65] P.S. Shinde, A. Annamalai, J.H. Kim, S.H. Choi, J.S. Lee, J.S. Jang, Exploiting the dynamic Sn diffusion from deformation of FTO to boost the photocurrent performance of hematite photoanodes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 141 (2015) 71–79. doi:10.1016/j.solmat.2015.05.020.
- [66] I. Cesar, K. Sivula, A. Kay, R. Zboril, M. Grätzel, Influence of Feature Size, Film Thickness, and Silicon Doping on the Performance of Nanostructured Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 772–782. doi:10.1021/jp809060p.

- [67] S. Shen, J. Zhou, C.-L. Dong, Y. Hu, E.N. Tseng, P. Guo, et al., Surface Engineered Doping of Hematite Nanorod Arrays for Improved Photoelectrochemical Water Splitting, *Sci. Rep.* 4 (2014) 6627–6635. doi:10.1038/srep06627.
- [68] F. Le Formal, N. Tétreault, M. Cornuz, T. Moehl, M. Grätzel, K. Sivula, Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers, *Chem. Sci.* 2 (2011) 737–743. doi:10.1039/c0sc00578a.
- [69] X. Lu, Y. Zeng, M. Yu, T. Zhai, C. Liang, S. Xie, et al., Oxygen-deficient hematite nanorods as high-performance and novel negative electrodes for flexible asymmetric supercapacitors, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3148–3155. doi:10.1002/adma.201305851.
- [70] N.-L. Wu, S. Wang, C.-Y. Han, D.-S. Wu, L.-R. Shiue, Electrochemical capacitor of magnetite in aqueous electrolytes, *J. Power Sources.* 113 (2003) 173–178. doi:10.1016/S0378-7753(02)00482-2.
- [71] A. Mettenbörger, T. Singh, A.P. Singh, T.T. Järvi, M. Moseler, M. Valldor, et al., Plasma-chemical reduction of iron oxide photoanodes for efficient solar hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 4828–4835. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.080.
- [72] A. Shlegel, S.F. Alvarado, P. Wachter, Optical properties of magnetite (Fe₃O₄), *J. Phys. C Solid State Phys.* 12 (1979) 1157–1164. doi:0022-3719/79/061157.
- [73] J.A. Glasscock, P.R.F. Barnes, I.C. Plumb, N. Savvides, Enhancement of photoelectrochemical hydrogen production from hematite thin films by the introduction of Ti and Si, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 16477–16488. doi:10.1021/jp074556l.
- [74] A.A. Tahir, K.G. Upul Wijayantha, S. Saremi-Yarahmadi, M. Maznar, V. McKee, Nanostructured α -Fe₂O₃ thin films for photoelectrochemical hydrogen generation, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3763–3772. doi:10.1021/cm803510v.
- [75] C.Y. Lee, L. Wang, Y. Kado, R. Kirchgeorg, P. Schmuki, Si-doped Fe₂O₃ nanotubular/nanoporous layers for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 308–311. doi:10.1016/j.elecom.2013.07.024.
- [76] Y. Konno, E. Tsuji, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, Factors influencing the growth behaviour of nanoporous anodic films on iron under galvanostatic anodizing, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 3887–3896. doi:10.1007/s10008-012-1833-1.
- [77] S.P. Albu, A. Ghicov, P. Schmuki, High aspect ratio, self-ordered iron oxide nanopores formed by anodization of Fe in ethylene glycol/NH₄F electrolytes, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 3 (2009) 64–66. doi:10.1002/pssr.200802285.

- [78] H.E. Prakasam, O.K. Varghese, M. Paulose, G.K. Mor, C.A. Grimes, Synthesis and photoelectrochemical properties of nanoporous iron (III) oxide by potentiostatic anodization, *Nanotechnology*. 17 (2006) 4285–4291. doi:10.1088/0957-4484/17/17/001.
- [79] R. Sánchez-Tovar, K. Lee, J. García-Antón, P. Schmuki, Formation of anodic TiO₂ nanotube or nanosponge morphology determined by the electrolyte hydrodynamic conditions, *Electrochem. Commun.* 26 (2013) 1–4. doi:10.1016/j.elecom.2012.09.041.
- [80] R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, B. Lucas-Granados, J. García-Antón, Improvement in photocatalytic activity of stable WO₃ nanoplatelet globular clusters arranged in a tree-like fashion: Influence of rotation velocity during anodization, *Appl. Catal. B Environ.* 189 (2016) 266–282. doi:10.1016/j.apcatb.2016.02.065.
- [81] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 254–266. doi:10.1016/j.jelechem.2008.01.005.
- [82] P. Roy, S.P. Albu, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 949–951. doi:10.1016/j.elecom.2010.04.029.
- [83] A.G. Tamirat, J. Rick, A.A. Dubale, W.-N. Su, B.-J. Hwang, Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges, *Nanoscale Horiz.* 1 (2016) 243–267. doi:10.1039/C5NH00098J.
- [84] Y. Ling, G. Wang, D.A. Wheeler, J.Z. Zhang, Y. Li, Sn-Doped Hematite Nanostructures for Photoelectrochemical Water Splitting, *Nano Lett.* 11 (2011) 2119–2125. doi:10.1021/nl200708y.
- [85] D. Wang, X. Zhang, P. Sun, S. Lu, L. Wang, C. Wang, et al., Photoelectrochemical water splitting with rutile TiO₂ nanowires array: Synergistic effect of hydrogen treatment and surface modification with anatase nanoparticles, *Electrochim. Acta.* 130 (2014) 290–295. doi:10.1016/j.electacta.2014.03.024.
- [86] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, F. Mohammadi, Solar water splitting for hydrogen production with Fe₂O₃ nanotubes prepared by anodizing method: effect of anodizing time on performance of Fe₂O₃ nanotube arrays, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 685–692. doi:10.1007/s10854-014-2450-9.
- [87] H. Jun, B. Im, J.Y. Kim, Y.-O. Im, J.-W. Jang, E.S. Kim, et al., Photoelectrochemical water splitting over ordered honeycomb hematite electrodes stabilized by alumina shielding, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6375–6382. doi:10.1039/c1ee02526k.

- [88] Z. Zhang, M.F. Hossain, T. Takahashi, Fabrication of shape-controlled α -Fe₂O₃ nanostructures by sonoelectrochemical anodization for visible light photocatalytic application, *Mater. Lett.* 64 (2010) 435–438. doi:10.1016/j.matlet.2009.10.071.
- [89] S. Konar, H. Kalita, N. Puvvada, S. Tantubay, M.K. Mahto, S. Biswas, et al., Shape-dependent catalytic activity of CuO nanostructures, *J. Catal.* 336 (2016) 11–22. doi:10.1016/j.jcat.2015.12.017.
- [90] L. Wang, C.-Y. Lee, P. Schmuki, Influence of annealing temperature on photoelectrochemical water splitting of α -Fe₂O₃ films prepared by anodic deposition, *Electrochim. Acta.* 91 (2013) 307–313. doi:10.1016/j.electacta.2012.12.101.
- [91] J.H. Park, S. Kim, A.J. Bard, Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting, *Nano Lett.* 6 (2006) 24–28. doi:10.1021/nl051807y.
- [92] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes, *ChemSusChem.* 4 (2011) 432–449. doi:10.1002/cssc.201000416.
- [93] K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, et al., Photoelectrochemical Water Splitting with Mesoporous Hematite Prepared by a Solution-Based Colloidal Approach, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7436–7444. doi:10.1021/ja101564f.
- [94] L. Vayssieres, C. Sathe, S.M. Butorin, D.K. Shuh, J. Nordgren, J. Guo, One-Dimensional Quantum-Confinement Effect in α -Fe₂O₃ Ultrafine Nanorod Arrays, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2320–2323. doi:10.1002/adma.200500992.
- [95] T. Mushove, T.M. Breault, L.T. Thompson, Synthesis and characterization of hematite nanotube arrays for photocatalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 4285–4292. doi:10.1021/ie504585q.
- [96] J.Y. Kim, G. Magesh, D.H. Youn, J.-W. Jang, J. Kubota, K. Domen, et al., Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2681. doi:10.1038/srep02681.
- [97] A.B. Murphy, Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 91 (2007) 1326–1337. doi:10.1016/j.solmat.2007.05.005.
- [98] Y. Lin, G. Yuan, S. Sheehan, S. Zhou, D. Wang, Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4862–4869. doi:10.1039/c1ee01850g.

- [99] M.-C. Huang, T. Wang, W.-S. Chang, C.-C. Wu, J.-C. Lin, C.-H. Lee, et al., Effect of anodizing temperature on surface morphology evolution of sputtered hematite films: A potential post-treatment method for further photoelectrochemical performance enhancement, 2016. doi:10.1016/j.vacuum.2016.04.021.
- [100] K. Yasuda, P. Schmuki, Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ electrolytes, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4053–4061. doi:10.1016/j.electacta.2006.11.023.
- [101] P. Peerakiatkhajohn, J.-H. Yun, H. Chen, M. Lyu, T. Butburee, L. Wang, Stable Hematite Nanosheet Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting, *Adv. Mater.* 28 (2016) 6405–6410. doi:10.1002/adma.201601525.
- [102] C. Wang, Z. Huang, Controlled synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures for efficient photocatalysis, *Mater. Lett.* 164 (2016) 194–197. doi:10.1016/j.matlet.2015.10.152.
- [103] S. Ozkan, N.T. Nguyen, A. Mazare, I. Cerri, P. Schmuki, Controlled spacing of self-organized anodic TiO_2 nanotubes, *Electrochem. Commun.* 69 (2016) 76–79. doi:10.1016/j.elecom.2016.06.004.
- [104] J. Wang, Z. Lin, Anodic Formation of Ordered TiO_2 Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 4026–4030. doi:10.1021/jp811201x.
- [105] M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki, A. Iglíc, Influence of anodization parameters on morphology of TiO_2 nanostructured surfaces, *Adv. Mater. Lett.* 7 (2016) 23–28. doi:10.5185/amlett.2016.6156.
- [106] J. Kapusta-Kołodziej, K. Syrek, A. Pawlik, M. Jarosz, O. Tynkevych, G.D. Sulka, Effects of anodizing potential and temperature on the growth of anodic TiO_2 and its photoelectrochemical properties, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1119–1129. doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.097.
- [107] F. V. Herrera, P. Grez, R. Schrebler, L.A. Ballesteros, E. Muñoz, R. Córdova, et al., Preparation and Photoelectrochemical Characterization of Porphyrin-Sensitized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) D302–D308. doi:10.1149/1.3357257.
- [108] P. Acevedo-Peña, L. Lartundo-Rojas, I. Gonzalez, Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO_2 nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 2939–2947. doi:10.1007/s10008-013-2212-2.
- [109] S.P. Albu, P. Roy, S. Virtanen, P. Schmuki, Self-organized TiO_2 nanotube arrays: critical effects on morphology and growth, *Isr. J. Chem.* 50 (2010) 453–467. doi:10.1002/ijch.201000059.

- [110] K.S. Raja, T. Gandhi, M. Misra, Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1069–1076. doi:10.1016/j.elecom.2006.12.024.
- [111] F.-Q. Xiong, L. Wan, Y. Li, T. Thomas, F.J. Disalvo, M. Yang, Crucial Role of Donor Density in the Performance of Oxynitride Perovskite LaTiO_2N for Photocatalytic Water Oxidation, *ChemSusChem.* 10 (2017) 930–937. doi:10.1002/cssc.201601602.
- [112] A. Annamalai, P.S. Shinde, T.H. Jeon, H.H. Lee, H.G. Kim, W. Choi, et al., Fabrication of superior $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorod photoanodes through ex-situ Sn-doping for solar water splitting, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 144 (2016) 247–255. doi:10.1016/j.solmat.2015.09.016.

Capítulo IV

**Nanoestructuras de óxido de hierro
para la producción de hidrógeno**

CAPÍTULO IV

NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE HIERRO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

1. Introducción

La aplicación fotoelectroquímica de las nanoestructuras para la producción de hidrógeno mediante luz solar, se va realizar empleando una celda fotoelectroquímica. Dicha celda consta de un ánodo y un cátodo conectados, de los cuales, al menos uno de los dos, ha de ser fotoactivo para que la luz sea absorbida durante el proceso [1–4]. Según los fundamentos teóricos del proceso (Capítulo I), en el ánodo, se lleva a cabo la oxidación del agua para producir oxígeno, mientras que en el cátodo, se produce hidrógeno por reducción del agua [5]. Así pues, siendo la reacción de oxidación del agua la etapa más lenta, y por tanto, la etapa limitante del proceso, es de especial interés el estudio del fotoánodo para poder optimizar el proceso global [6]. En el presente capítulo de la Tesis Doctoral, se realiza el estudio para la aplicación fotoelectroquímica de las nanoestructuras de óxido de hierro, sintetizadas por anodizado electroquímico. Para ello, se llevan a cabo medidas de densidad de corriente frente a un barrido de potencial aplicado. De este modo, las nanoestructuras que produzcan valores mayores de densidad de corriente, serán aquellas que catalicen mejor la reacción de oxidación del proceso, lo que indica una mejora del proceso fotoelectroquímico global. Por tanto, dichas nanoestructuras, serán las más adecuadas para ser aplicadas como fotoánodos en el proceso de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua, para la producción de hidrógeno a través de luz solar.

2. Objetivos

El presente Capítulo IV, tiene como **objetivo general, la aplicación energética de las nanoestructuras** obtenidas para la **producción de hidrógeno** a través de la **rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua empleando luz solar**. De este modo, se pueden determinar las **condiciones de anodizado electroquímico más adecuadas**, para la **aplicación de las nanoestructuras de óxido de hierro** en el **campo energético**.

Para la consecución de dicho objetivo general, se plantean dos **objetivos particulares**. El primero de los objetivos particulares, es determinar dentro de cada rango de parámetros de anodizado electroquímico estudiados, cuál es el valor más adecuado, para producir hidrógeno a través de la rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua empleando luz solar. Para ello, se realizarán **registros de densidad de corriente frente a potencial**, empleando las nanoestructuras como fotocatalizadores, ya que es una medida indirecta de la producción de hidrógeno, al estar relacionada la densidad de fotocorriente con dicha producción, a través de las leyes de Faraday.

El segundo de los objetivos particulares, es comprobar la estabilidad de las muestras para ser aplicadas como fotocatalizares en el proceso. Para ello, se realizarán ensayos de **estabilidad frente a la fotocorrosión** de las nanoestructuras de óxido de hierro, aplicadas previamente en los ensayos energéticos.

3. Metodología experimental

En este apartado, se describen las condiciones experimentales para realizar los ensayos de rotura de la molécula de agua, para la producción de hidrógeno con luz solar empleando las nanoestructuras de óxido de hierro como fotocatalizadores del proceso.

3.1. Registros de densidad de corriente frente a potencial

Los ensayos de densidad de corriente frente al barrido de potencial, se realizaron en una celda electroquímica con configuración de tres electrodos, actuando la nanoestructura como electrodo de trabajo, una punta de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) como referencia. Se empleó 1 M KOH como disolución de trabajo, y el área de la nanoestructura expuesta a dicha disolución fue de 0.26 cm^2 .

Las medidas se llevaron a cabo con un potenciostato (Autolab, PGSTAT302N), realizando un barrido de potencial desde -0.4 hasta $+0.6 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) con una velocidad de escaneo de $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Los registros de densidad de corriente frente a potencial, se obtuvieron aplicando luz solar modulada (0.02 V en oscuridad y 0.02 V con luz). La luz empleada fue luz solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), obtenida utilizando un simulador solar (LOT, LSE-340/850.27B). La celda electroquímica estaba situada dentro de una caja de Faraday para evitar el ruido electroquímico y la exposición a la luz ambiental, evaluando únicamente la influencia del simulador solar. La Figura III.8, muestra una imagen de la configuración empleada durante los ensayos.

3.2. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión

Los ensayos de estabilidad de las nanoestructuras frente a la fotocorrosión, se realizaron en una celda electroquímica, con configuración de tres electrodos, de la misma manera que en los ensayos de densidad de corriente frente a potencial (subapartado 3.1). También se empleó 1 M KOH como disolución de trabajo, y el área de la nanoestructura expuesta fue 0.26 cm^2 .

Las medidas se llevaron a cabo con un potencióstato (Autolab, PGSTAT302N) a 0.35 V (vs. Ag/AgCl) durante 60 minutos y en condiciones de luz solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). La Figura III.8 muestra una imagen de la configuración empleada.

4. Discusión de resultados

Este apartado de la presente Tesis Doctoral, se centra en la discusión de los resultados obtenidos durante los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua, para la obtención de hidrógeno, utilizando las nanoestructuras de óxido de hierro sintetizadas como fotocatalizadores.

En particular, se estudió la aplicación energética de las muestras que fueron sintetizadas variando: las condiciones hidrodinámicas de flujo durante el anodizado; temperatura de anodizado; diferencia de potencial aplicada en el anodizado; contenido en fluoruros y agua del electrolito utilizado durante el anodizado electroquímico; tiempo de anodizado; y temperatura, velocidad y atmósfera de calentamiento durante el proceso de posanodizado.

Cabe destacar, que desde el punto de vista de la redacción de la Tesis Doctoral, se ha dedicado el presente Capítulo IV a la aplicación energética para producir

hidrógeno a partir de las nanoestructuras sintetizadas en el Capítulo III. Sin embargo, durante la realización de los ensayos experimentales, las medidas de producción de hidrógeno y de estabilidad a la fotocorrosión, se realizaron tras cada una de las síntesis de las muestras variando cada parámetro del proceso de anodizado electroquímico para la formación de los fotocatalizadores. Por este motivo, a continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada batería de muestras variando cada uno de los parámetros de anodizado estudiados, con el fin de determinar qué muestras son las más adecuadas para la aplicación energética propuesta.

4.1. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando las condiciones de calentamiento para la obtención de los fotocatalizadores

En el presente subapartado, se realiza la discusión de los resultados obtenidos tras la aplicación energética de las nanoestructuras, que fueron sintetizadas por anodizado electroquímico y con diferentes condiciones de calentamiento para poder emplear las nanoestructuras como fotocatalizadores. Las condiciones de calentamiento tras el anodizado electroquímico estudiadas se muestran a continuación:

- Temperatura: muestras calentadas durante 1 hora a 300, 400 y 500 °C.
- Atmósfera: muestras calentadas en aire (atmósfera oxidante) y en argón (atmósfera no oxidante).
- Velocidad de calentamiento: muestras calentadas a una velocidad de 2, 5 y 15 °C·min⁻¹. También se introdujo una muestra directamente en el horno al alcanzarse la temperatura deseada. Las muestras fueron enfriadas dentro del horno por convección natural.

En primer lugar, se realizó la aplicación energética de las muestras que fueron calentadas a las diferentes temperaturas de calentamiento. Para ello, se realizó la medida de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de cada una de ellas en una disolución acuosa 1 M KOH. La Figura IV.1 muestra los resultados obtenidos.

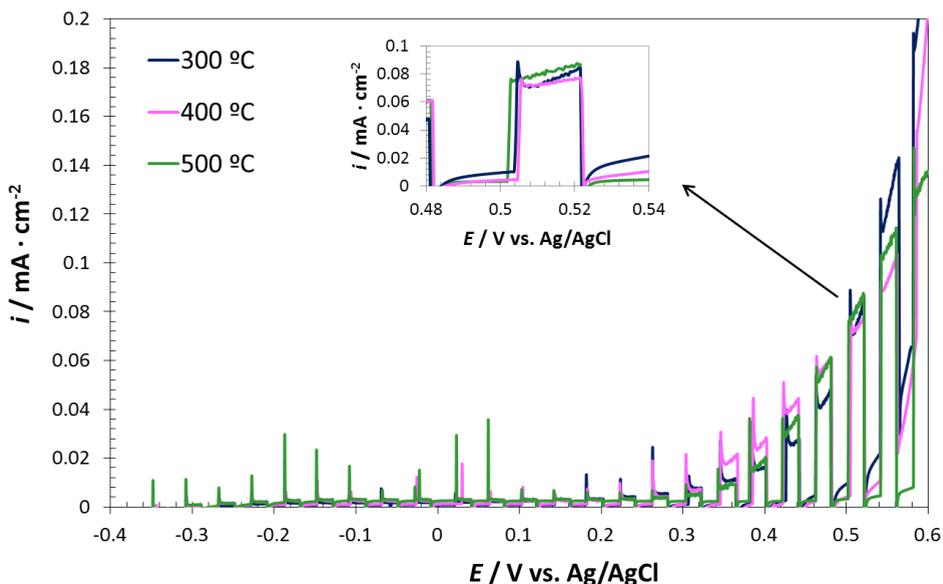


Figura IV.1. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras anodizadas y calentadas a diferentes temperaturas durante el proceso de posanodizado.

Se puede observar, que la muestra que fue calentada durante el proceso de posanodizado a 300 °C, es la que menores valores de corriente alcanzó durante todo el barrido de potencial. Además, la línea base comenzaba a ser demasiado elevada a partir de, aproximadamente, 0.48 V (vs. Ag/AgCl). La línea base, es la línea que indica el valor de densidad de corriente al potencial aplicado y a oscuras. Así, si dicha línea comienza a aumentar, esto indica que, a pesar de que se deje de

aplicar luz solar, la muestra está sufriendo reacciones que afectan a su estructura. En dicho caso, se puede afirmar que cuando la línea base comienza a aumentar, la muestra se está degradando, por lo que pierde sus propiedades como fotocatalizador. Por tanto, la muestra que se calentó a 300 °C, no era la más adecuada para ser utilizada como fotocatalizador. Esto se debe, a que tal y como se observaba en las imágenes FE-SEM, la temperatura de 300 °C no era suficiente para que la estructura adquiriera una morfología de bicapa, sino que la estructura era muy similar a la de la muestra sin calentar. Además, el espectro Raman de la muestra indicaba que la estructura no presentaba los mismos picos que las muestras calentadas a temperaturas más altas. Por tanto, no era una estructura tan cristalina como la de las otras muestras, lo que afectó a su comportamiento fotoelectroquímico, ya que un correcto fotocatalizador debe tener una estructura completamente cristalina.

En cuanto a las muestras calentadas a 400 y 500 °C, en la Figura IV.1 se puede observar que a pesar de que a potenciales más bajos parecía que la muestra calentada a 400 °C alcanzaba valores de densidad de corriente mayores, cuando el potencial llegó a, aproximadamente, 0.46 V (vs. Ag/AgCl), la muestra que fue calentada a 500 °C alcanzó valores más altos de densidad de corriente. En particular, la Figura IV.1 muestra, en el recuadro superior, una ampliación del escalón obtenido a 0.5 V (vs. Ag/AgCl), indicando que la muestra calentada a 500 °C es la que mejores densidades de corriente obtuvo ($0.078 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0.5 V (vs. Ag/AgCl)). Además, se puede apreciar también en la Figura IV.1, que la línea base de la muestra calentada a 400 °C, comenzó a ascender a partir de 0.52 V (vs. Ag/AgCl), mientras que la muestra calentada a 500 °C, mantuvo su línea base constante prácticamente durante todo el barrido de potencial.

Este comportamiento de la muestra calentada a 500 °C, frente a aquellas calentadas a temperaturas inferiores, se debía a que dicha muestra era la que presentaba una

estructura de bicapa con nanoesferas en la parte superior y nanotubular en la parte inferior. De esta manera, la nueva estructura de bicapa, es beneficiosa para la generación de hidrógeno a partir de luz solar, ya que combina las buenas propiedades fotocatalíticas de las nanoesferas, junto con la mejora del transporte electrónico, que proporcionan los nanotubos crecidos directamente sobre el sustrato de hierro [7]. Es decir, las nanoesferas poseen elevada área superficial que permite captar de forma efectiva la luz solar, y generar gran cantidad de pares electrón-hueco. Además, la capa nanotubular, mejora algunos de los inconvenientes que presenta el hierro, ya que sus finas paredes permiten que los huecos fotogenerados puedan salir rápidamente de la nanoestructura, y llegar a la disolución, a pesar de su corta longitud de difusión. Por su parte, los electrones son dirigidos por los nanotubos hasta el sustrato metálico, superando así, su poca movilidad de carga y la alta probabilidad de recombinación durante el trayecto.

Tras observar que la muestra que mejores resultados dio en los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua para la obtención de hidrógeno, fue la calentada a 500 °C, se procedió a realizar los ensayos con las muestras que fueron calentadas a dicha temperatura, pero variando la velocidad de calentamiento. En particular, las muestras fueron calentadas en atmósfera de aire a 2 y 15 °C·min⁻¹, y también se introdujo una muestra directamente en el horno al alcanzar la temperatura deseada. En la Figura IV.2, se observan los registros obtenidos de densidad de corriente frente a potencial, para las muestras obtenidas con diferentes rampas de calentamiento.

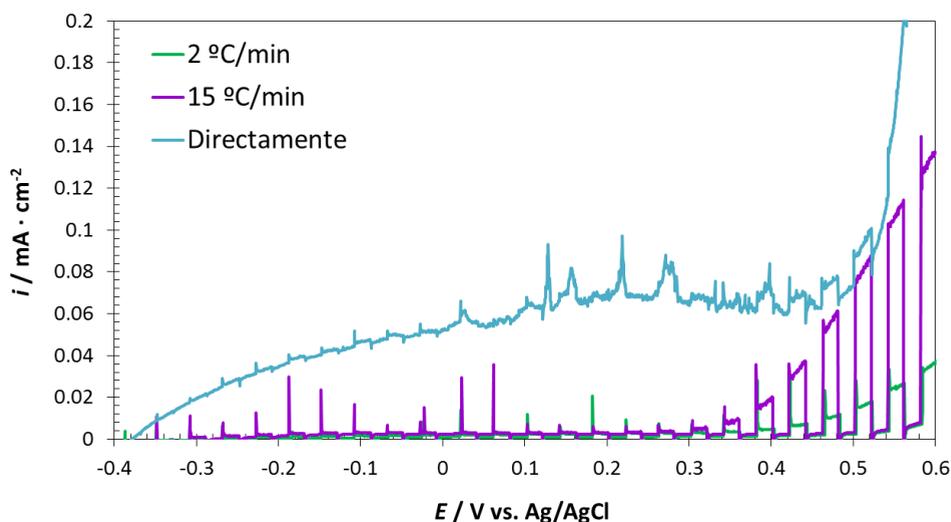


Figura IV.2. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras anodizadas y calentadas a diferentes velocidades de calentamiento en aire durante el proceso de posanodizado.

En primer lugar, cabe destacar que la muestra que fue introducida en el horno directamente tras alcanzar los $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, no mostró actividad fotoelectroquímica (véase Figura IV.2). Esto se debe, a que tal y como indicaba el análisis FE-SEM, dicha muestra se había estropeado por completo, ya que el cambio de temperatura fue tan elevado que la nanoestructura se desconchó casi por completo.

En cuanto a las muestras que fueron calentadas con velocidades de calentamiento de 2 y $15 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, la Figura IV.2 indica que la que mayores valores de densidad de corriente alcanzó fue aquella calentada a $15 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Entre ambas muestras, el análisis FE-SEM no indicaba diferencias morfológicas, siendo en ambos casos nanoestructuras con una estructura de bicapa, con nanoesferas en la parte superior y nanotubular en la parte inferior. Sin embargo, la gran diferencia en los valores de densidad de corriente alcanzados, se debe a que al ser la velocidad de calentamiento mayor, la estructura cristalizó de forma más rápida, y algunos

defectos estructurales como vacantes de oxígeno (que son compensados por iones Fe^{2+} para garantizar la electroneutralidad) pudieron ser introducidos [8–11]. Así pues, dichos defectos, se colocan entre las bandas de valencia y conducción, y actúan como donantes de carga, disminuyendo los centros de recombinación y mejorando la transferencia de carga. Esto aumenta la conductividad eléctrica de la nanoestructura y, por tanto, mejora su comportamiento fotoelectroquímico [7,12–14]. Por lo tanto, al calentar las muestras en aire a las diferentes velocidades de calentamiento, se puede observar que la muestra que mejores resultados presentó en los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua fue la calentada a una velocidad de calentamiento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A continuación, se procede a realizar el estudio en una atmósfera no oxidante, es decir, en argón, para comparar sus resultados con los de las muestras que fueron calentadas en aire (atmósfera oxidante). Además, tras observar que la velocidad de calentamiento afectó considerablemente, al comportamiento fotoelectroquímico de las muestras, el estudio de calentamiento en argón se realizó a diferentes velocidades de calentamiento. Debido a que introducir las muestras directamente en el horno era un cambio de temperatura muy brusco, que dañaba por completo la nanoestructura, se procedió a realizar una velocidad de calentamiento intermedia entre las dos estudiadas en aire. De este modo, se calentaron las muestras a 2, 5 y $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, y los resultados se muestran en la Figura IV.3.

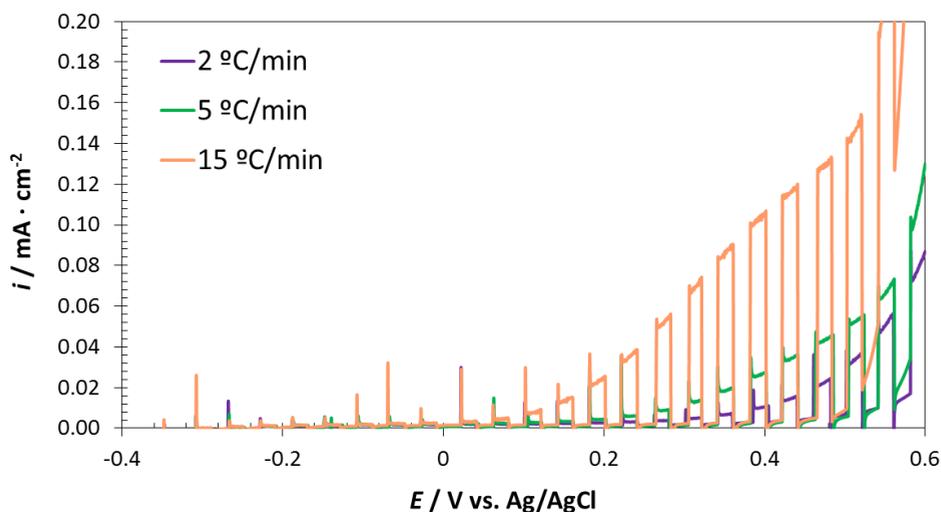


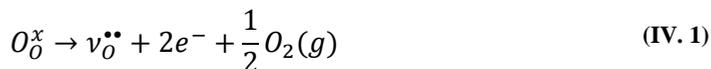
Figura IV.3. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras anodizadas y calentadas a diferentes velocidades de calentamiento en argón durante el proceso de posanodizado.

En la Figura IV.3, se puede apreciar, que la muestra que mejores resultados presentó fue la calentada a $15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, siendo las densidades de corriente superiores, aproximadamente en $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Además, a mayor velocidad de calentamiento de las muestras tras el anodizado, mejor fue su comportamiento fotoelectroquímico. De este modo, puesto que el análisis FE-SEM no revelaba diferencias morfológicas entre las diferentes nanoestructuras calentadas en argón, la explicación de la diferencia de comportamientos, se basa en lo comentado anteriormente, es decir, en que la estructura cristaliza de forma más rápida a mayor velocidad de calentamiento. Así, pueden ser introducidos algunos defectos estructurales como vacantes de oxígeno, que mejoran el comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras [7,8,12,15,16].

De esta forma, se puede determinar que, tanto al calentar en atmósfera de aire como de argón, la velocidad de calentamiento más adecuada para las

nanoestructuras de óxido de hierro fue de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Ahora bien, al comparar entre ambas atmósferas, se puede observar, que la muestra que fue calentada en atmósfera de argón, presentó mejores resultados que la calentada en aire. Esto se puede apreciar en que el valor máximo de la densidad de corriente, alcanzado por la muestra calentada en aire fue de $0.078\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a 0.5 V (vs. Ag/AgCl)), mientras que el valor registrado por la muestra calentada en argón fue de $0.143\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, al mismo potencial, lo que supuso un incremento de más del 80% en el valor de densidad de corriente conseguido. Además, a potenciales más bajos, seguía habiendo una diferencia notable en los valores de densidad de corriente obtenido. Por ejemplo, el valor de la densidad de corriente a 0.2 V (vs. Ag/AgCl) de la muestra calentada en argón, fue de $0.025\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, mientras que la muestra calentada en aire alcanzó una densidad de corriente de $0.020\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0.4 V (vs. Ag/AgCl), siendo todavía inferior al de la muestra calentada en argón, a pesar de que el potencial aplicado era el doble.

Esta mejora de comportamiento fotoelectroquímico de las muestras calentadas en argón se debe a que calentar en atmósfera no oxidante promueve, por una parte, la formación de magnetita en la estructura (tal como indicaba el espectro Raman de las muestras) y, por otra parte, la formación de vacantes de oxígeno, que mejoran la conductividad eléctrica de la nanoestructura. De forma general, las vacantes de oxígeno se forman por la transferencia de un átomo de oxígeno colocado en su sitio normal (O_{O}^{\times}), al estado gaseoso ($O_2(g)$), de acuerdo a la ecuación (IV. 1) [17].



De acuerdo con lo anterior, si la atmósfera de calentamiento es no oxidante, hay ausencia de oxígeno gaseoso, por lo que según el principio de Le Chatelier, la

reacción se ve favorecida hacia la parte derecha, lo que favorece la formación de vacantes de oxígeno ($v_{O}^{\bullet\bullet}$) en la nanoestructura [7,8,12].

El aumento de defectos, se observó en los análisis de Mott-Schottky, ya que la cantidad de densidad de donantes de carga (N_D), era superior para las muestras calentadas en argón ($5.57 \cdot 10^{19}$ y $9.78 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, valores medidos a oscuras y con luz, respectivamente), que para las de aire ($1.24 \cdot 10^{19}$ y $1.92 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, valores medidos a oscuras y con luz, respectivamente). Así, este aumento de N_D se tradujo en una mejora de la conductividad eléctrica de la muestra, lo que supuso, a su vez, que la resistencia ofrecida al paso de corriente fuera más baja, como indicaban los ensayos de EIS, donde se observaba que las resistencias ofrecidas por las muestras calentadas en argón, eran inferiores a las de las muestras calentadas en aire.

En consecuencia, el mejor comportamiento de las muestras calentadas en argón respecto a las calentadas en aire, se debe a su mejor conductividad eléctrica por el aumento de vacantes de oxígeno en su estructura. De este modo, se considera que para que las muestras presenten un buen comportamiento fotoelectroquímico, el tratamiento de posanodizado debe consistir en un calentamiento durante 1 hora a 500 °C, con una velocidad de calentamiento de $15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ y en atmósfera de argón. El enfriamiento debe ser dentro del propio horno, en la atmósfera de argón y por convección natural.

4.2. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando las condiciones hidrodinámicas de flujo durante el anodizado

En el presente subapartado, se realiza la discusión de los resultados obtenidos tras la aplicación energética de las nanoestructuras, que fueron sintetizadas variando la velocidad de rotación del electrodo durante el anodizado electroquímico. En particular, las velocidades aplicadas fueron: 0, 1000, 2000 y 3000 rpm. La

Figura IV.4, muestra los registros de densidad de corriente frente al barrido de potencial, obtenidos para cada una de las muestras medidos en una disolución acuosa 1 M KOH.

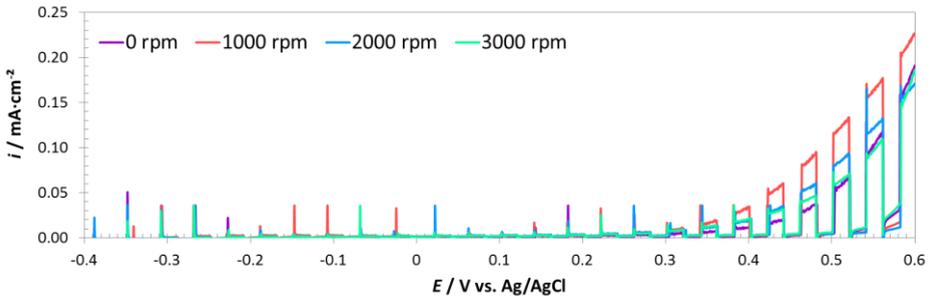


Figura IV.4. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes velocidades de rotación del electrodo durante el anodizado.

En la Figura IV.4 se puede apreciar que la muestra que alcanzó mayores valores de densidad de corriente durante todo el barrido de potencial, fue aquella anodizada en condiciones hidrodinámicas de flujo, con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm. En concreto, se puede observar que para un potencial aplicado de 0.54 V (vs. Ag/AgCl), se obtuvieron densidades de corriente de $0.130 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a 1000 rpm), $0.090 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a 2000 rpm), $0.070 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a 3000 rpm) y $0.065 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a 0 rpm). Por ende, se puede afirmar que las condiciones hidrodinámicas de flujo mejoran el comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras, ya que las muestras que se sintetizaron en condiciones estáticas durante el anodizado, fueron las que menores densidades de corriente alcanzaron en los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua.

De acuerdo a los análisis FE-SEM, la muestra anodizada a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, presentaba una morfología nanotubular con la parte superior de los tubos accesible a la luz y electrolito. Por tanto, la

nanoestructura tenía las ventajas de la geometría tubular, es decir, se mejoraba el transporte de los electrones a través de los nanotubos, y además, las finas paredes de los tubos, evitaban el problema de la corta difusión de los huecos desde la nanoestructura hasta el electrolito [3,18,19,16,20]. Por tanto, era la más adecuada para su aplicación en los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua.

La muestra que fue anodizada a una velocidad de rotación del electrodo de 2000 rpm, presentaba valores de densidad de corriente inferiores, ya que su morfología comenzaba a colapsar, y a dificultar el acceso de luz y electrolito a los tubos. Del mismo modo, la muestra que se anodizó a una velocidad de giro del electrodo de 3000 rpm, presentaba una estructura colapsada y también una capa de iniciación, que cubría parcialmente la superficie, lo que hacía que su comportamiento fotoelectroquímico no fuera tan adecuado. Finalmente, la muestra anodizada en condiciones estáticas, presentaba una capa de iniciación sobre su superficie que impedía el acceso de luz y electrolito a la nanoestructura y, por consiguiente, los valores alcanzados de densidad de corriente fueron los más bajos, ya que no presentaba las ventajas de las nanoestructuras tubulares [21].

A parte de la morfología, también influye la estructura interna de las muestras sintetizadas. Es decir, el análisis de Mott-Schottky revelaba, que las muestras sintetizadas a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, eran las que menores valores de defectos tenían ($1.02 \cdot 10^{19}$ y $2.22 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, valores medidos a oscuras y con luz, respectivamente), en comparación con las otras muestras. El orden de magnitud era de 10^{19} cm^{-3} , lo que se considera un valor adecuado para el buen comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras de hierro [22–26]. Por tanto, los defectos de las muestras sintetizadas a una velocidad de 1000 rpm, eran adecuados para conseguir buenos resultados en los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua, tal como se indica en la Figura IV.4.

Sin embargo, valores más elevados de N_D , empeoran los resultados obtenidos como ocurría en el caso del resto de muestras, ya que parte de dichos defectos, pueden actuar como trampas electrónicas y aumentar la recombinación [27]. Esto también se pudo comprobar en los ensayos de EIS, que indicaban que la muestra que menor resistencia al paso de corriente eléctrica presentaba, era la sintetizada a una velocidad de 1000 rpm. Esto corroboró el hecho de que una cantidad adecuada de N_D mejora la conductividad eléctrica de las nanoestructuras, pero si dicho valor es muy elevado, puede ocurrir el efecto contrario y favorecerse el proceso de recombinación.

Con el fin de aplicar las nanoestructuras sintetizadas como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno, es importante comprobar su estabilidad [2]. Así pues, para comprobar que las muestras eran estables a las condiciones de trabajo, se realizó un ensayo de estabilidad de las mismas. De esta manera, se dejaron las muestras a 0.35 V (vs. Ag/AgCl) durante 1 hora, en 1M KOH y en condiciones de luz solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). El potencial elegido fue de 0.35 V (vs. Ag/AgCl), debido a que era suficientemente alto para producir una diferencia entre la densidad de corriente a oscuras y con luz, pero la línea base a oscuras no era demasiado alta para ninguna de las muestras, con lo que era adecuada para comparar la estabilidad de las muestras entre sí. Así pues, los resultados obtenidos de los ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión se muestran en la Figura IV.5.

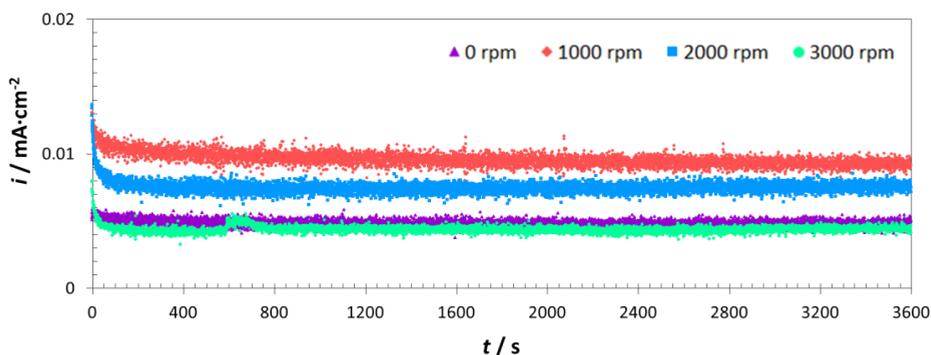


Figura IV.5. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes velocidades de rotación del electrodo durante el anodizado.

En la Figura IV.5, se puede apreciar, que las nanoestructuras presentaron registros constantes de la densidad de corriente a lo largo del tiempo estudiado, por lo que se puede afirmar, que todas ellas eran estables en las condiciones estudiadas. Cabe destacar que el pH de la disolución de trabajo (1 M KOH) era 14, por lo que se comprueba que las muestras eran estables en el medio básico en el que habitualmente se realizan los ensayos de la electrólisis del agua.

Tras los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua y los ensayos de estabilidad, las muestras se volvieron a caracterizar estructuralmente para comprobar que no habían sufrido ningún deterioro o modificación en su superficie. En primer lugar, se realizó un análisis de la estructura cristalina de las nanoestructuras, antes y después de los ensayos de estabilidad a la fotocorrosión y producción de hidrógeno, con el objetivo de comprobar que no se modificaba tras los ensayos. La Figura IV.6 muestra los dos espectros de la muestra sintetizada a 1000 rpm, antes y después de los ensayos fotoelectroquímicos, y se puede comprobar que los picos de ambos espectros aparecen a los mismos desplazamientos Raman y tienen la misma intensidad. Por tanto, se concluye que la

estructura cristalina de las muestras no se ve modificada tras la realización de los ensayos fotoelectroquímicos.

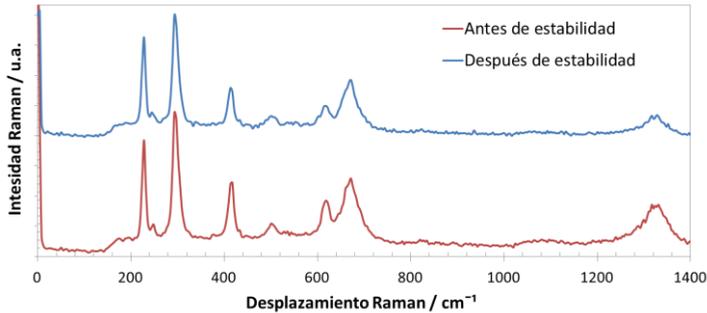


Figura IV.6. Espectros Raman de la nanoestructura sintetizada a 1000 rpm y calentada, antes y después del ensayo de estabilidad a la fotocorrosión y producción de hidrógeno.

En segundo lugar, para evidenciar que la superficie de las nanoestructuras no se vio dañada tras los ensayos fotoelectroquímicos de estabilidad a la fotocorrosión y producción de hidrógeno, se observó la superficie de las muestras en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo antes y después de los ensayos fotoelectroquímicos (véase Figura IV.7), comprobando que la morfología no había cambiado tras los ensayos.

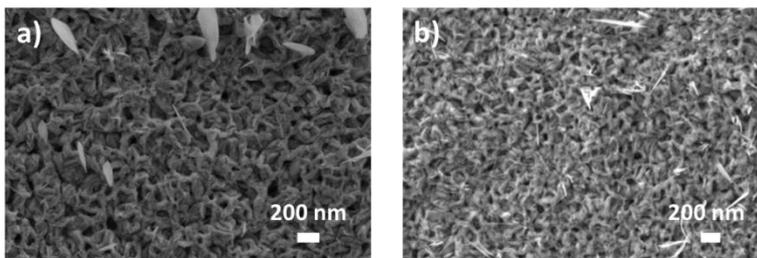


Figura IV.7. Imágenes FE-SEM de la nanoestructura de óxido de hierro sintetizada a 1000 rpm y calentada, antes (a) y después (b) de los ensayos de estabilidad a la fotocorrosión y producción de hidrógeno.

De este modo, queda comprobado que si los registros de densidad de fotocorriente se mantienen estables con el tiempo durante los ensayos de estabilidad a la fotocorrosión, las muestras mantienen sus propiedades estructurales y no se ven deterioradas.

En resumen, la Tabla IV.1 muestra los valores de densidad de corriente con luz (i_{luz}) y a oscuras (i_{osc}) registrados a un potencial de 0.5 V (vs. Ag/AgCl). Se puede observar que las muestras anodizadas a 0 y 3000 rpm presentan valores muy similares de densidad de fotocorriente y muy bajos en comparación con las otras nanoestructuras, lo que está de acuerdo con su morfología ya que ambas presentaban capa de iniciación cubriendo la nanoestructura y empeorando su comportamiento fotoelectroquímico.

Tabla IV.1. Valores de densidad de corriente con luz y a oscuras, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico variando la velocidad de rotación del electrodo.

Velocidad rotación electrodo / rpm	$i_{luz} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$i_{osc} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
0	$5.73 \cdot 10^{-2}$	$4.94 \cdot 10^{-3}$
1000	$1.19 \cdot 10^{-1}$	$4.31 \cdot 10^{-3}$
2000	$8.36 \cdot 10^{-2}$	$4.52 \cdot 10^{-3}$
3000	$6.14 \cdot 10^{-2}$	$6.22 \cdot 10^{-3}$

Los valores más elevados de densidad de fotocorriente fueron alcanzados por la muestra anodizada a 1000 rpm, lo que está de acuerdo con los resultados extraídos de la caracterización fotoelectroquímica, la cual indicaba que dicha nanoestructura presentaba las mejores propiedades fotoelectroquímicas. Finalmente, la muestra anodizada a 2000 rpm presentó valores intermedios entre las muestras anodizadas a 0 y 3000 rpm y la muestra anodizada a 1000 rpm. En cuanto a los valores de densidad de corriente a oscuras, todos ellos eran bajos y del mismo orden. Por todo lo anterior, se puede concluir que la muestra que mejores resultados proporcionó para los ensayos de rotura fotoelectroquímica del agua para la producción de

hidrógeno, fue la anodizada a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm. La densidad de fotocorriente obtenida por dicha muestra a un potencial de 0.5 V (vs. Ag/AgCl) fue $1.19 \cdot 10^{-1} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Tabla IV.1), lo que se puede relacionar teóricamente con la producción de hidrógeno a través de las leyes de Faraday, utilizando la ecuación (IV. 2) [28,29].

$$n = \frac{Q}{e^- \cdot F} = \frac{I \cdot t}{e^- \cdot F} = \frac{i \cdot A \cdot t}{e^- \cdot F} \quad (\text{IV. 2})$$

donde n son los moles de hidrógeno, i es la densidad de fotocorriente medida (en este caso $1.19 \cdot 10^{-1} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), A es el área del electrodo (0.2642 cm^2), t es el tiempo en horas, e^- es el número de electrones intercambiados (para el hidrógeno es 2, de acuerdo a la ecuación (IV. 3) [4,28,30]) y F es la constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).



Así, operando y reorganizando la ecuación (IV. 2), se obtienen los moles de H_2 por unidad de tiempo (h) y de superficie (cm^2). Por lo tanto, se puede aplicar la ecuación de los gases ideales (ecuación (IV. 4)) [31,32], para el cálculo del volumen de hidrógeno:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{IV. 4})$$

donde P es la presión en atmósferas, V el volumen en litros, n el número de moles, R la constante de gases ideales ($0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y T la temperatura en K.

Finalmente, la muestra anodizada a 1000 rpm que alcanzó una densidad de fotocorriente de $1.19 \cdot 10^{-1} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, supondría una producción de hidrógeno teórica de $0.054 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

4.3. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando la temperatura del electrolito durante el anodizado

En este subapartado, se procede a la discusión de los resultados, obtenidos tras la aplicación energética de las muestras obtenidas variando la temperatura de anodizado electroquímico. Las temperaturas aplicadas durante la síntesis fueron: 25, 40, 50 y 60 °C. Los registros de densidad de corriente frente al barrido de potencial obtenidos, se indican en la Figura IV.8.

Por una parte, la Figura IV.8a muestra los resultados obtenidos para las muestras que fueron sintetizadas en condiciones estáticas de flujo. En dicha figura, se puede apreciar que las muestras anodizadas a 40 y 50 °C, fueron las que menores valores de densidad de corriente presentaron a lo largo de todo el barrido de potencial (en particular, a 0.54 V (vs. Ag/AgCl) se obtuvo 0.052 y 0.056 mA · cm⁻², respectivamente). Las muestras que se calentaron a 25 y 60 °C, fueron las que registraron valores de densidad de corriente más elevados (en particular, a 0.54 V (vs. Ag/AgCl) se obtuvo 0.092 mA · cm⁻², para ambas muestras).

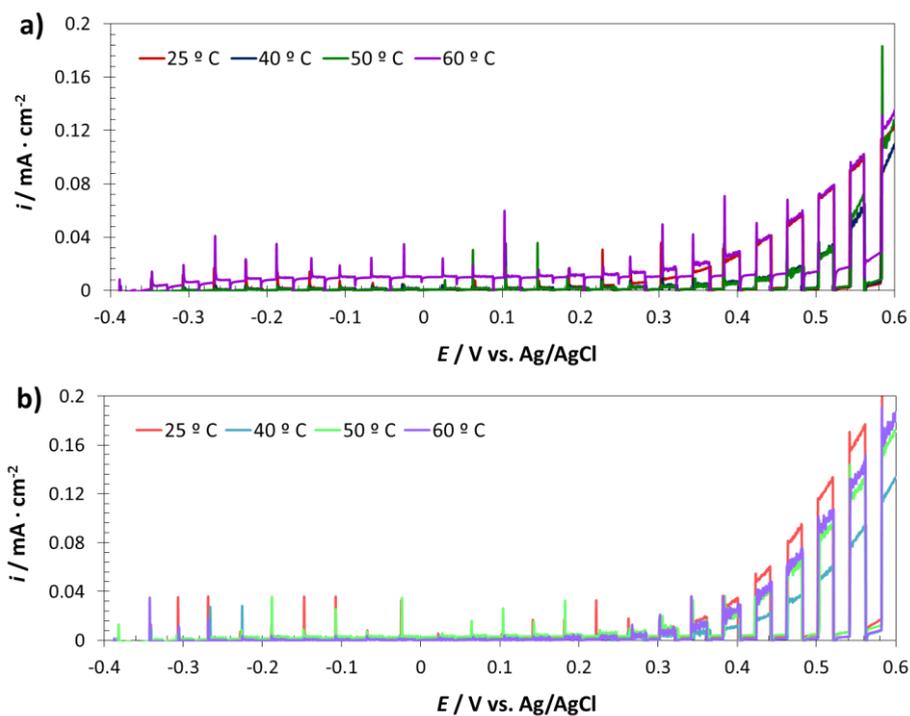


Figura IV.8. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes temperaturas durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

Sin embargo, se puede apreciar que la línea base de la muestra que fue anodizada a 60 °C era muy alta, es decir, cuando se dejaba de aplicar luz solar simulada, el valor de densidad de corriente medido a oscuras era demasiado alto. Esto implica que la muestra no presentaba un valor adecuado de densidad de corriente a oscuras, y aunque la densidad de corriente al aplicar luz fuera elevada, la diferencia entre ambas no lo era tanto como en el caso de la muestra anodizada a 25 °C. De este modo, la muestra anodizada en condiciones estáticas de flujo, que mejores resultados presentó en los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua, fue la calentada a 25 °C durante su síntesis.

Estos resultados se deben, desde el punto de vista morfológico, a que la muestra que fue calentada a 25 °C, fue la que presentó una morfología porosa, que es beneficiosa para la aplicación energética [33], así como ciertas nanohojas en la superficie que pueden mejorar la separación de cargas [34,35]. Sin embargo, el resto de muestras presentaban una estructura más compacta y sin prácticamente porosidad en su estructura.

Además, desde un punto de vista electroquímico y fotoelectroquímico, el análisis de Mott-Schottky indicó que las muestras que se sintetizaron a 40 y 50 °C, presentaban valores de N_D muy bajos (del orden de 10^{18} cm^{-3}). Estos valores no promovían un correcto comportamiento fotoelectroquímico de las nanoestructuras de óxido de hierro, ya que según bibliografía [24,25], se necesitan valores del orden de 10^{19} cm^{-3} , para que haya suficiente conductividad en la estructura para su aplicación fotoelectroquímica. Por tanto, los resultados tras aplicar las muestras en los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua, no fueran los más elevados. En cuanto a los valores de N_D de las muestras anodizadas a 25 y 60 °C, estos eran del orden de 10^{19} cm^{-3} , lo que indicaba su viabilidad para aplicaciones fotoelectroquímicas. Sin embargo, la muestra que se anodizó a 60 °C, alcanzó valores muy elevados de densidad de corriente a oscuras en los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua, lo que no es adecuado para un fotocatalizador, mientras que la muestra a 25 °C dio valores bajos de densidad de corriente a oscuras. Por tanto, se puede concluir que los valores más adecuados de N_D eran los que presentaba la muestra que se anodizó a 25 °C, ya que eran del orden de 10^{19} cm^{-3} , valor necesario para tener suficiente conductividad en la muestra, pero no demasiado elevado para que parte de los defectos actúen como trampas electrónicas.

Por otra parte, la Figura IV.8b muestra los resultados de la aplicación energética de las muestras que fueron anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo. Se

observa que la nanoestructura que mejores resultados presentó fue la sintetizada a 25 °C, siendo los valores de densidad de corriente notablemente superiores a los del resto de muestras (a 0.54 V (vs. Ag/AgCl) se obtuvo 0.158 mA·cm⁻²). Las muestras que se sintetizaron a 50 y 60 °C, alcanzaron valores similares entre ellas (a 0.54 V (vs. Ag/AgCl) obtuvieron 0.120 y 0.130 mA·cm⁻², respectivamente). Y finalmente, la nanoestructura que menores valores de densidad de corriente obtuvo fue la sintetizada a 40 °C (a 0.54 V (vs. Ag/AgCl) alcanzó 0.080 mA·cm⁻²).

Relacionando los resultados obtenidos con las propiedades morfológicas de las muestras, las imágenes FE-SEM revelaban que la morfología de la muestra anodizada a 25 °C y en condiciones hidrodinámicas de flujo, presentaba una morfología nanotubular bien definida, y homogénea en toda su superficie con ligera presencia de nanohojas. Esto conseguía que los nanotubos aportaran las ventajas necesarias para poder realizar aplicaciones fotoelectroquímicas, y las nanohojas mejoraban la separación de cargas [33–35]. A su vez, las muestras anodizadas a 50 y 60 °C, tenían morfologías más compactas que no beneficiaban el comportamiento fotoelectroquímico de las muestras. Por último, se podía observar que las imágenes FE-SEM de la muestra anodizada a 40 °C, indicaban que la morfología era nanotubular, y a pesar de ello, el resultado de los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua fueron los más bajos. La explicación de esto radica en la estructura interna de la muestra. Según el análisis de Mott-Schottky, la muestra anodizada a 40 °C era la que menor número de N_D presentaba en su estructura, siendo del orden de 10¹⁸ cm⁻³, incluso en los ensayos realizados con luz solar simulada. Este valor era demasiado bajo para que hubiera una correcta conductividad en la muestra, por lo que su comportamiento fotoelectroquímico no era adecuado, y los resultados de los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua fueron muy bajos.

En cuanto a los ensayos de EIS, se observó que la muestra que menor resistencia oponía al paso de corriente eléctrica fue la sintetizada a 25 °C en condiciones hidrodinámicas de flujo, lo que indicaba su adecuado comportamiento fotoelectroquímico.

Comparando las muestras sintetizadas en condiciones estáticas (Figura IV.8a) con las sintetizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura IV.8b), se puede observar que, al rotar el electrodo a 1000 rpm, se mejoraron los resultados fotoelectroquímicos para todas las temperaturas. En particular, la muestra que se sintetizó a 25 °C en condiciones estáticas, alcanzó un valor de densidad de corriente en la aplicación energética, de $0.092 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0.54 V (vs. Ag/AgCl). Sin embargo, la muestra sintetizada a la misma temperatura pero en condiciones hidrodinámicas de flujo, alcanzó un valor de $0.153 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0.54 V (vs. Ag/AgCl). Esto suponía un aumento de más del 70% en el resultado de la aplicación energética, lo que indica la gran mejora que proporcionan las condiciones hidrodinámicas de flujo. En resumen, de los resultados obtenidos en el presente subapartado, se puede extraer que la muestra que mejores resultados obtuvo de todas las estudiadas, fue la que se sintetizó a 25 °C y con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, alcanzando valores de densidad de fotocorriente de $0.153 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Para comprobar la estabilidad frente a la fotocorrosión a las condiciones de los ensayos, se realizó el registro de la densidad de fotocorriente con el tiempo. Los resultados se muestran en la Figura IV.9.

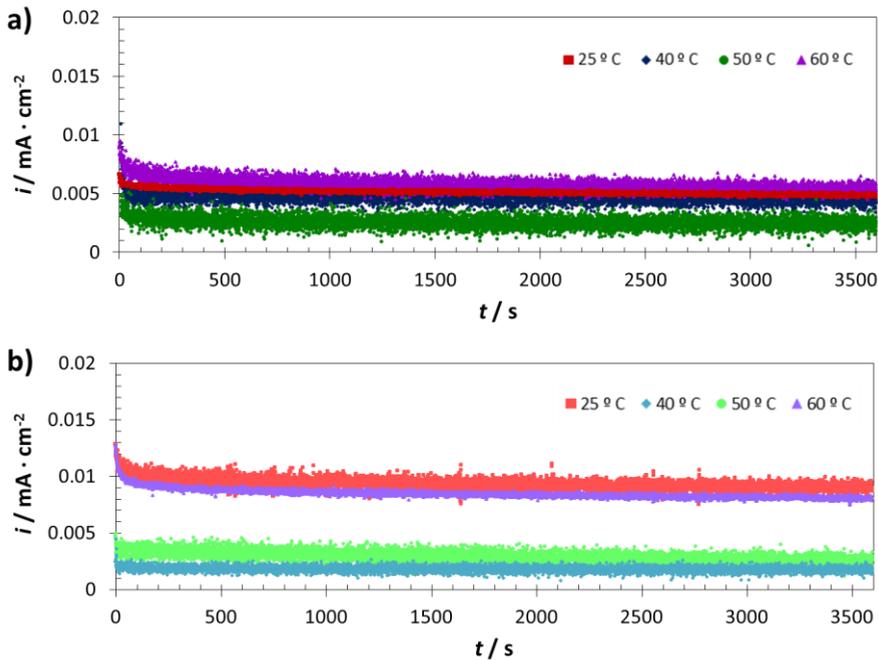


Figura IV.9. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes temperaturas durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

En la Figura IV.9, se puede apreciar que los valores de densidad de fotocorriente se mantuvieron constantes con el tiempo. Por lo tanto, se puede afirmar, que las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas y en condiciones estáticas e hidrodinámicas de flujo, fueron estables tras 60 minutos a 0.35 V (vs. Ag/AgCl) con iluminación solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Finalmente, para resumir los resultados obtenidos, en la Tabla IV.2 se muestran los valores de densidad de corriente con luz y a oscuras obtenidos a 0.5 V (vs. Ag/AgCl) de todas las muestras.

Tabla IV.2. Valores de densidad de corriente con luz y a oscuras, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico variando la temperatura del electrolito.

Temperatura electrolito / °C	$i_{luz} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$		$i_{osc} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	
	0 rpm	1000 rpm	0 rpm	1000 rpm
25	$6.95 \cdot 10^{-2}$	$1.19 \cdot 10^{-1}$	$1.31 \cdot 10^{-3}$	$4.29 \cdot 10^{-3}$
40	$2.38 \cdot 10^{-2}$	$5.26 \cdot 10^{-2}$	$2.14 \cdot 10^{-3}$	$1.86 \cdot 10^{-3}$
50	$2.60 \cdot 10^{-2}$	$8.51 \cdot 10^{-2}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$	$5.05 \cdot 10^{-3}$
60	$7.28 \cdot 10^{-2}$	$9.49 \cdot 10^{-2}$	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$1.57 \cdot 10^{-3}$

En cuanto a las muestras que fueron anodizadas en condiciones estáticas de flujo, las densidades de fotocorriente más elevadas fueron las alcanzadas al anodizar a una temperatura del electrolito de 25 y 60 °C, siendo ambos valores muy parecidos. Sin embargo, al analizar la densidad de corriente a oscuras, se observó que la muestra anodizada a 60 °C alcanzó valores muy elevados, por lo que la diferencia entre i_{osc} e i_{luz} no era tan elevada como en el caso de anodizar a 25 °C. Las muestras anodizadas a 40 y 50 °C presentaron valores de densidad de corriente más bajos que las anteriores y del mismo orden entre sí.

Al sintetizar las nanoestructuras en condiciones hidrodinámicas de flujo, los valores más elevados fueron los alcanzados por la muestra anodizada a 25 °C, siendo notablemente superiores que para el resto de muestras. Por su parte, los valores de densidad de corriente a oscuras fueron todos del orden de $10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y muy similares entre ellos, indicando así, que la muestra anodizada a 60 °C disminuye su densidad de corriente a oscuras al anodizar en condiciones hidrodinámicas.

Por todo lo anterior, se concluye que anodizar a una temperatura del electrolito de 25 °C forma nanoestructuras con los mejores resultados para la producción de hidrógeno. En particular, en la Tabla IV.2 se observa que en condiciones hidrodinámicas de flujo la densidad de corriente aumenta de forma considerable,

alcanzando densidades de fotocorriente de $1.19 \cdot 10^{-1} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 0.5 V (vs. Ag/AgCl), lo que supone una producción teórica de hidrógeno de $0.054 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). Por tanto, se fija dicha temperatura de 25 °C como la más adecuada para la síntesis de fotocatalizadores para su aplicación en el campo energético.

4.4. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando el potencial aplicado durante el anodizado

En el presente subapartado, se analizan los resultados obtenidos tras la aplicación energética, de las nanoestructuras sintetizadas variando el potencial aplicado durante el anodizado. En particular, los potenciales analizados fueron: 30, 40, 50 y 60 V. La Figura IV.10 muestra los registros de densidad de corriente frente al barrido de potencial aplicado, para cada una de las muestras.

En la Figura IV.10, se observa que de las muestras anodizadas en condiciones estáticas de flujo, la sintetizada a 50 V fue la que mayores valores de densidad de corriente alcanzó prácticamente en todo el rango de potencial, seguida de la muestra anodizada a 40 V. El resto de las muestras, alcanzaron valores similares y menores a los de las muestras mencionadas.

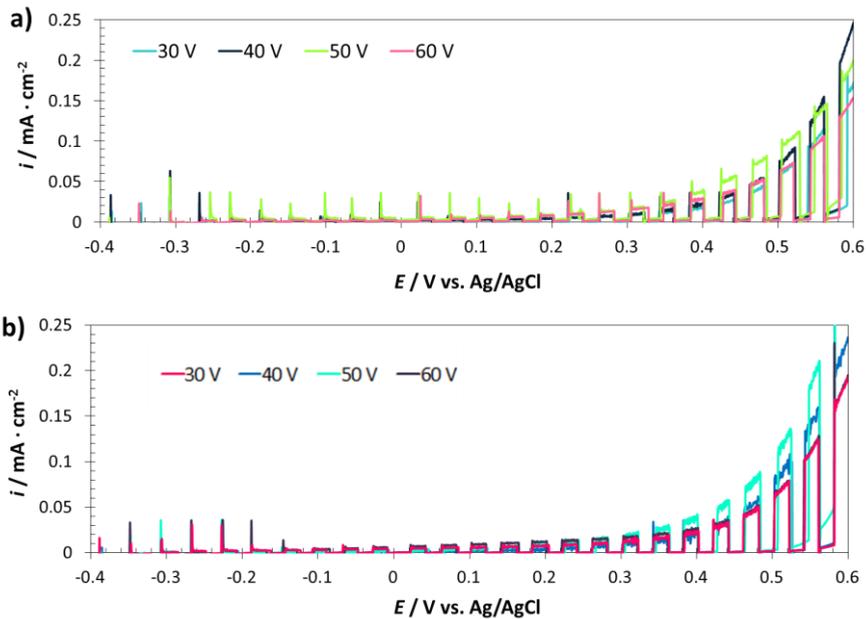


Figura IV.10. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes potenciales durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

Relacionando dichos resultados con las morfologías de las muestras, se puede observar que la muestra anodizada a 50 V, seguida de la anodizada a 60 V, fueron las que presentaron mayor carácter tubular, mientras que la de 40 V no presentaba una morfología tubular completamente definida. Sin embargo, el análisis de Mott-Schottky, reveló que las muestras anodizadas a 30 y 60 V presentaban valores de N_D demasiado elevados, lo que podía dar lugar a recombinación de los pares electrón-hueco generados [27]. Estos valores de N_D tan elevados, afectan a las propiedades fotoelectroquímicas de las muestras, lo que explica que, a pesar de que la morfología de la muestra sintetizada a 60 V presentaba mayor carácter tubular (aunque con áreas disueltas) que la anodizada a 40 V, su valor de N_D afectó a su carácter fotoelectroquímico en la aplicación energética. Además, de los análisis de

EIS, se podía observar que la muestra que menor impedancia ofrecía era la anodizada a 50 V.

En cuanto a las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, se observa en la Figura IV.10b, que la tendencia seguida fue la misma que la que presentaban las muestras anodizadas en condiciones estáticas de flujo (Figura IV.10a). Sin embargo, los valores de densidad de fotocorriente de cada una de las muestras sintetizadas en condiciones hidrodinámicas, fueron mayores que en el caso de las sintetizadas en condiciones estáticas de flujo. Esto está en concordancia con las imágenes FE-SEM de las nanoestructuras, que indicaban que las muestras sintetizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, seguían la misma tendencia que en el caso de las anodizadas en estático, pero con morfologías mejor definidas. Los resultados del análisis de MS, indicaron que los valores de N_D de las muestras anodizadas a 30, 40 y 50 V eran del orden de 10^{19} cm^{-3} , siendo dichos valores adecuados para una correcta separación de cargas y movilidad electrónica en las nanoestructuras [23,36]. Sin embargo, la muestra anodizada a 60 V, presentó valores de N_D más elevados que favorecían la recombinación. Así pues, las muestras anodizadas a 30 y 60 V, presentaron valores bajos de densidad de corriente frente al potencial aplicado, debido a su morfología no definida y su elevado valor de N_D , respectivamente. La muestra que presentó los valores más elevados de densidad de fotocorriente de todas las estudiadas en este subapartado, fue aquella anodizada a 50 V en condiciones hidrodinámicas de flujo, alcanzando una densidad de corriente de $0.120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0.5 V (vs. Ag/AgCl). En cuanto a los ensayos de EIS, dicha muestra, presentaba impedancia y valores de resistencia menores a los del resto de muestras, lo que indicaba su correcta movilidad de carga.

Para comprobar la resistencia a la fotocorrosión de las muestras estudiadas, se procedió a realizar ensayos de estabilidad a un potencial fijo de 0.35 V (vs. Ag/AgCl) y con luz solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). La Figura IV.11 muestra los resultados obtenidos.

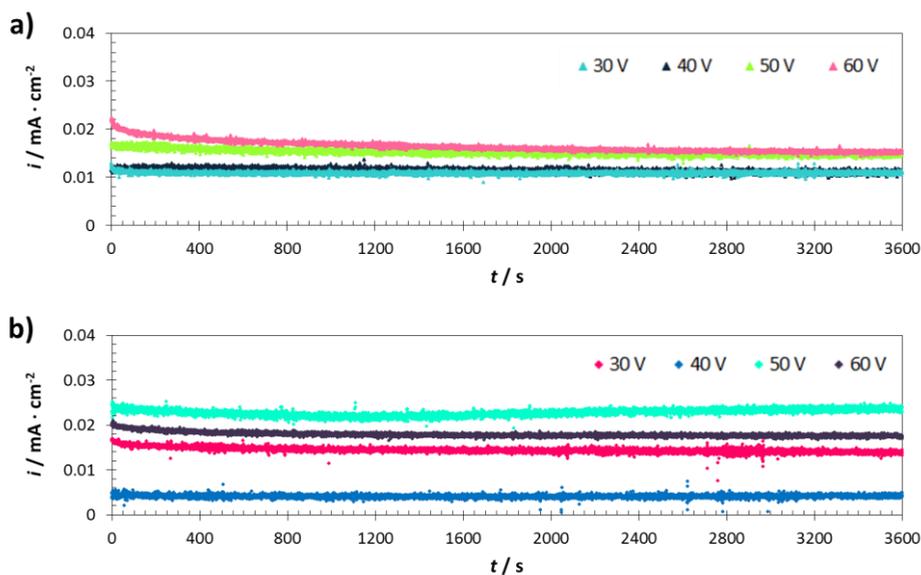


Figura IV.11. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes potenciales durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

En la Figura IV.11, se puede observar que los registros de todas las muestras fueron estables durante el tiempo estudiado, por lo que se puede concluir que todas las muestras eran estables a la fotocorrosión bajo las condiciones estudiadas. Esto indicó, que las muestras eran viables para ser empleadas como fotocatalizadores en los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula del agua.

Tras comprobar la viabilidad de las muestras para su utilización como fotocatalizadores, se resumen los resultados obtenidos en la Tabla IV.3, donde se

indican los valores de densidad de corriente con luz y a oscuras tomados a un potencial de 0.5 V (vs. Ag/AgCl).

Tabla IV.3. Valores de densidad de corriente con luz y a oscuras, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico variando el potencial aplicado.

Potencial / V	$i_{luz} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$		$i_{osc} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	
	0 rpm	1000 rpm	0 rpm	1000 rpm
30	$6.60\cdot 10^{-2}$	$6.77\cdot 10^{-2}$	$2.89\cdot 10^{-3}$	$1.84\cdot 10^{-3}$
40	$7.73\cdot 10^{-2}$	$8.85\cdot 10^{-2}$	$4.73\cdot 10^{-3}$	$1.51\cdot 10^{-3}$
50	$9.73\cdot 10^{-2}$	$1.20\cdot 10^{-1}$	$3.58\cdot 10^{-2}$	$3.30\cdot 10^{-3}$
60	$6.65\cdot 10^{-2}$	$7.03\cdot 10^{-2}$	$2.38\cdot 10^{-3}$	$1.64\cdot 10^{-3}$

Como se aprecia en la Tabla IV.3, los valores más elevados de densidad de corriente con luz fueron los de las muestras sintetizadas a 50 V, mientras que el resto de muestras obtuvieron valores similares y más bajos. Sin embargo, entre los valores de densidad de corriente a oscuras hay una clara diferencia entre anodizar a 0 y 1000 rpm, ya que al hacerlo en estático la densidad de corriente es considerablemente mayor, mientras que disminuye al anodizar en hidrodinámico. Esto implica que, a pesar de que los valores de densidad de fotocorriente eran similares (e incluso ligeramente superiores para la nanoestructura anodizada a 50 V y 1000 rpm), la diferencia entre los valores de i_{luz} e i_{osc} era mayor al sintetizar en condiciones hidrodinámicas de flujo, indicando que el incremento neto conseguido es superior. Por tanto, se fija un potencial de 50 V como el deseable para la obtención de nanoestructuras para la producción de hidrógeno, alcanzando a 0.5 V (vs. Ag/AgCl) valores de densidad de fotocorriente de $1.20\cdot 10^{-1} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (lo que supone una producción teórica de hidrógeno de $0.055 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).

4.5. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando la concentración de NH_4F del electrolito durante el anodizado

A continuación, se realiza la discusión de los resultados obtenidos tras la aplicación energética de las muestras anodizadas en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F . La Figura IV.12, muestra los registros obtenidos de densidad de corriente frente al barrido de potencial aplicado para cada una de las muestras sintetizadas, tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo.

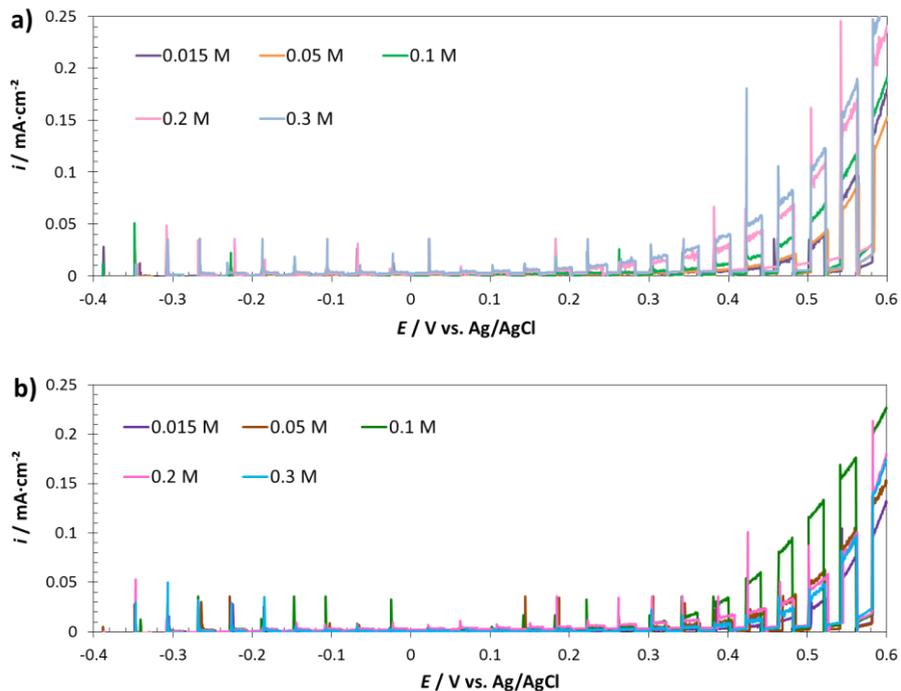


Figura IV.12. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras sintetizadas en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

Por una parte, con respecto a las muestras sintetizadas en condiciones estáticas de flujo (Figura IV.12a), se puede observar que las muestras que mejores resultados proporcionaron, fueron las anodizadas en electrolitos con 0.2 y 0.3 M de NH_4F , seguidas de las de 0.1 M, y finalmente el resto de muestras (anodizadas en electrolitos con 0.015 y 0.05 M de NH_4F). Tal y como se observó en las imágenes FE-SEM de dichas muestras, las que fueron anodizadas en electrolitos con 0.015 y 0.05 M, no presentaban la forma nanotubular deseada, ya que las superficies eran heterogéneas y con aglomeraciones de óxido de hierro sin ningún tipo de orden. Al no ser la estructura ordenada, había mucha recombinación de cargas durante la aplicación energética, y las muestras no alcanzaron valores elevados de densidad de corriente frente al potencial aplicado. Esto también se confirma con los valores de N_D extraídos del análisis de MS, donde se observaba que la cantidad de densidad de donantes de dichas muestras, no era suficiente para una correcta movilidad electrónica en las nanoestructuras. Además, las impedancias de ambas muestras, eran notablemente superiores a las del resto de muestras, indicando la elevada resistencia que oponían al paso de corriente.

En cambio, las muestras anodizadas en electrolitos con concentraciones de NH_4F superiores, ya presentaron morfologías nanotubulares, lo que favorece el proceso de separación de cargas y movilidad electrónica de las nanoestructuras [3,7]. Por este motivo, los valores de la densidad de fotocorriente para estas nanoestructuras fueron más elevados, tal y como muestra la Figura IV.12a. Además, los valores de N_D de dichas muestras eran del orden de 10^{19} cm^{-3} , lo que señalaba un correcto comportamiento fotoelectroquímico de acuerdo con la bibliografía [22,24,36]. En particular, recopilando los resultados obtenidos en los ensayos de EIS, se observó que la muestra que menor resistencia ofrecía al paso de corriente eléctrica fue la que se anodizó en un electrolito con 0.3 M de NH_4F , seguida de la anodizada en 0.2 y 0.1 M, respectivamente. Esto coincide, con el comportamiento obtenido en los ensayos de medidas de densidad de corriente frente al potencial.

Por otra parte, la Figura IV.12b, muestra los resultados de medidas de i vs E de las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo. Se aprecia que la muestra anodizada en un electrolito con una concentración de NH_4F de 0.1 M, fue la que proporcionó mejores resultados. Estos resultados, eran considerablemente mejores que los del resto de muestras sintetizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, y también superiores a los de cualquiera de las muestras anodizadas en estático. Dicha muestra, fue la que presentaba una morfología nanotubular homogénea, y más ordenada que la anodizada en el mismo electrolito pero en condiciones estáticas, debido a la mejora de la difusión del proceso. Además, los resultados del análisis de MS revelaron que fue la única muestra que presentaba valores de N_D del orden de 10^{19} cm^{-3} (apropiado para una correcta separación de cargas y movilidad electrónica). Finalmente, los resultados de los ensayos de EIS, indicaron que los valores de resistencia para dicha nanoestructura eran considerablemente inferiores a los del resto de nanoestructuras. Esto indicó que la muestra ofrecía menor resistencia al paso de corriente eléctrica, y presentaba mejor conductividad que el resto de nanoestructuras. Todo esto, hizo que la muestra que mejores resultados ofreció en los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua, fue la anodizada en un electrolito con 0.1 M de NH_4F , y en condiciones hidrodinámicas de flujo, alcanzando aproximadamente $0.118 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0.5 V (vs. Ag/AgCl).

La estabilidad a la fotocorrosión, se midió bajo condiciones de luz solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) y un potencial aplicado de 0.35 V (vs. Ag/AgCl), durante una hora. Los registros obtenidos de las diferentes nanoestructuras se muestran en la Figura IV.13.

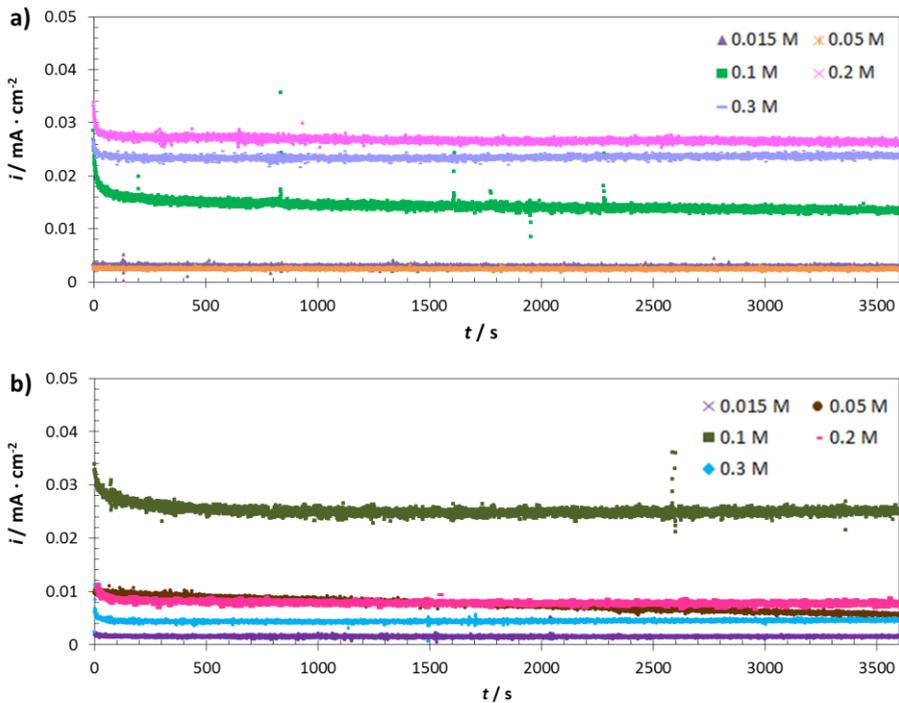


Figura IV.13. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, de las nanoestructuras sintetizadas en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

En la Figura IV.13, se puede apreciar que tras obtener registros constantes con el tiempo para todas las nanoestructuras sintetizadas a diferentes concentraciones de NH_4F del electrolito, tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas, todas ellas fueron estables a la fotocorrosión bajo las condiciones estudiadas.

Los resultados obtenidos de la aplicación energética de las muestras sintetizadas en electrolitos con diferentes concentraciones de NH_4F , se indican en la Tabla IV.4, donde se exponen los valores de densidad de corriente con luz y a oscuras a 0.5 V (vs. Ag/AgCl) de todas las muestras.

Tabla IV.4. Valores de densidad de corriente con luz y a oscuras, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico variando la concentración de NH₄F del electrolito.

Concentración NH ₄ F / M	$i_{luz} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$		$i_{osc} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	
	0 rpm	1000 rpm	0 rpm	1000 rpm
0.015	$3.25 \cdot 10^{-2}$	$2.54 \cdot 10^{-2}$	$2.70 \cdot 10^{-3}$	$3.94 \cdot 10^{-3}$
0.05	$3.19 \cdot 10^{-2}$	$5.23 \cdot 10^{-2}$	$3.21 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$
0.1	$5.53 \cdot 10^{-2}$	$1.18 \cdot 10^{-1}$	$4.94 \cdot 10^{-3}$	$4.27 \cdot 10^{-3}$
0.2	$9.28 \cdot 10^{-2}$	$4.53 \cdot 10^{-2}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$6.22 \cdot 10^{-3}$
0.3	$1.04 \cdot 10^{-1}$	$3.70 \cdot 10^{-2}$	$5.58 \cdot 10^{-3}$	$5.46 \cdot 10^{-3}$

En la Tabla IV.4, se puede apreciar que las muestras anodizadas a concentraciones de 0.2 y 0.3 M de NH₄F en el electrolito, presentaron valores de densidad de fotocorriente más elevados y similares entre sí, mientras que las muestras sintetizadas a concentraciones menores de NH₄F tenían valores más bajos y también del mismo orden de magnitud entre sí. No obstante, comparando los valores de la densidad de corriente a oscuras, el valor de la muestra anodizada con 0.2 M NH₄F, era superior al del resto de nanoestructuras, indicando así que la diferencia neta alcanzada ($i_{luz} - i_{osc}$) era inferior, lo que sugiere que dicha muestra logró mejores resultados en la aplicación energética.

En relación a las nanoestructuras sintetizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, se observa que la que mayores valores de densidad de fotocorriente alcanzó fue la anodizada con 0.1 M de NH₄F en el electrolito, siendo su valor considerablemente mayor que la muestra sintetizada a la misma concentración de NH₄F pero en estático, y también ligeramente superior al de la muestra anodizada en estático y con 0.3 M de NH₄F. Así pues, con todo lo expuesto, se puede concluir que para la fabricación de fotocatalizadores para la producción de hidrógeno es adecuado anodizar con una concentración de 0.1 M de NH₄F en el electrolito y en condiciones hidrodinámicas de flujo. A dichas condiciones, se obtienen

nanoestructuras que alcanzan valores de densidad de fotocorriente a 0.5 V (vs. Ag/AgCl) de $1.18 \cdot 10^{-1} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (lo que supondría una producción teórica de H_2 de $0.054 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$).

4.6. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando el contenido en H_2O del electrolito durante el anodizado

En el presente subapartado de la Tesis Doctoral, se realiza la discusión de los resultados obtenidos tras la aplicación energética de las muestras anodizadas en electrolitos con diferentes contenidos de H_2O , tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo. Los registros de densidad de corriente frente al barrido de potencial para cada una de las muestras, se presentan en la Figura IV.14.

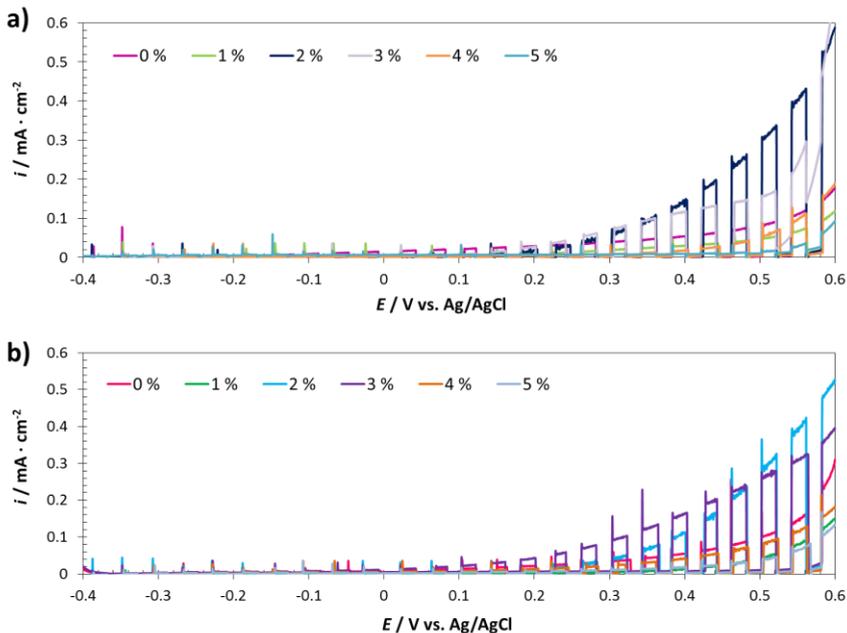


Figura IV.14. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras sintetizadas en electrolitos con diferentes contenidos de H_2O durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

En cuanto a las muestras anodizadas en condiciones estáticas de flujo (Figura IV.14a), se puede observar que la que mejores resultados mostró, fue la nanoestructura sintetizada en un electrolito con 2% de H₂O, seguida por la anodizada con 3% de H₂O. El resto de muestras alcanzaron densidades de corriente inferiores. Relacionando dichos resultados con la caracterización de las nanoestructuras, se observa que la muestra anodizada con 2% de H₂O en el electrolito, era la que presentaba una estructura con una capa porosa de poros muy abiertos. Sin embargo, la muestra anodizada con 3% de H₂O ya presentaba forma nanotubular. Además, en el análisis de MS, la cantidad de N_D de la muestra anodizada con un contenido del 2% de H₂O era superior al resto, sin embargo, la técnica EIS reveló que la resistencia que oponía dicha nanoestructura al paso de corriente eléctrica era notablemente inferior.

En relación a las nanoestructuras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo (Figura IV.14b), se puede observar que la tendencia cambió a lo largo del rango de potencial aplicado. En particular, la muestra anodizada en un electrolito con 3% de H₂O es la que mayores valores de densidad de fotocorriente presentó hasta, aproximadamente, 0.5 V (vs. Ag/AgCl). En dicho punto, la muestra anodizada en un electrolito con 2% de H₂O, alcanzó valores de densidad de corriente ligeramente superiores. Esto está de acuerdo con los resultados del análisis FE-SEM, que mostraron que ambas nanoestructuras tenían una morfología similar, siendo la de la muestra sintetizada con 2% H₂O, ligeramente más ordenada y homogénea. Así pues, los resultados del análisis de MS, indicaron que ambas nanoestructuras tenían valores de N_D del orden de 10^{19} , y los resultados de EIS, indicaron que ambas muestras, ofrecían valores de impedancia notablemente más bajos que para el resto de muestras, y muy similares entre sí.

Finalmente, para comprobar la resistencia a la fotocorrosión de las muestras estudiadas, se realizaron medidas de estabilidad durante una hora con iluminación

solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) y un potencial fijo aplicado de 0.35 V (vs. Ag/AgCl). La Figura IV.15 muestra los diferentes registros obtenidos, tanto para las muestras anodizadas en condiciones estáticas (Figura IV.15a) como hidrodinámicas de flujo (Figura IV.15b).

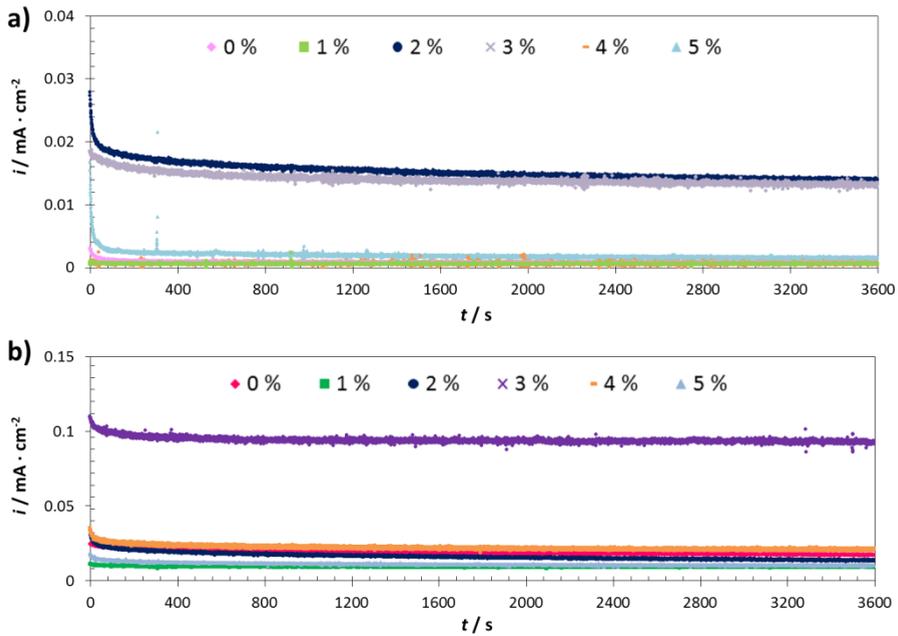


Figura IV.15. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, de las nanoestructuras sintetizadas en electrolitos con diferentes contenidos de H_2O durante el anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

En la Figura IV.15, se observa que los registros de la densidad de fotocorriente de las nanoestructuras se mantuvieron constantes durante el tiempo de ensayo. Esto indica que todas las muestras sintetizadas en electrolitos con diferentes contenidos de H_2O , tanto en estático como en dinámico, fueron estables a la fotocorrosión a las condiciones estudiadas.

La Tabla IV.5 muestra, a modo de resumen, los valores de densidad de corriente con luz y a oscuras a 0.5 V (vs. Ag/AgCl) de todas las nanoestructuras sintetizadas en electrolitos con diferentes cantidades de H₂O, tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo.

Tabla IV.5. Valores de densidad de corriente con luz y a oscuras, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico variando cantidad de H₂O en el electrolito.

Contenido H ₂ O / % vol.	$i_{luz} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$		$i_{osc} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	
	0 rpm	1000 rpm	0 rpm	1000 rpm
0	$8.27 \cdot 10^{-2}$	$1.03 \cdot 10^{-1}$	$2.39 \cdot 10^{-3}$	$8.63 \cdot 10^{-3}$
1	$4.94 \cdot 10^{-2}$	$4.72 \cdot 10^{-2}$	$6.94 \cdot 10^{-3}$	$3.12 \cdot 10^{-3}$
2	$3.08 \cdot 10^{-1}$	$2.94 \cdot 10^{-1}$	$5.03 \cdot 10^{-3}$	$6.72 \cdot 10^{-3}$
3	$1.56 \cdot 10^{-1}$	$2.65 \cdot 10^{-1}$	$5.37 \cdot 10^{-3}$	$9.65 \cdot 10^{-3}$
4	$5.47 \cdot 10^{-2}$	$8.66 \cdot 10^{-2}$	$4.58 \cdot 10^{-3}$	$3.68 \cdot 10^{-3}$
5	$1.45 \cdot 10^{-2}$	$4.05 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$	$5.07 \cdot 10^{-3}$

Como se puede apreciar en la Tabla IV.5, los valores más elevados, tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo, fueron los registrados por las muestras anodizadas en electrolitos con contenidos de H₂O del 2 y 3% vol. Además, al anodizar con un contenido del 2% vol. de H₂O no existen diferencias considerables entre hacerlo en estático o dinámico. Esto no ocurre al anodizar con un contenido del 3% vol. de H₂O, donde sí que existe una notable mejora al anodizar en condiciones hidrodinámicas respecto al anodizado en estático.

Sin embargo, en dicho punto se debe analizar conjuntamente los valores de la Tabla IV.5 y los registros de la Figura IV.14b. De este modo, a pesar de que los valores de densidad de fotocorriente alcanzados a 0.5 V (vs. Ag/AgCl) de la muestra anodizada con un 2% vol. de H₂O, fueron ligeramente superiores a los de aquella anodizada con un 3% vol. de H₂O ($0.294 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ anodizando con un 2% vol. de H₂O, respecto a $2.65 \cdot 10^{-1} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ anodizando con un 3% vol. de H₂O),

hay que destacar que esta tendencia no fue la seguida durante todo el registro de densidad de corriente frente al barrido de potencial (véase Figura IV.14b). De esta manera, a potenciales más bajos la muestra que mejores resultados presentaba era la sintetizada con un 3% vol. de H₂O en el electrolito, siendo la diferencia respecto a la anodizada con un 2% vol. de H₂O considerablemente superior. A modo de ejemplo, para un potencial de 0.35 V (vs. Ag/AgCl) al que ya se observaba que se producía la rotura fotoelectroquímica del agua, la densidad de corriente que obtuvo la muestra anodizada en un electrolito con un 2% vol. de H₂O fue de $6.93 \cdot 10^{-2} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, mientras que para aquella muestra sintetizada con un 3% vol. de H₂O fue de $1.29 \cdot 10^{-1} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. En consecuencia, parece más adecuado emplear un electrolito con un 3% vol. de H₂O para la síntesis de los fotocatalizadores para la producción de hidrógeno. A estas condiciones, las nanoestructuras alcanzaron valores en torno a $2.65 \cdot 10^{-1} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 0.5 V (vs. Ag/AgCl), lo que supondría a una producción teórica de hidrógeno de $0.121 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

4.7. Aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando el tiempo de anodizado

El presente subapartado, tiene como objetivo realizar el análisis de los resultados obtenidos, tras la aplicación energética de las nanoestructuras sintetizadas variando el tiempo de anodizado. La Figura IV.16, muestra los registros de densidad de corriente frente al potencial aplicado, para cada una de las muestras anodizadas a los diferentes tiempos.

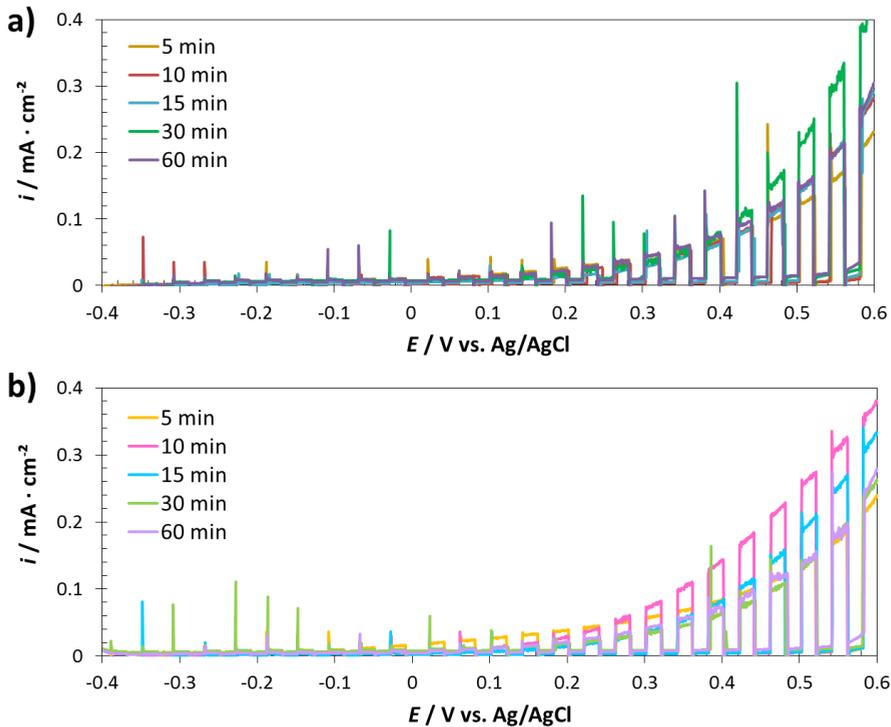


Figura IV.16. Registros de la densidad de corriente frente al potencial aplicado, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes tiempos de anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

En cuanto a las muestras que fueron sintetizadas en condiciones estáticas de flujo durante el anodizado, en la Figura IV.16a se puede observar que la que mayor densidad de corriente presentó fue aquella anodizada durante 30 min. No obstante, la densidad de corriente obtenida en condiciones de oscuridad, también era elevada respecto al resto de muestras (excepto si se compara con la muestra anodizada durante 60 min, cuya densidad de corriente a oscuras también fue elevada), lo que indicó que la nanoestructura no era completamente estable a oscuras. Cuando la muestra fue anodizada durante el mismo tiempo, pero en condiciones hidrodinámicas de flujo (véase Figura IV.16b), la densidad de corriente a oscuras

era más baja, sin embargo, la densidad de corriente obtenida al iluminar también era más baja. Así pues, de las muestras sintetizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, la que mejor resultado obtuvo fue la anodizada durante 10 minutos, siendo los valores de la densidad de corriente alcanzados, mayores que los de la muestra anodizada durante 30 minutos en condiciones estáticas.

La muestra anodizada durante 10 minutos en condiciones hidrodinámicas de flujo, fue la que presentó, junto con la anodizada durante 15 min, valores de N_D del orden de 10^{19} cm^{-3} , siendo dicho valor adecuado para una correcta separación de cargas, evitando la recombinación. Las imágenes FE-SEM de ambas muestras, también mostraban un carácter nanotubular en ambos casos, sin embargo la homogeneidad de la muestra anodizada durante 10 minutos era ligeramente mayor que la de la anodizada durante 15 minutos. Además, los resultados de los ensayos de EIS, mostraron que las resistencias obtenidas para la muestra anodizada durante 10 minutos eran las más bajas, siendo así un buen fotocatalizador. Con respecto a la muestra anodizada durante 10 minutos y con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, fue la que mejores resultados mostró en los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula de agua, seguida de la muestra anodizada durante 15 min en las mismas condiciones.

La resistencia a la fotocorrosión de las muestras, se estudió realizando ensayos de estabilidad a 0.35 V (vs. Ag/AgCl) y con iluminación solar simulada AM 1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) durante una hora. Los registros se muestran en la Figura IV.17.

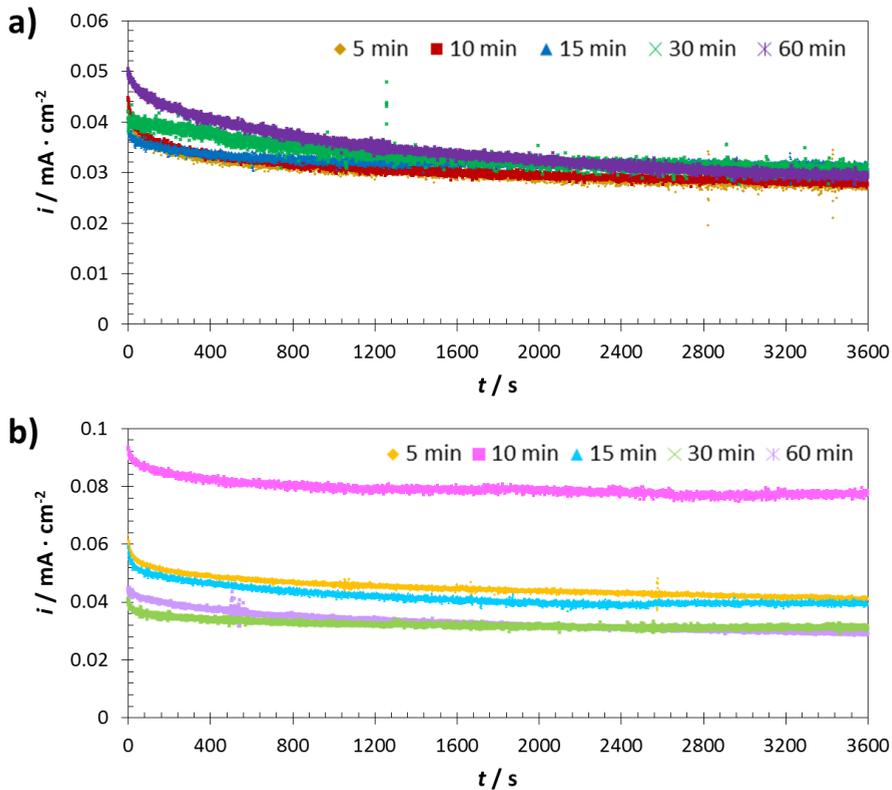


Figura IV.17. Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión, de las nanoestructuras sintetizadas a diferentes tiempos de anodizado, tanto en condiciones estáticas (a) como hidrodinámicas de flujo (b).

En la Figura IV.17, se puede observar, que a las condiciones estudiadas, todas las nanoestructuras anodizadas a los diferentes tiempos, presentaron valores de densidad de fotocorriente estables con el tiempo. Por tanto, se puede afirmar que dichas muestras fueron estables a la fotocorrosión.

A modo de resumen, en la Tabla IV.6 se presentan los valores de densidad de corriente con luz y a oscuras a 0.5 V (vs. Ag/AgCl) para todas las muestras

sintetizadas a los diferentes tiempos, tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo durante el anodizado electroquímico.

Tabla IV.6. Valores de densidad de corriente con luz y a oscuras, para las nanoestructuras sintetizadas por anodizado electroquímico variando el tiempo.

Tiempo anodizado / min	$i_{\text{luz}} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$		$i_{\text{osc}} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	
	0 rpm	1000 rpm	0 rpm	1000 rpm
5	$1.24 \cdot 10^{-1}$	$1.39 \cdot 10^{-1}$	$5.87 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-3}$
10	$1.47 \cdot 10^{-1}$	$2.61 \cdot 10^{-1}$	$4.72 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-3}$
15	$1.45 \cdot 10^{-1}$	$1.93 \cdot 10^{-1}$	$7.43 \cdot 10^{-3}$	$5.69 \cdot 10^{-3}$
30	$2.15 \cdot 10^{-1}$	$1.30 \cdot 10^{-1}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$	$9.72 \cdot 10^{-3}$
60	$1.51 \cdot 10^{-1}$	$1.40 \cdot 10^{-1}$	$1.50 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-2}$

Observando la Tabla IV.6, se aprecia que para las muestras sintetizadas en condiciones estáticas de flujo, los valores fueron muy similares para todas las nanoestructuras, excepto para aquella anodizada durante 30 minutos. Dicha muestra, presentó valores de fotocorriente superiores. Sin embargo, al observar el valor de densidad de corriente a oscuras, éste también era muy elevado, lo que indica por una parte que a oscuras el material podía estar degradándose, y por otra parte que la diferencia entre i_{luz} e i_{osc} no era tan elevada, por lo que su comportamiento fotoelectroquímico no era tan superior al del resto de muestras.

Respecto a las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, se puede observar que el valor más elevado de densidad de fotocorriente es el que obtuvo la muestra anodizada durante 10 minutos. Además, comparando el valor de la mencionada muestra con aquella anodizada también durante 10 minutos pero en condiciones estáticas de flujo, se observa una notable mejora al anodizar en condiciones hidrodinámicas de flujo. Por tanto, se puede concluir que realizar el anodizado electroquímico del hierro durante 10 minutos y en condiciones

hidrodinámicas de flujo son las condiciones más adecuadas para dar lugar a nanoestructuras que puedan ser empleadas como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno. De este modo, a las condiciones establecidas, las nanoestructuras alcanzaron valores de densidad de fotocorriente de $2.61 \cdot 10^{-1} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 0.5 V (vs. Ag/AgCl), lo que supone una producción teórica de hidrógeno de $0.119 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

4.8. Producción de hidrógeno con nanoestructuras de óxido de hierro

Tras el estudio de los diferentes parámetros del proceso de fabricación de nanoestructuras de óxido de hierro para su aplicación energética, la Tabla IV.7 muestra los valores establecidos de cada parámetro, así como los valores de densidad de fotocorriente obtenida y la producción teórica de hidrógeno alcanzada (considerando una eficiencia del 100%).

Tabla IV.7. Parámetros establecidos para el proceso de síntesis de nanoestructuras de óxido de hierro y producción de hidrógeno teórica obtenida.

Parámetro estudiado	Valor establecido	$i_{luz} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Producción de $\text{H}_2 / \text{mL} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
Velocidad rotación electrodo	1000 rpm	$1.19 \cdot 10^{-1}$	5.4
Temperatura electrolito	25 °C	$1.19 \cdot 10^{-1}$	5.4
Potencial aplicado	50 V	$1.20 \cdot 10^{-1}$	5.5
Concentración de NH_4F del electrolito	0.1 M	$1.18 \cdot 10^{-1}$	5.4
Contenido de H_2O del electrolito	3% vol.	$2.65 \cdot 10^{-1}$	12.1
Tiempo de anodizado	10 min	$2.61 \cdot 10^{-1}$	11.9

En la Tabla IV.7, se puede observar que al establecer los parámetros más adecuados del anodizado electroquímico del hierro para la síntesis de nanoestructuras, se obtienen valores de densidad de fotocorriente que alcanzan los $0.26 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dicho valor supone una producción teórica de hidrógeno en torno a $12 \text{ mL}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, lo que equivaldría a una producción diaria de hidrógeno de 29 L por metro cuadrado de nanoestructura.

5. Conclusiones

La aplicación energética de las nanoestructuras sometidas a diferentes condiciones durante el **tratamiento de calentamiento** tras el anodizado, reveló que la mejor temperatura de calentamiento fue de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, pues dicha temperatura favorecía la formación de nanoestructuras con una estructura de bicapa, con nanoesferas en la parte superior y tubular en la parte inferior. Dicha morfología, mejoraba las propiedades fotoelectroquímicas de las nanoestructuras. Además, la velocidad de calentamiento más adecuada, fue de $15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en atmósfera de argón, ya que estas condiciones, favorecían la formación de vacantes de oxígeno en la estructura. Así pues, la presencia de dichas vacantes, mejoró la transferencia de carga de las muestras, y por tanto, su comportamiento como fotocatalizadores en la aplicación energética.

El estudio de las **condiciones hidrodinámicas de flujo**, indicó que las muestras sintetizadas rotando el electrodo durante el anodizado, presentaron mejores resultados que las sintetizadas en estático. En particular, la muestra sintetizada a una velocidad de rotación de 1000 rpm, proporcionó los mejores resultados en la aplicación energética. Ello se debe, a que dicha muestra presentaba una morfología nanotubular ordenada y con las partes superiores de los tubos accesibles a la luz y el electrolito, lo que mejoraba la separación de cargas y el transporte electrónico.

La **temperatura de anodizado** que mejores resultados proporcionó en la aplicación energética, fue 25 °C. Así, las muestras sintetizadas a dicha temperatura, proporcionaron los resultados más elevados durante los ensayos de rotura fotoelectroquímica de la molécula del agua. Dichas muestras presentaban una morfología nanotubular, y un valor de densidad de donantes beneficioso para la correcta separación de cargas y movilidad electrónica. En general, las condiciones hidrodinámicas de flujo mejoraron los resultados obtenidos para todas las temperaturas, siendo la muestra sintetizada a 25 °C y con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, la que proporcionó valores más elevados de densidad de corriente durante todo el barrido de potencial.

El **potencial aplicado** durante el anodizado electroquímico que dio lugar a nanoestructuras con los mejores resultados en la aplicación energética, fue de 50 V. Dicho potencial propició la formación de nanoestructuras tubulares, con valores de densidad de donantes adecuados para una correcta separación de cargas y movilidad electrónica. De esta manera, las muestras anodizadas a 50 V, tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas de flujo, fueron las que mayores valores de densidad de fotocorriente proporcionaron en sus correspondientes registros durante el barrido de potencial, siendo ligeramente superiores los valores de la muestra anodizada a 50 V y con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm.

La **concentración de NH₄F del electrolito** durante el anodizado electroquímico, determinó que para condiciones estáticas de flujo, concentraciones de 0.2 y 0.3 M de NH₄F, proporcionaron los mejores resultados. Sin embargo, al anodizar en condiciones hidrodinámicas de flujo la tendencia cambió, indicando que la muestra que proporcionó valores más elevados de densidad de fotocorriente, fue aquella anodizada con 0.1 M de NH₄F, siendo dichos valores, también superiores a los

obtenidos con las muestras anodizadas en estático y con concentraciones mayores de NH_4F .

El **contenido en H_2O del electrolito** que mejores resultados proporcionó fue del 2 y 3% vol., tanto para las muestras sintetizadas en condiciones estáticas, como en condiciones hidrodinámicas de flujo. Sin embargo, analizando el comportamiento de ambas muestras a diferentes potenciales medidos y en condiciones hidrodinámicas de flujo, se puede apreciar que la muestra anodizada con un 3% vol. de H_2O , presentó densidades de fotocorriente superiores a potenciales menores de 0.5 V (vs. Ag/AgCl). Por lo tanto, debido a que al aplicar potenciales inferiores a 0.5 V (vs. Ag/AgCl) ya se conseguía la rotura fotoelectroquímica del agua, se concluye que las muestras anodizadas con un 3% vol. de H_2O y en condiciones hidrodinámicas de flujo son preferibles para la producción de hidrógeno.

El **tiempo de anodizado** que permitió la formación de nanoestructuras con los mejores resultados, fue diferente según si el anodizado se realizaba en condiciones estáticas o hidrodinámicas de flujo. De este modo, en condiciones estáticas, anodizar durante 30 minutos proporcionó los valores de densidad de corriente más elevados al iluminar las muestras, sin embargo, dichos valores también eran elevados a oscuras, lo que no era beneficioso, pues el incremento global no era tan elevado. No obstante, al anodizar en condiciones hidrodinámicas de flujo, las muestras que mejores resultados proporcionaron fueron las anodizadas durante 10 minutos, siendo su densidad de corriente a oscuras prácticamente nula, lo que indicó que dicha nanoestructura era la más viable para ser empleada como fotocatalizador.

6. Bibliografía

- [1] R. Li, Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions, *Chinese J. Catal.* 38 (2017) 5–12. doi:10.1016/S1872-2067(16)62552-4.
- [2] P. Dias, A. Vilanova, T. Lopes, L. Andrade, A. Mendes, Extremely Stable Bare Hematite Photoanode for Solar Water Splitting, *Nano Energy*. 23 (2016) 70–79. doi:10.1016/j.nanoen.2016.03.008.
- [3] S.K. Mohapatra, S.E. John, S. Banerjee, M. Misra, Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin α -Fe₂O₃ Nanotube Arrays, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3048–3055. doi:10.1021/cm8030208.
- [4] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, F. Mohammadi, Solar water splitting for hydrogen production with Fe₂O₃ nanotubes prepared by anodizing method: effect of anodizing time on performance of Fe₂O₃ nanotube arrays, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 685–692. doi:10.1007/s10854-014-2450-9.
- [5] H. Pan, Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 584–601. doi:10.1016/j.rser.2015.12.117.
- [6] Gurudayal, P.S. Bassi, T. Sritharan, L.H. Wong, Recent progress in iron oxide based photoanodes for solar water splitting, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 51 (2018) 473002. doi:10.1088/1361-6463/aae138.
- [7] R.R. Rangaraju, A. Panday, K.S. Raja, M. Misra, Nanostructured anodic iron oxide film as photoanode for water oxidation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 135303–135312. doi:10.1088/0022-3727/42/13/135303.
- [8] B. Sarma, A.L. Jurovitzki, R.S. Ray, Y.R. Smith, S.K. Mohanty, M. Misra, Electrochemical capacitance of iron oxide nanotube (Fe-NT): effect of annealing atmospheres, *Nanotechnology*. 26 (2015) 265401 (11pp). doi:10.1088/0957-4484/26/26/265401.
- [9] M. Barroso, C.A. Mesa, S.R. Pendlebury, A.J. Cowan, T. Hisatomi, K. Sivula, et al., Dynamics of photogenerated holes in surface modified α -Fe₂O₃ photoanodes for solar water splitting, *PNAS*. 109 (2012) 15640–15645. doi:10.1073/pnas.1118326109.
- [10] R.F.G. Gardner, F. Sweett, D.W. Tanner, The electrical properties of alpha ferric oxide-II.: Ferric oxide of high purity, *J. Phys. Chem. Solids*. 24 (1963) 1183–1186. doi:10.1016/0022-3697(63)90235-X.

- [11] S.M. Ahmed, J. Leduc, S.F. Haller, Photoelectrochemical and impedance characteristics of specular hematite. 1. Photoelectrochemical, parallel conductance, and trap rate studies, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6655–6660. doi:10.1021/j100334a033.
- [12] R.R. Rangaraju, K.S. Raja, A. Panday, M. Misra, An investigation on room temperature synthesis of vertically oriented arrays of iron oxide nanotubes by anodization of iron, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 785–793. doi:10.1016/j.electacta.2009.07.012.
- [13] X. Zhang, C. Wang, J. Chen, W. Zhu, A. Liao, Y. Li, et al., Enhancement of the Field Emission from the TiO₂ Nanotube Arrays by Reducing in a NaBH₄ Solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 20625–20633. doi:10.1021/am503379y.
- [14] Q. Kang, J. Cao, Y. Zhang, L. Liu, H. Xu, J. Ye, Reduced TiO₂ nanotube arrays for photoelectrochemical water splitting, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 5766–5774. doi:10.1039/c3ta10689f.
- [15] N.-L. Wu, S. Wang, C.-Y. Han, D.-S. Wu, L.-R. Shiue, Electrochemical capacitor of magnetite in aqueous electrolytes, *J. Power Sources.* 113 (2003) 173–178. doi:10.1016/S0378-7753(02)00482-2.
- [16] A. Mettenbörger, T. Singh, A.P. Singh, T.T. Järvi, M. Moseler, M. Valldor, et al., Plasma-chemical reduction of iron oxide photoanodes for efficient solar hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 4828–4835. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.080.
- [17] R. Metselaar, P.K. Larsen, Diffusion of oxygen vacancies in yttrium iron garnet investigated by dynamic conductivity measurements, *J. Phys. Chem. Solids.* 37 (1976) 599–605. doi:10.1016/0022-3697(76)90109-8.
- [18] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes, *ChemSusChem.* 4 (2011) 432–449. doi:10.1002/cssc.201000416.
- [19] C.-Y. Lee, L. Wang, Y. Kado, M.S. Killian, P. Schmuki, Anodic nanotubular/porous hematite photoanode for solar water splitting: substantial effect of iron substrate purity, *ChemSusChem.* 7 (2014) 934–940. doi:10.1002/cssc.201300603.
- [20] L.M. Peter, K.G.U. Wijayantha, A.A. Tahir, Kinetics of light-driven oxygen evolution at α -Fe₂O₃ electrodes, *Faraday Discuss.* 155 (2012) 309–322. doi:10.1039/C1FD00079A.
- [21] P. Roy, S.P. Albu, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 949–951. doi:10.1016/j.elecom.2010.04.029.

- [22] P.S. Shinde, A. Annamalai, J.H. Kim, S.H. Choi, J.S. Lee, J.S. Jang, Exploiting the dynamic Sn diffusion from deformation of FTO to boost the photocurrent performance of hematite photoanodes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 141 (2015) 71–79. doi:10.1016/j.solmat.2015.05.020.
- [23] I. Cesar, K. Sivula, A. Kay, R. Zboril, M. Grätzel, Influence of Feature Size, Film Thickness, and Silicon Doping on the Performance of Nanostructured Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 772–782. doi:10.1021/jp809060p.
- [24] S. Shen, J. Zhou, C.-L. Dong, Y. Hu, E.N. Tseng, P. Guo, et al., Surface Engineered Doping of Hematite Nanorod Arrays for Improved Photoelectrochemical Water Splitting, *Sci. Rep.* 4 (2014) 6627–6635. doi:10.1038/srep06627.
- [25] X. Lu, Y. Zeng, M. Yu, T. Zhai, C. Liang, S. Xie, et al., Oxygen-deficient hematite nanorods as high-performance and novel negative electrodes for flexible asymmetric supercapacitors, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3148–3155. doi:10.1002/adma.201305851.
- [26] Y. Ling, G. Wang, D.A. Wheeler, J.Z. Zhang, Y. Li, Sn-Doped Hematite Nanostructures for Photoelectrochemical Water Splitting, *Nano Lett.* 11 (2011) 2119–2125. doi:10.1021/nl200708y.
- [27] D. Wang, X. Zhang, P. Sun, S. Lu, L. Wang, C. Wang, et al., Photoelectrochemical water splitting with rutile TiO₂ nanowires array: Synergistic effect of hydrogen treatment and surface modification with anatase nanoparticles, *Electrochim. Acta.* 130 (2014) 290–295. doi:10.1016/j.electacta.2014.03.024.
- [28] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 307–326. doi:10.1016/j.peccs.2009.11.002.
- [29] B. AlOtaibi, M. Harati, S. Fan, S. Zhao, H.P.T. Nguyen, M.G. Kibria, et al., High efficiency photoelectrochemical water splitting and hydrogen generation using GaN nanowire photoelectrode, *Nanotechnology.* 24 (2013) 175401. doi:10.1088/0957-4484/24/17/175401.
- [30] M. Mishra, D.-M. Chun, α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review, *Appl. Catal. A Gen.* 498 (2015) 126–141. doi:10.1016/j.apcata.2015.03.023.
- [31] Y. Meng Wong, T. Yeong Wu, J. Ching Juan, A review of sustainable hydrogen production using seed sludge via dark fermentation, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 34 (2014) 471–482. doi:10.1016/j.rser.2014.03.008.

- [32] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, McGRAW-HIL, 2001. doi:10.1036/0070116822.
- [33] H.-J. Ahn, M.-J. Kwak, J.-S. Lee, K.-Y. Yoon, J.-H. Jang, Nanoporous hematite structures to overcome short diffusion lengths in water splitting, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 19999–20003. doi:10.1039/c4ta04890c.
- [34] P. Peerakiatkhajohn, J.-H. Yun, H. Chen, M. Lyu, T. Butburee, L. Wang, Stable Hematite Nanosheet Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting, *Adv. Mater.* 28 (2016) 6405–6410. doi:10.1002/adma.201601525.
- [35] J. Liu, Y.Y. Cai, Z.F. Tian, G.S. Ruan, Y.X. Ye, C.H. Liang, et al., Highly oriented Ge-doped hematite nanosheet arrays for photoelectrochemical water oxidation, *Nano Energy.* 9 (2014) 282–290. doi:10.1016/j.nanoen.2014.08.005.
- [36] G. Rahman, O.-S. Joo, Photoelectrochemical water splitting at nanostructured α -Fe₂O₃ electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 13989–13997. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.07.037.

Capítulo V

Conclusiones finales /

Final conclusions

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES FINALES / FINAL CONCLUSIONS

1. Conclusiones finales

- El análisis del **proceso de calentamiento**, necesario para la fabricación de los fotocatalizadores tras el anodizado electroquímico, permitió establecer las condiciones más adecuadas de calentamiento:
 - **Temperatura** → 500 °C
 - **Velocidad de calentamiento** → 15 °C·min⁻¹
 - **Atmósfera** → Argón (no oxidante)
- Dichas condiciones de síntesis y calentamiento, dieron lugar a **nanoestructuras cristalinas** formadas principalmente por **hematita** con pequeñas cantidades de **magnetita**. Las nanoestructuras presentaban una **morfología de bicapa**, *nanoesférica* en la parte superior y *nanotubular* en la parte inferior, lo que mejoró notablemente el comportamiento fotoelectroquímico de las mismas.
- El estudio de los diferentes parámetros de **anodizado electroquímico** del hierro, determinó que las condiciones más adecuadas fueron las siguientes:
 - **Condiciones hidrodinámicas de flujo** durante el anodizado → 1000 rpm
 - **Temperatura** de anodizado → 25 °C
 - **Diferencia de potencial** aplicada → 50 V (vs. Ag/AgCl)
 - Concentración de **NH₄F** en el electrolito → 0.1 M
 - Contenido en **H₂O** en el electrolito → 3% vol.
 - **Tiempo** de anodizado → 10 minutos

- Dichas condiciones proporcionaron nanoestructuras ordenadas de elevada área superficial, con valores de **densidad de donantes** del orden de 10^{19} cm^{-3} y valores de **impedancia** bajos, lo que indicó su adecuada conductividad y poca resistencia al paso de corriente eléctrica.
- En resumen, tras el estudio de las diferentes condiciones del proceso de fabricación de nanoestructuras de óxido de hierro, y su posterior **aplicación energética**, se puede afirmar que las nanoestructuras obtenidas eran **viabiles** para la **producción de hidrógeno** por *vía fotoelectroquímica*. Se obtuvieron valores de densidad de fotocorriente del orden de $0.26 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0.5 V (vs. Ag/AgCl), lo que supondría una **producción teórica de H_2 de $12 \text{ mL}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (29 L diarios por m^2 de nanoestructura)**.

2. Final conclusions

- The analysis of the **annealing treatment** required for the fabrication of the photocatalysts after the electrochemical anodisation, allow establishing the most adequate heating conditions:
 - **Temperature** → 500 °C
 - **Heating rate** → 15 °C·min⁻¹
 - **Atmosphere** → Argon (non-oxidizing)
- These heating conditions provided **crystalline nanostructures**, composed mainly by **hematite** with small amounts of **magnetite**. The nanostructures presented a **bilayered morphology**, *nanospherical* in the upper layer and *nanotubular* in the underneath one, which considerably improved their photoelectrochemical behaviour.
- The study of the different parameters of the **electrochemical anodisation** of iron, determined that the most suitable conditions were the following:
 - **Hydrodynamic conditions** during anodisation → 1000 rpm
 - Anodisation **temperature** → 25 °C
 - **Potential difference** → 50 V (vs. Ag/AgCl)
 - **NH₄F** concentration in the electrolyte → 0.1 M
 - **H₂O** content in the electrolyte → 3% vol.
 - Anodisation **time** → 10 minutes

- These conditions provided ordered nanostructures with high surface area. The nanostructures presented **donor density** values of the order of 10^{19} cm^{-3} and low **impedance** values, which indicated their suitable conductivity and low resistance to the electric current.
- In summary, after the study of the different conditions for the fabrication of iron oxide nanostructures and their later **energy application**, it can be stated that the obtained nanostructures were **viable** for the **hydrogen production via photoelectrochemistry**. Photocurrent density values of the order of $0.26 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 0.5 V (vs. Ag/AgCl) were obtained, which means a theoretical **H₂ production of 12 mL·dm⁻²·h⁻¹ (29 L per day and per m² of nanostructure)**.

